

N° d'ordre : 3574

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIERE  
DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT  
U.F.R. de chimie**

**THESE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

Soutenue publiquement le 13 décembre 2004 par

**Emilie BEKAERT**

---

**Gestion des chlorures de métaux lourds:  
Stabilisation d'un phosphate d'étain dans un  
vitrifiat silicaté**

---

Devant la commission d'examen formée de:

**G. LIBOUREL**

Professeur

Président et Rapporteur

**J.J. VIDEAU**

Directeur de Recherche

Rapporteur

**A. KUNEGEL**

Ingenieur de recherche

Examineur

**G. PALAVIT**

Professeur

Examineur

**L. MONTAGNE**

Professeur

Examineur

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille) en collaboration avec Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME)

Je tiens à remercier tout particulièrement A. KUNEGEL, Ingénieur ADEME pour la confiance qu'il m'a accordée, son encadrement, son esprit constructif et son soutien moral. Je le remercie également de m'avoir aidée à obtenir de précieux renseignements au sein de l'ADEME et les industriels

Je remercie G. PALAVIT, professeur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL), de m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je le remercie pour la connaissance scientifique dont il m'a fait bénéficier sur la chimie en général et le verre en particulier.

Je tiens à remercier, également, L. Montagne, professeur à l'USTL, pour m'avoir initiée au secret des verres, et pour son aide technique, scientifique, sa disponibilité.

Je remercie l'impassible et l'indécoiffable L. DELEVOYE (CR CNRS) pour sa participation dans l'encadrement de cette thèse, et pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ces travaux.

Je suis fortement honorée que M. G. LIBOUREL (professeur à l'Université de Nancy) et J.J. VIDEAU (Directeur de recherche à ICMCB) aient accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je les en remercie vivement. Je suis particulièrement reconnaissante pour leurs remarques, qui ont ajouté la rigueur nécessaire aux travaux menés sur la stabilisation des déchets.

Je remercie A. WATTIAUX, de ICMCB pour les acquisitions et interprétations des spectres Mössbauer.

Je tiens enfin à remercier tout le personnel du laboratoire pour son accueil et son aide qu'il m'a donné au cours de ces années. Une pensée particulière à Mme Nicole Coqueman et Bertrand Revel pour leurs aides précieuses. Je remercie également mon « sorte d'oncle », J.-P.

Amoureux pour ses connaissances scientifiques et personnelles, qui ont permis des déjeunés animés. Et enfin un ... (aucun mots ne peuvent convenir) tout particulier à mes collègues G.Tricot (dont les colères m'ont fait comprendre le mot neutralité), E.Antoni-Jaspart (qui connaît les conventions collectives et les lois par cœur) et enfin Mlle A. Flambard (dont le Hein !! et les expériences novatrices sont devenues des légendes).

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Contexte industriel et bibliographique</b>	<b>9</b>
I.1 Contexte industriel	10
I.1.1 Traitement des ordures ménagères	11
I.1.2 Incinération des OM	17
I.1.3. Les différentes méthodes de traitement des REFIOM	36
I.2. Problématique des métaux lourds	46
I.2.1. Caractéristiques des métaux lourds	46
I.2.2. Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme.	51
I.2.3. Les métaux lourds dans les déchets	55
I.2.4 Le traitement des métaux lourds dans les déchets	57
I.3. Utilisation des phosphates dans le traitement des déchets	64
I.3.1 Les phosphates dans le traitement des eaux résiduaires polluées par les métaux lourds	65
I.3.2 Les phosphates dans le traitement des sols pollués	67
I.3.3 Les phosphates dans le traitement des boues	68
I.3.4 Les phosphates dans le traitement des résidus solides	68
I.3.5 Conversion des chlorures de métaux lourds en verre de phosphate	74
<b>Chapitre II : La conversion des chlorures d'étain.</b>	<b>89</b>
II.1. Conversion des chlorures d'étain en phosphates de d'étain	89
II.1.1 Etude du procédé de conversion dans le système $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	87
II.1.2 Influence de NaCl et KCl sur le procédé de conversion de $\text{SnCl}_2$ en verres de phosphates.	94
II.2. Influence de la présence de $\text{SiO}_2$ et CaO sur la conversion de $\text{SnCl}_2$ en phosphate	96
II.3 Cendre volante industrielle	102
II.4 Conclusion	104
<b>Chapitre III : Stabilisation des produits de conversion dans un verre de phosphate.</b>	<b>109</b>
III.1 L'étain dans les verres de silicate	109
III.1.1 Etain dans les verres de phosphate	110
III.2 Stabilisation en verres de phosphate d'étain	111
III.2.1 Préparation des verres : bilans et caractérisation du redox	105

III.2.2 Etude structurale	121
III.2.3 Discussion	157
<b>Chapitre IV : Stabilisation des produits de conversion par réinsertion dans un verre de silicate</b>	<b>167</b>
IV.1 L'étain dans les verres de silicates	168
IV.1.1 L'étain dans le verre Float	168
IV.1.2 L'Etain dans les verres SnO-SiO <sub>2</sub>	169
IV.1.3 L'étain dans les autres verres silicatés	169
IV .2 Phosphate dans les silicates	170
IV.2.1 Influence des phosphates sur la structure et les propriétés des verres de silicates	171
IV.3 Stabilisation dans un verre de silicate	176
IV.3.1. Insertion de phosphate d'étain dans un vitrifiat industriel	176
IV.3.2 Choix des systèmes de verres " simplifiés "	178
IV.3.3. Insertion des phosphates d'étain dans le verre 70 SiO <sub>2</sub> -30Na <sub>2</sub> O	181
IV.3.4. Insertion des phosphates d'étain dans le verre simplifié SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O/CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	193
<b>Conclusion</b>	<b>203</b>



## Introduction

# **INTRODUCTION**

L'incinération des ordures ménagères a connu un grand développement ces dernières années, notamment suite à la loi du 13 juillet 1992 qui prévoyait que les centres d'enfouissement technique n'accepteraient plus que des déchets ultimes à partir de juillet 2002. En parallèle, des procédés de traitement des fumées ont été aménagés de façon à limiter les rejets des incinérateurs dans l'atmosphère. Ceux-ci amènent toutefois d'autres sous-produits comme les cendres volantes ou REFIOM (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères) [1]. Une composition typique de REFIOM est présentée dans le tableau 1. Elle fait apparaître des métaux lourds s'y trouvant sous forme lixiviable, ce qui devrait à terme interdire leur stockage en centre d'enfouissement technique, puisque la présence de métaux lourds est néfaste à l'environnement. Pour remédier à ce problème, il a été proposé d'inertiser ces REFIOM par différents procédés, dont la vitrification. Une composition de vitrifiat est présentée également dans le tableau 1. Comme il s'agit d'un procédé thermique, la production de verre s'accompagne de la perte d'une partie des éléments volatils (en particulier les métaux lourds), qui sont à nouveau piégés lors du traitement des fumées et constituent alors les cendres volantes secondaires [2]. Ces cendres volantes secondaires sont constituées essentiellement de chlorure et sulfate de métaux lourds dispersés au sein d'une matrice principalement formée de sels alcalins, une composition typique de cendre volante secondaire est présentée dans le tableau 1. On peut constater que les métaux lourds sont effectivement toujours présents dans ces cendres volantes secondaires. Un prétraitement, que nous nommerons conversion, s'impose alors au préalable d'une vitrification en vue de la stabilisation de ces cendres volantes secondaires. Le but de cette conversion est donc de transformer les sels de métaux

lourds (principalement des chlorures) en une forme non volatile aux températures de traitement envisagées pour la vitrification.

**Tableau 1: Composition élémentaire massique d'un REFIOM avant et après un traitement thermique à 1450°C, suivi d'une trempe à l'air des gaz (d'après Cerdan, 1995)**

élément	REFIOM entrant(%)	Vitrifiat(%)	Cendres secondaires (%)
Al	7,58	8	0,3
Cd	0,04	0,007	0,2
Cu	0,14	0,05	0,4
Fe	1,07	1,5	0,03
Mn	0,05	0,07	0,01
Ni	0,07	0,06	0,01
Pb	1,16	0,25	3,5
Sn	0,22	0,24	0,3
Zn	2,63	2,8	2,8
Na	4,1	1,7	17
K	4,86	1,5	15
Ca	10,62	15	0,45
Mg	2,21	2,5	0,01
Sn	4,04	0,05	24
Cl	10,85	0,05	33

Une première étude effectuée au laboratoire (S. DONZE, thèse 1999) a montré qu'il est possible de convertir et stabiliser par les phosphates les chlorures de plomb et cadmium contenus dans les cendres volantes secondaires [3]. La démarche consiste à effectuer, dans un premier temps une conversion thermique des chlorures en phosphates, puis à stabiliser les produits de conversion dans une matrice vitreuse phosphate. Le choix des phosphates se justifiait par le fait qu'ils étaient déjà impliqués dans la stabilisation de déchets, en particulier nucléaires [4]. De plus, les phosphates sont largement utilisés dans l'industrie chimique et sont donc facilement approvisionnables à coût raisonnable. Le procédé de conversion et stabilisation des chlorures de métaux lourds par des phosphates est aussi intéressant car les réactions se font intégralement en phase solide et ne génèrent que des résidus solides, contrairement à d'autres procédés qui utilisent des voies humides et génèrent des grandes quantités de saumures.

A la suite du travail de S. DONZE, il est apparu qu'un certain nombre de paramètres n'étaient pas encore maîtrisés :

1) la conversion des chlorures de métaux lourds est complète pour  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{CdCl}_2$ , mais son efficacité pour des sels plus volatils restait à démontrer.

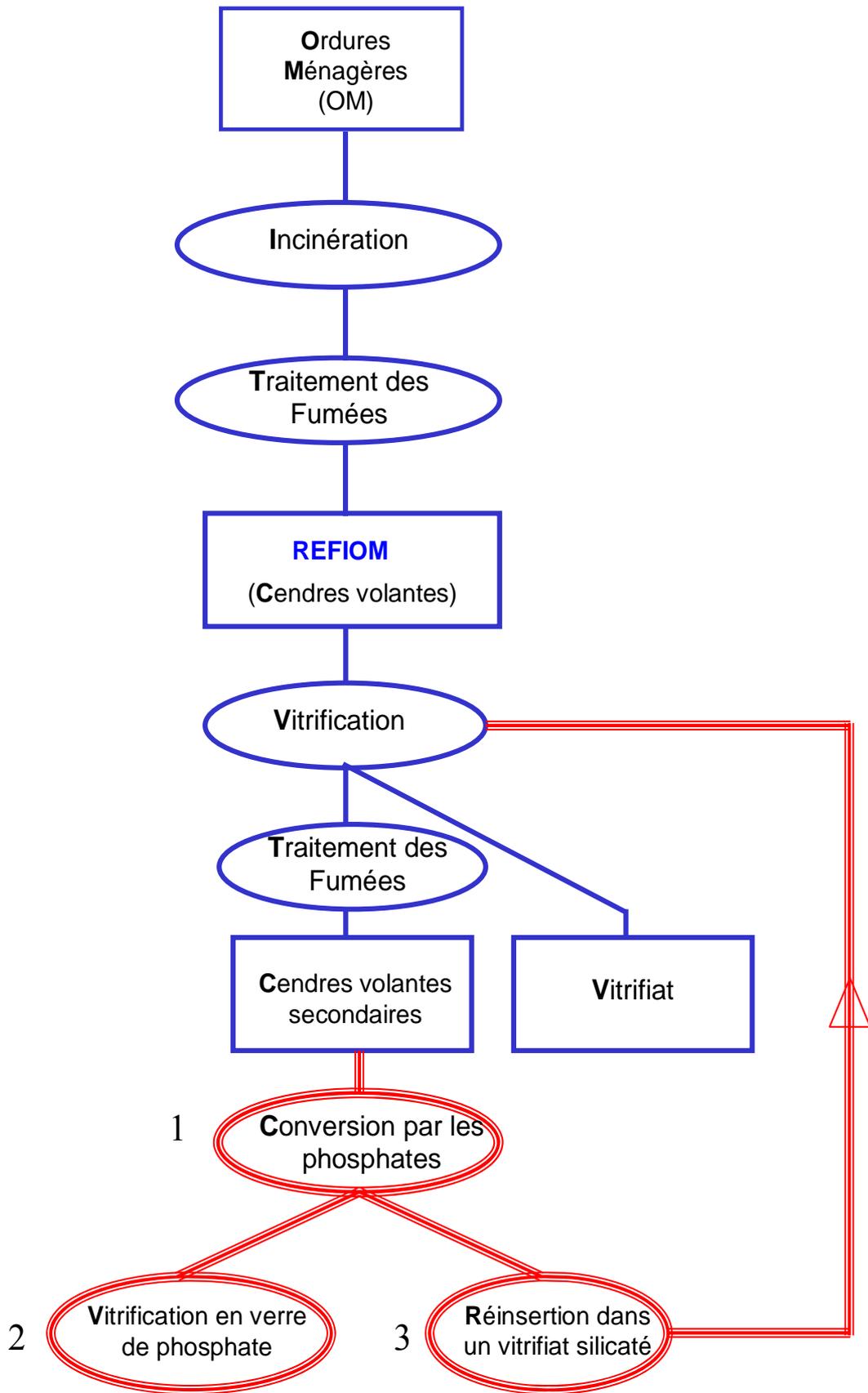
2) un aspect important de la vitrification n'avait pas été abordé : Influence de l'atmosphère oxydante et réductrice et donc la notion de redox des éléments multivalents présents dans les cendres. Il est connu en effet que l'état de valence des métaux influence fortement les propriétés des verres, comme la viscosité ou la durabilité [5].

3) Enfin, il serait important de tester la possibilité de réinsérer les produits de conversion (les phosphates de métaux lourds) dans un procédé de vitrification industriel (verre de silicate), ce qui offrirait l'avantage d'utiliser un procédé industriel déjà implanté au lieu de devoir en développer un nouveau (vitrification en verre de phosphate).

Notre travail, présenté dans ce mémoire, s'est articulé autour de ces trois problématiques. Il s'inscrit donc dans la continuité d'un ensemble d'opérations visant à stabiliser les REFIOM, et en particulier les cendres volantes secondaires, il est schématisé sur la figure 1.

Les compositions des cendres volantes secondaires sont très complexes et très variables selon leur origine. Pour mieux cerner l'influence des paramètres étudiés, nous avons choisi de simuler le comportement des métaux lourds par des systèmes modèles.

Nous avons sélectionné l'étain pour nos modèles parce qu'il répond aux critères énoncés ci-dessus.  $\text{SnCl}_2$  est en effet un chlorure plus volatil ( $T_{\text{vap}} = 650^\circ\text{C}$ ) que les chlorures de plomb et de cadmium ( $T_{\text{vap}} = 950^\circ\text{C}$ ). De plus, l'étain offre l'avantage de posséder plusieurs degrés d'oxydation, ce qui nous permettra de caractériser les effets liés au redox dans le procédé. Plus généralement, l'étain est un métal lourd présent lors du traitement des déchets, mais en raison de sa faible toxicité peu d'études lui ont été consacrées. Il est donc intéressant de caractériser son comportement lors des traitements thermiques de conversion et stabilisation.



**Figure 1: Séquence du traitement des ordures ménagères conduisant aux cendres volantes secondaires, et schématisation des 3 axes de notre travail.**

Nous présenterons ce mémoire en 4 parties :

La première expose **le contexte industriel et technique** de l'étude. Après une description générale des méthodes de traitement des déchets, nous présenterons l'origine et le traitement des cendres volantes, les aspects liés aux métaux lourds lors des traitements et l'état de la bibliographie sur l'utilisation des phosphates dans le traitement des déchets.

Dans une deuxième partie, nous présenterons les résultats de l'étude de **la conversion** des chlorures d'étain en phosphates (point 1 de la figure 1). Des bilans de matière ont été effectués, et nous avons mesuré l'évolution du redox de l'étain au cours du traitement. Nous avons abordé aussi le problème de la dilution des métaux lourds dans les cendres volantes secondaires, par simulation avec des charges de réactivité différente (silice puis silice et chaux). Enfin, la conversion a été testée sur des cendres secondaires réelles.

La troisième partie est consacrée à l'étude de **la stabilisation des produits de conversion en verre de phosphate d'étain** (point 2 de la figure 1). Les spectroscopies de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) et Mössbauer ont été utilisées pour caractériser l'influence des paramètres expérimentaux sur le redox et la structure des matrices phosphates générées par vitrification. Deux systèmes ont été étudiés : le système  $\text{SnO-SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  qui représente la vitrification du phosphate d'étain issu de la conversion, et le système  $\text{Na}_2\text{O-SnO-SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  pour lequel  $\text{Na}_2\text{O}$  représente les alcalins qui constituent une part majeure de la composition des cendres volantes secondaires.

La dernière partie est consacrée à évaluer la faisabilité de **stabilisation des produits de conversion (phosphate d'étain) par réinsertion dans un procédé de vitrification en verre silicaté** (point 3 de la figure 1). Nous avons effectué des bilans de matière pour vérifier si le phosphate d'étain pouvait être inclus dans les matières premières du procédé industriel qui fonctionne à  $1350^\circ\text{C}$ . Nous avons mesuré le Redox de l'étain

dans le vitrifiat silicaté. Des essais d'insertion dans un vitrifiat fourni par la société Europlasma seront présentés. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la manière dont les produits de conversion phosphatés peuvent être intégrés au réseau vitreux silicate en utilisant la spectroscopie RMN.

---

[1] BERTOLINI G., Déchet mode d'emploi, *Ed. Economica* (1996).

[2] ADEME., Les techniques de stabilisation des déchets industriels spéciaux, *Ed ADEME* (1996).

[3] DONZE S., Procédé de conversion des chlorures de métaux lourds en verres de phosphate, *Thèse Univ. de Compiègne* (1999).

[4] HAGUENAUER B., NION S., SCHREINER D., ALBOUY M., DELETIE P., DAMIEN A., and GUTIERREZ G., Actes du congrès international sur les procédés de Solidification et de Stabilisation des déchets du 28 Novembre -1<sup>er</sup> Décembre, *Ed J.M. Cases and F. Thomas*, (1995) p. 223.

[5] MORENA R., *J. Non-Cryst. Solids*, **263–264**, (2000) p. 382.

Les devises Shadok



JE POMPE  
DONC JE SUIS.

**Chapitre I :**  
**Contexte industriel**  
**et**  
**bibliographique**

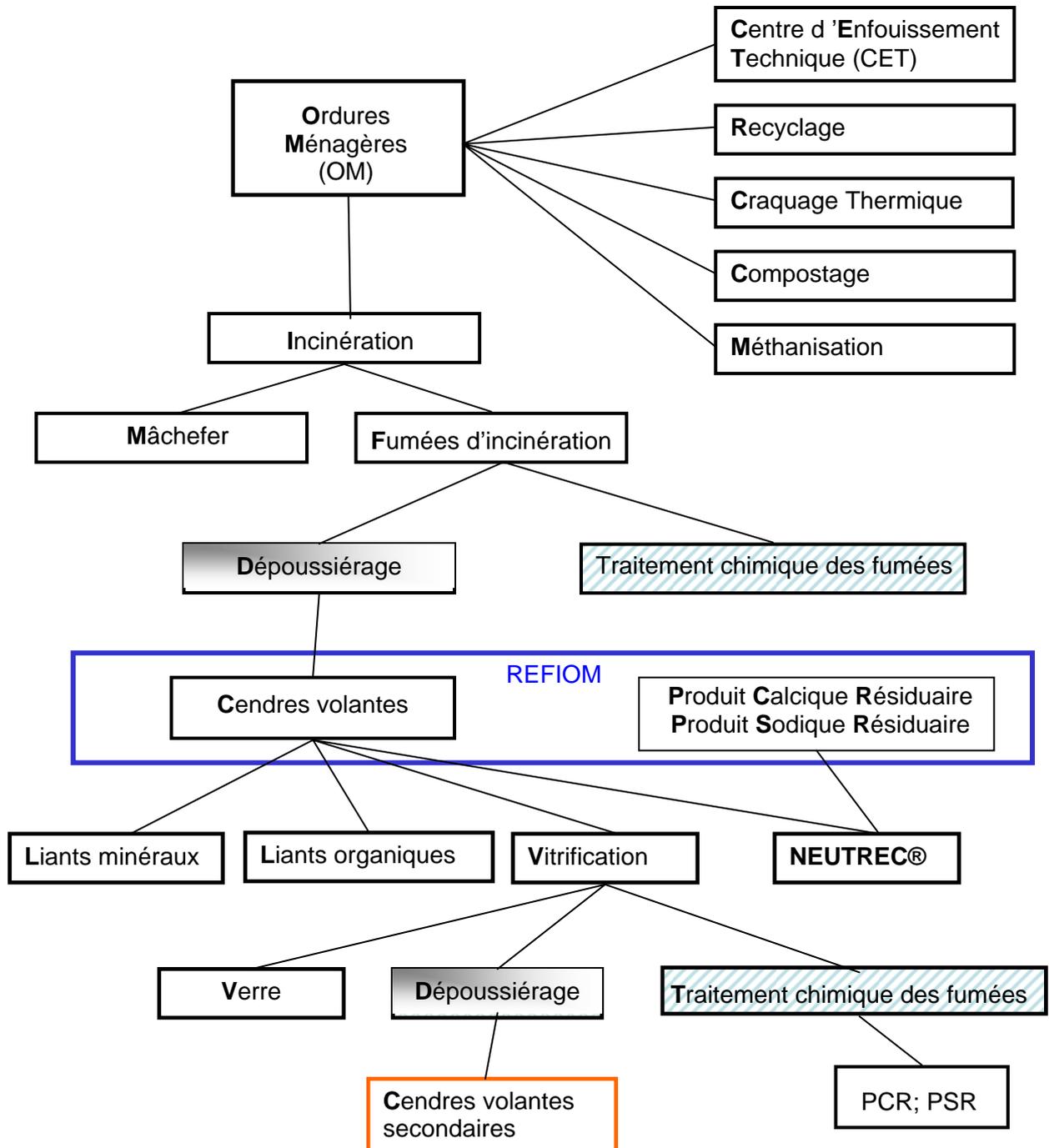
<b>Chapitre 1 : Contexte industriel et bibliographique</b>	<b>9</b>
<b>I.1 Contexte industriel</b>	<b>10</b>
I.1.1 Traitement des ordures ménagères	11
1.1.1 Les centres d'enfouissements techniques	13
1.1.2 L'incinération	14
1.1.3 Le recyclage	14
1.1.4 Le craquage thermique	15
1.1.5 Le compostage	15
1.1.6 La méthanisation	16
I.1.2 Incinération des OM	17
1.2.1. Mâchefer	19
a) Le traitement des mâchefers	20
b) La valorisation des mâchefers	21
1.2.2 Fumées d'incinération et traitements	22
a) Les systèmes de dépoussiérages	26
b) Traitements des fumées d'incinération	28
1) Neutralisation par voie humide	28
2) Traitement des fumées par voie semi-humide	29
3) Neutralisation par voie combinée	30
4) Traitements des fumées à sec	30
5) La neutralisation par condensation	35
6) Traitement complémentaire	36
I.1.3. Les différentes méthodes de traitement des REFIOM	36
1.3.1 Liants minéraux	37
1.3.2. Liants organiques	38
1.3.3 NEUTREC® Saumure	38
1.3.4 Traitements chimiques et traitements combinés	39
1.3.5. Vitrification	40
a) Vitrification par arc électrique :	41
b) Vitrification par torche à plasma :	43
c) Stabilité des vitrifiats	44
d) Stockage et utilisation des vitrifiats	45
e) Cendres volantes secondaires	45
<b>I.2. Problématique des métaux lourds</b>	<b>46</b>
I.2.1. Caractéristiques des métaux lourds	46
I.2.2. Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme.	51
2.2.1 Effet sur l'environnement	51
2.2.1 Effet sur l'homme	53
I.2.3. Les métaux lourds dans les déchets	55
2.3.1 Les déchets industriels	55
2.3.2 Les déchets ménagers	56
I.2.4 Le traitement des métaux lourds dans les déchets	57
2.4.1. Le recyclage des métaux lourds	57
2.4.2 Les métaux lourds lors de l'incinération	60
<b>I.3. Utilisation des phosphates dans le traitement des déchets</b>	<b>63</b>
I.3.1 Les phosphates dans le traitement des eaux résiduaires polluées par les métaux lourds	65
I.3.2 Les phosphates dans le traitement des sols pollués	67
I.3.3 Les phosphates dans le traitement des boues	67
I.3.4 Les phosphates dans le traitement des résidus solides	68

3.4.1 Les résidus miniers	68
3.4.2 Les résidus radioactifs	68
3.4.3 Les résidus industriels	70
3.4.4 Les résidus d'incinérations	71
I.3.5 Conversion des chlorures de métaux lourds en verre de phosphate	74

# **Chapitre I : Contexte industriel et bibliographique**

Dans ce chapitre nous exposerons de façon générale le cadre de l'étude réalisée. Tout d'abord, nous présenterons le contexte industriel du traitement des ordures ménagères qui amène à l'obtention de cendres volantes secondaires riches en sels de métaux lourds et sels alcalins. Puis nous aborderons la problématique des métaux lourds dans le traitement de fumées et ensuite lors de la vitrification. Enfin, nous développerons le traitement des déchets par les phosphates et plus précisément le traitement des métaux lourds présents dans les déchets par les phosphates

## I.1 Contexte industriel



**Figure 2 : Schéma de la filière du traitement des OM**

Le schéma de la Figure 1 représente l'ensemble de la filière de traitement des ordures ménagères qui sera décrite dans ce chapitre.

### ***1.1.1 Traitement des ordures ménagères***

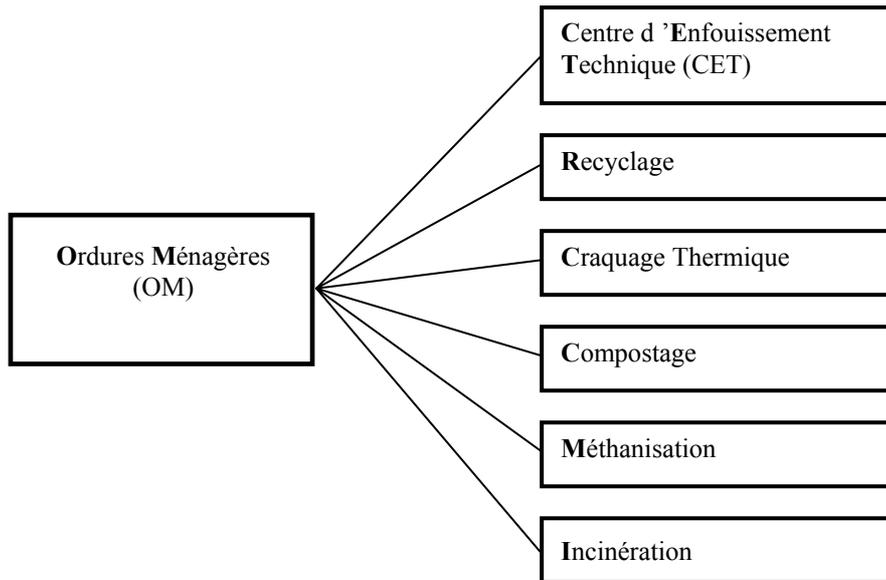
Les ordures ménagères (OM) sont constituées de déchets ménagers et de déchets assimilés aux déchets ménagers. En 2000, en France, la production des OM était de 26 Mt par an, ce qui représente environ 1,2 kilos par jour et par habitant [1].

Les OM sont caractérisées par une grande hétérogénéité de tailles et de compositions. Une connaissance de la composition des OM est capitale pour déterminer les modes de tris et de traitements qui seront les mieux adaptés. Les OM sont composées pour plus de la moitié de déchets putrescibles et de cartons, tout le reste étant constitué principalement de verres, plastiques, métaux et textiles (Tableau 1) [1].

**Tableau 1: Composition des ordures ménagères (évaluation en % du poids humide)**

<b>Déchets putrescibles</b>	29
<b>Papiers / cartons</b>	25
<b>Verre</b>	13
<b>Plastiques</b>	11
<b>Métaux</b>	4
<b>Autres</b> (Textiles, combustibles et incombustibles divers, matériaux complexes, déchets dangereux des ménages)	18

Le pouvoir calorifique des OM est en moyenne de 7820 kJ.kg<sup>-1</sup>. Du point de vue énergétique, une tonne d'OM équivaut environ à 150 litres de fioul. Par ailleurs, l'humidité des OM est comprise entre 25 et 45 % [1]. Tous ces paramètres, ainsi que d'autres critères comme la consistance, la masse volumique et la compressibilité, sont importants pour le choix de la filière de traitement des OM [2].



**Figure 2: schéma de la filière du traitement des OM**

Il existe différentes possibilités d'élimination des OM (Figure 2). La méthode la plus ancienne est la mise en décharge. Pour réduire le volume des déchets, l'incinération a été mise en place. Depuis peu de temps, de nouvelles techniques sont apparues utilisant certaines propriétés des déchets pour les valoriser. Il s'agit notamment d'utiliser leurs pouvoirs calorifiques, leurs valeurs économiques en tant que matériaux secondaires ou leurs capacités à fermenter.

Cependant, la plupart de ces nouveaux procédés nécessitent un tri assez poussé des déchets en fonction de la filière d'utilisation envisagée. Par ailleurs, il est possible de combiner plusieurs de ces traitements [3]. La mise en décharge des O. M. est une solution de moins en moins acceptable tant écologiquement qu'économiquement. Le recyclage offre une alternative séduisante mais tout ne peut pas être recyclé. Ainsi, l'incinération s'intègre à la gestion totale des déchets en traitant la partie non recyclable [4].

La valorisation des matières organiques permettrait dans de nombreux cas de satisfaire à la circulaire ministérielle "Voynet" du 28 avril 1998 [3]. L'objectif de la circulaire est que la moitié de la production des OM soit récupérée pour être réutilisée, recyclée, pour subir un

traitement biologique ou l'épandage agricole [5]. Mais en 2000, la valorisation des matières organiques ne concernait encore que 7 % du traitement des OM. [6].

Deux types de valorisation sont utilisés à ce jour [5,7] :

- la valorisation de matières par recyclage ou compostage ;
- la valorisation énergétique par incinération avec récupération d'énergie, après méthanisation ou thermolyse.

### **I.1.1.1 Les centres d'enfouissements techniques**

Les centres d'enfouissement technique ou CET (décharges modernes), représentent encore la méthode principale d'élimination des déchets. Elle représente environ 50 % des ordures traitées [6] mais elle tend à diminuer avec la législation. En effet, la loi du 13 juillet 1992 [8] indique que les CET n'accepteront, à partir de juillet 2002 que des déchets ultimes (déchets qui ne sont pas valorisables dans les conditions économiques et techniques du moment).

Les CET ont des critères de contrôle pour l'acceptation des déchets, pour le rejet des gaz ainsi que pour les lixiviats (eau de pluie qui percole à travers les déchets) [9]. Ainsi, la pollution potentielle sur l'environnement aux alentours, en particulier sur les eaux souterraines, les eaux de surface et l'air, est surveillée.

Certains types de déchets ont des caractéristiques qui ne sont pas favorables à la mise en CET C'est par exemple le cas des déchets pulvérulents et des déchets qui libèrent trop de polluants lors des essais de lixiviations. Ils doivent alors subir un prétraitement. Les déchets dangereux peuvent aussi être stabilisés sous la forme d'un résidu généralement monolithique et non dispersable satisfaisant aux critères d'admission en CET.

En France, il existe trois types de CET [4, 7]:

- les CET de classe 1 pour les déchets dangereux (déchets industriels spéciaux) nécessitant souvent un prétraitement ;

-- les CET de classe 2 pour les déchets non dangereux (ordures ménagères et déchets industriels banals) ;

-- les CET de classe 3 pour les déchets inertes (gravats, déchets minéraux issus des activités extractives...).

### **I.1.1.2 L'incinération**

L'incinération est une combustion à l'air sans limitation de l'oxygène disponible. Les déchets brûlent sans combustible complémentaire à condition qu'ils contiennent assez de matière combustible et peu d'humidité. L'incinération est le traitement destructif des déchets qui conduit à la plus forte réduction de volume résiduel et à une éventuelle récupération d'énergie des OM [10]. En 2002, pour traiter près de 35 % des OM [1], il existe en France 214 usines d'incinération d'ordures ménagères dont 101 avec une valorisation énergétique [11]. Plus de détails seront présentés dans le chapitre 1.2.

### **I.1.1.3 Le recyclage**

Il est possible de distinguer deux types de recyclage [10] :

-- le recyclage "haute valeur" : c'est le recyclage interne à une filière qui consiste à réutiliser la matière première récupérée pour un usage similaire ;

-- le recyclage "basse valeur" : c'est le recyclage externe à une filière qui reprend la matière collectée en vue d'un usage différent du premier.

Certains matériaux ont une filière économique bien établie comme les métaux, les fibres cellulosiques, les verres, les plastiques, les huiles. Les matériaux les plus couramment recyclés sont le papier, le carton et le verre. En 1998, le recyclage des matériaux issus de collecte sélective représente 8 % du traitement des OM [1].

Le recyclage et/ou la valorisation se présentent comme la meilleure solution pour le traitement des OM. Cependant, deux obstacles économiques majeurs s'opposent à l'équilibre

financier découlant de la logique habituelle de l'offre et de la demande : la baisse du prix d'approvisionnement des matières premières et l'appauvrissement des gisements de déchets récupérables les plus riches et les plus accessibles [12].

Le recyclage permet d'éviter des solutions classiques que sont les décharges et le remplissage des carrières. Ainsi l'industrie routière permet le recyclage de certains sous-produits industriels (laitier de hauts-fourneaux, déchets des centrales thermiques, schistes houillers, mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, sable de fonderie, plastiques, pneumatiques...) [7,13]

#### **I.1.1.4 Le craquage thermique**

Ce type de technique n'est valable que pour des déchets organiques comme la majorité des ordures ménagères, les boues d'épuration, les déchets de l'industrie agroalimentaire... Ces déchets subissent des traitements à chaud autre que l'incinération. Il s'agit de la pyrolyse, de la carbonisation, de l'hydrocraquage ou "explosion à vapeur" par exemple. Les produits obtenus peuvent être exploités comme les gaz de synthèse, des hydrocarbures ou des glucoses [10].

La pyrolyse des OM est un procédé de destruction thermique sous atmosphère inerte ou avec des teneurs faibles en air à relativement basse température et à pression atmosphérique. Cette technique offre des avantages sur l'incinération : quantité plus faible de gaz polluants formés, formation limitée de composés organochlorés, récupération d'hydrocarbures condensés et gazeux, valorisation possible d'un coke stockable ou d'un "éco-matériaux" combustible. Le prix de revient de la thermolyse à la tonne de déchets traités serait similaire à celui de l'incinération mais les coûts de traitement des sous-produits pourraient l'accroître [10].

#### **I.1.1.5 Le compostage**

Le compostage est une technique de valorisation des déchets uniquement organiques [4]. C'est un procédé de biodégradation de la fraction organique pouvant permettre de valoriser de 50

à 70 % des déchets traités. Les procédés de compostage comportent tous une extraction par broyage-criblage, une fermentation aérobie thermogène, une maturation et un affinage. Cependant, il se distingue entre eux par la qualité du tri. Le compost ainsi produit peut-être utilisé ensuite en agronomie [10]. Ce type de traitement n'est de bonne qualité que s'il y a eu un tri sélectif au préalable. Ainsi, la présence de résidus inorganiques gênants dans le compost ou générant une quantité importante de refus doit être évitée.

#### **I.1.1.6 La méthanisation**

La méthanisation n'est réalisable que pour des déchets organiques. Elle est basée sur un phénomène naturel de dégradation anaérobie de la biomasse. Elle représente à la fois une technologie de dépollution et une voie de conversion énergétique par l'utilisation du méthane généré. Elle trouve également des applications dans l'agronomie par l'épandage du "digestat" résiduel. Cette technique permet de traiter des déchets humides voir liquides, ce qui lui donne un avantage sur le compostage qui se fait très mal dans ces conditions [4, 10].

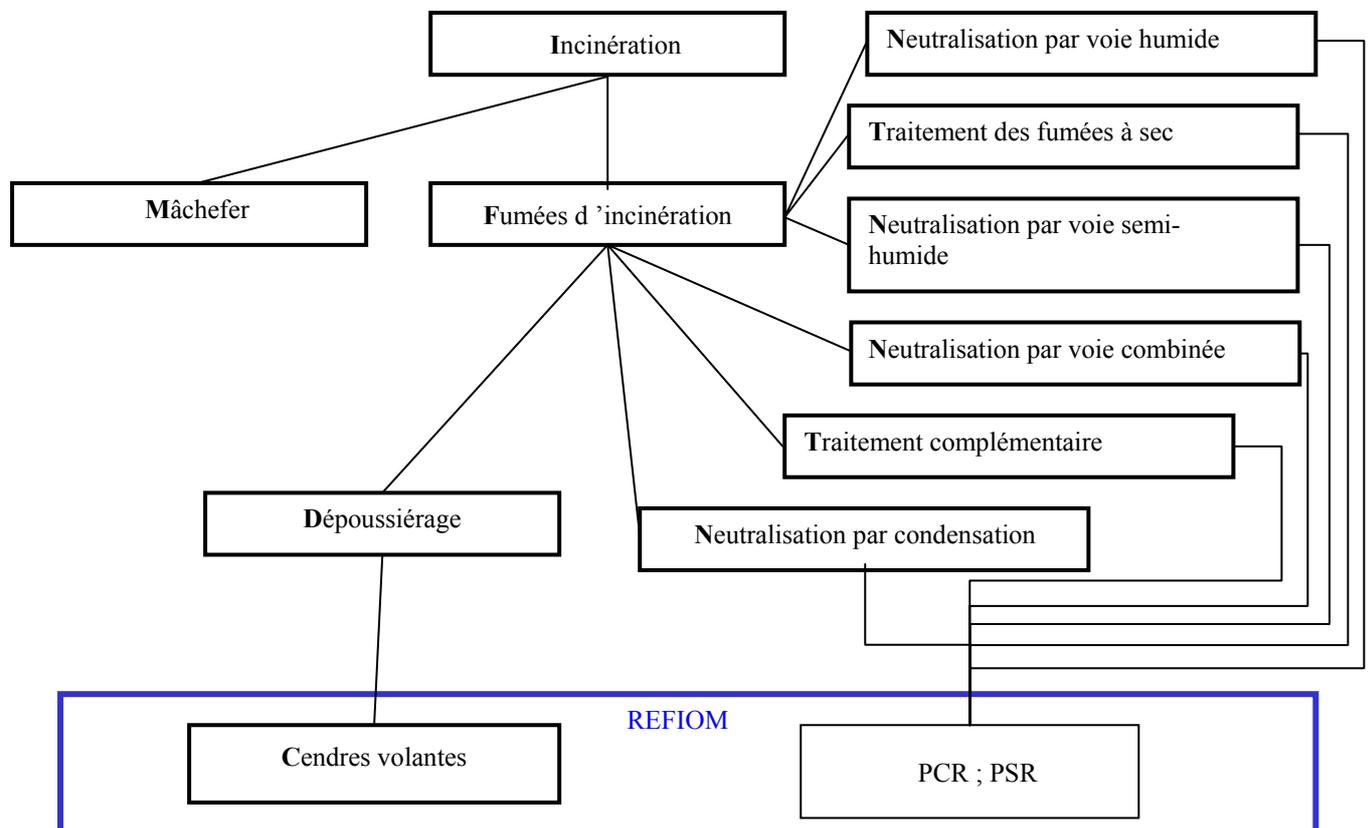
La méthanisation des déchets organiques solides en réacteur continu anaérobie est une option technique récente dans le traitement des ordures ménagères. Il s'agit d'une alternative intéressante à la mise en C. E. T., à l'incinération et au compostage [4], à condition d'avoir procédé à un tri poussé des OM.

La méthanisation, appelée aussi digestion anaérobie, est un processus biologique de décomposition de la matière organique sous l'action de populations microbiennes appropriée qui, en l'absence d'oxygène, produit un mélange de méthane et de gaz carbonique appelé biogaz. Ce procédé est classique pour le traitement des boues d'épuration des eaux usées, mais il est encore peu répandu pour le traitement des classes fermentescibles des déchets solides. En effet, c'est un procédé lent, partiel qui a besoin de grandes surfaces de stockage.

### I.1.2 Incinération des OM

Les déchets ménagers constituent un gisement énergétique que leur incinération permet d'exploiter. Celle-ci produit de la chaleur qui peut être utilisée pour chauffer des logements collectifs ou pour produire de l'électricité. Ainsi, les usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) se voient aujourd'hui dotées d'installations attenantes permettant cette "récupération d'énergie". L'incinération permet d'éliminer 40% des déchets ménagers.

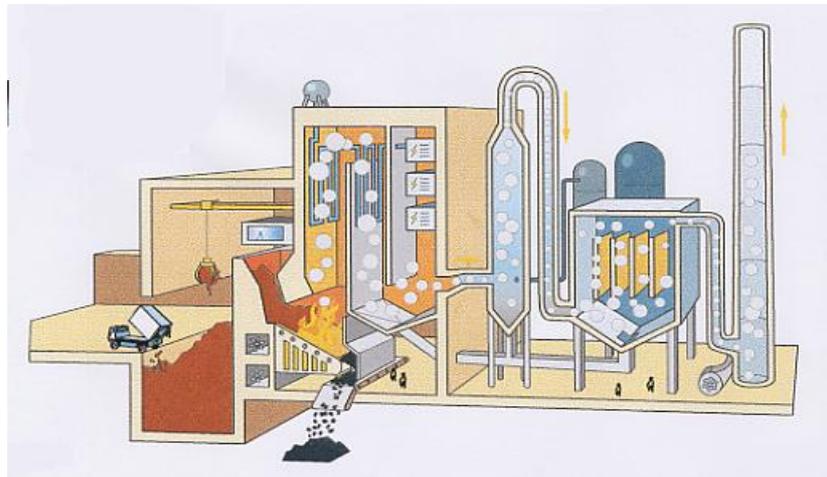
Tout processus de combustion conduit à deux types de rejet : les émissions gazeuses (des gaz tels que le dioxyde de carbone, des poussières...) et les résidus. L'incinération des ordures ménagères n'échappe pas à cette règle, elle est schématisée Figure 3.



**Figure 3: Schéma de l'incinération des ordures ménagères et des rejets issus du traitement.**

Les UIOM sont pourvues d'une fosse pour le stockage des OM avant incorporation dans la trémie d'alimentation du four (Figure 4). En sortie basse du four où a lieu la combustion, les mâchefers sont récupérés. Les fumées d'incinération sont évacuées par le haut du four et passent

sur des systèmes de récupération d'énergie, de dépolluage et de traitement des fumées avant d'être rejetées dans l'atmosphère par une cheminée. [14]



**Figure 4: Schéma d'usine d'incinération d'ordures ménagères**

La température optimale de combustion se situe aux environs de  $900^{\circ}\text{C}$  avec un temps de mise en contact minimum de 2 secondes pour cette température. D'après les directives européennes du 8 et 21 juin 1989 qui ont été reprises en droit français par l'arrêté du 25 janvier 1991 [15], les déchets ménagers sont brûlés à une température voisine de  $850^{\circ}\text{C}$ . En effet, si cette température n'est pas atteinte, la combustion n'est pas totale et les fumées contiennent des gaz malodorants.

La combustion se fait dans différents types de fours : fours statiques, fours rotatifs, four à grilles, fours à soles ou fours à lits fluidisés [7]. Ainsi les déchets sont mélangés sous atmosphère oxydante afin d'obtenir une meilleure combustion et d'éviter la production d'imbrûlés. Entre l'entrée dans le four et l'évacuation, les déchets subissent quatre phases successives : séchage, pyrolyse, combustion, et postcombustion [5,16].

L'incinération génère environ 30% de résidus solides et 70% de fumées. Avant tout traitement, les résidus doivent être refroidis. Les résidus solides incandescents issus de la combustion des déchets restants dans la partie basse du four sont brutalement éteints dans un bain d'eau pour former les mâchefers. Les fumées issues de la combustion sont refroidies par des

condenseurs. A ce niveau, la formation de vapeur est utilisée soit directement dans un réseau de chauffage urbain ou industriel soit pour générer de l'électricité après détente totale de la vapeur dans une turbine soit par l'utilisation simultanée des deux techniques (cogénération) [16]. Les fumées d'incinération d'ordures ménagères ont une concentration élevée en éléments polluants. Pour éviter la pollution de l'environnement, les usines sont dotées de systèmes de traitement des fumées qui permettent l'abattement des polluants avant le rejet dans l'atmosphère.

#### I.1.2.1. Mâchefers

Les Mâchefers issus de l'Incinération des Ordures Ménagères (MIOM) sont des scories solides résultant de l'incinération des ordures ménagères. Ils se présentent sous la forme de granules de couleur grise, composés de toutes les substances qui résistent au traitement thermique, comme le verre, les métaux, la silice, l'alumine, le calcaire, la chaux, les imbrûlés et de l'eau. [4]. Un arrêté ministériel du 21 janvier 1991, modifié le 20 septembre 2002 pour tenir compte d'une directive européenne [17], spécifie que les mâchefers doivent être traités séparément des autres résidus de la combustion car la toxicité de ces derniers empêcherait toute utilisation [4].

Les masses sont très importantes. Une tonne d'ordures ménagères génère 275 à 300 kg de mâchefers. Globalement, les mâchefers représentent 10% du volume des ordures incinérées et un quart de leur poids.

Que faire de ces mâchefers ? Deux possibilités sont offertes aux gestionnaires d'RIOM : soit les mettre en décharge de classe II, soit les retraiter, les stocker provisoirement, et les diriger vers une plate-forme de traitement, pour une valorisation de matière. L'alternative est subordonnée aux conditions économiques des deux filières (la valorisation de matière est moins chère que la mise en décharge, mais suppose des débouchés locaux), et aux caractéristiques techniques des mâchefers, en fonction de leur potentiel polluant.

Selon une estimation Noverre, en 1997, 60 % des mâchefers étaient mis en décharge, 30 % étaient valorisés, dont 10 % par l'intermédiaire d'une plate-forme, 10 % étaient stockés sur site (décharges internes d'usines d'incinération).

#### **a) Le traitement des mâchefers**

Les mâchefers sont classés en fonction de leur potentiel polluant. Depuis 1994, les mâchefers doivent subir un test de lixiviation qui va déterminer leur possibilité de valorisation en technique routière et permettre un classement. Ce test consiste à mettre en contact un échantillon de cent grammes de mâchefers avec un litre d'eau, afin d'évaluer les quantités de polluants solubilisés. Ce test est appliqué une première fois à un tiers dans l'usine d'UIOM, pendant la campagne de caractérisation du mâchefer, puis de façon régulière à un tiers ou en autocontrôle par la suite.

L'application de ce test conduit à classer les mâchefers dans l'une des trois catégories suivantes :

- les mâchefers à faible fraction lixiviables qui peuvent être valorisés en technique routière (catégorie “V”), et usages similaires ;
- les mâchefers intermédiaires (catégorie “M”) qui font l’objet d’un stockage temporaire pour maturation, d’une durée maximale d’un an. A l’issue de cette période, si leurs caractéristiques ne satisfont toujours pas aux critères de valorisation routière, ces mâchefers devront être éliminés en décharges autorisées (sites de Classe 2) ;
- les mâchefers à forte fraction lixiviables (catégorie “S”) qui doivent être mis en décharges autorisées (sites de Classe 2).

Le mâchefer présente les caractéristiques suivantes :

**Tableau 2: composition d'une mâchefer valorisable**

Silice et alumine	62 %
Calcaire et chaux	18 %
Eau	15 %
Sels	2 %
Imbrûlés	2 %
Métaux lourds	1 %

Après traitement en IME (installations de plein air classées au titre de la protection de l'environnement, destinées à traiter le mâchefer des usines d'incinération d'ordures ménagères), une part des MIOM classés en " M " peut alors passer en "V". Les MIOM qui, après un an, ne correspondent pas aux exigences du " V ", sont alors éliminés et stockés en décharge.

#### **b) La valorisation des mâchefers**

Le double tri magnétique et par induction (courant de Foucault) permet d'isoler les métaux ferreux, notamment l'acier et l'aluminium. Ces deux métaux sont ensuite rachetés par les filières correspondantes [7]. Le prix de vente de l'acier issu du mâchefer peut être estimé à 6,10 euro/tonne, ce qui assure 0,15 euro de recette par tonne de déchets incinérés. Le prix de vente de l'aluminium issu du mâchefer est de l'ordre de 230 euro/tonne, ce qui assure 0,45 euro de recettes par tonne de déchets incinérés.

Le principal enjeu du traitement des mâchefers est leur valorisation. La récupération des métaux ne porte que sur des petits gisements. Une fois les imbrûlés et les métaux enlevés, il reste encore 90 % de la masse, soit près de 250 kg par tonne incinérée...

Les caractéristiques physiques du mâchefer, composé de particules scoriacées, à texture granuleuse, presque anguleuse (notamment les microparticules de verre ou d'éléments métalliques), lui confèrent un coefficient de frottement élevé et, par conséquent, une bonne

portance, qui peut être utilisée en technique routière. Cette utilisation est expressément prévue par le *Guide technique pour la réalisation de terrassements (GTR)* qui distingue à son tour les mâchefers valorisables (de la catégorie " V "), en fonction de la durée de stockage, des dates de production, de la teneur en eau, du chargement en éléments toxiques.

Les principales utilisations concernent : les remblais (soubassements d'ouvrages d'art ou de routes), les couches de forme (sous-couches de voirie ou de parking), la chaussée (fondations de chaussées à faible trafic). [7, 13]

Les conditions d'utilisation sont précisées dans chaque cas (épaisseur, couverture par un enduit, largeur des couches de terre sur les flancs...), avec un certain nombre d'interdictions (zones inondables, proximité de cours d'eau, distance minimum des canalisations métalliques pour éviter les risques de corrosion...). Le problème principal est, en effet, celui de la sensibilité à l'eau. D'une part, l'eau réduit la capacité de portance en créant un effet " matelassage " de la couche, et d'autre part l'eau peut se charger en éléments polluants.

Les mâchefers sont utilisés dans les grands chantiers de travaux publics. 21.000 tonnes ont été utilisées pour le Stade de France (12.000 tonnes en remblai du quai de la gare SNCF, 9.000 tonnes en sous-couches pour la liaison gare du Nord) ; 117.000 tonnes ont été utilisées pour le chantier d'EuroDisney.

### **I.1.2.2 Fumées d'incinération et traitements**

En sortie de chaudière, les fumées d'incinération contiennent de la vapeur d'eau, des gaz dont certains sont acides (HCl, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>...), de la poussière minérale, des métaux lourds (plomb, cuivre, mercure, cadmium, nickel, arsenic...) et des molécules organiques (composés organiques volatils, dioxine, furane...). [4, 14]

Les poussières sont formées de particules solides entraînées dans les gaz de cheminées. Elles sont constituées des cendres volantes et des fragments d'imbrûlés. Les poussières peuvent contenir une grande variété de matériaux comme du carbone imbrûlé, des oxydes métalliques,

des silicates, des aluminates, des sels, ainsi que de nombreux constituants résultant de la condensation sur les parois de la phase gazeuse [18]. Les particules fines d'origine thermique se forment à partir de noyaux de condensation puis grossissement autour de ces noyaux. Les poussières sont dangereuses pour l'organisme car elles peuvent pénétrer dans les voies respiratoires basses (bronches et poumons) en fonction de la taille de particules et du rythme respiratoire. Les particules inférieures à 0,5  $\mu\text{m}$  ne sont pas éliminées par l'organisme et peuvent provoquer des maladies respiratoires chroniques ou le cancer du poumon.

Les métaux lourds désignent les métaux et métalloïdes toxiques indépendamment de leur densité mais suivant leur affinité pour l'oxygène et pour le soufre. Le mercure, le cadmium, le plomb, le nickel, et l'arsenic ainsi que leur composés sont classés comme générateurs de nuisances d'après le décret n°77-974 du 19 août 1977. A part le nickel, ces composés appartiennent à la liste des substances toxiques et dangereuses de la désignation des déchets industriels dangereux, faite par la CEE (directive du conseil n°78-319 du 20 mars 1978). Les principaux polluant gazeux issus de l'incinération des déchets sont des métaux lourds à l'état élémentaire ainsi que les formes chlorées, oxydées et soufrées. Sous l'effet de la température, les métaux lourds contenus dans les déchets se volatilisent et subissent une série de réaction d'oxydoréduction et d'autres réactions avec HCl et les  $\text{SO}_x$  [18].

Les dioxines sont des composés organiques polycycliques chlorés qui se forment après la combustion [14, 19, 20]. Une bonne combustion permet de minimiser leur formation [21]. Les dioxines sont regroupées dans une famille de 210 éléments caractérisés par le nombre d'atomes de chlore substitués à de l'hydrogène (de 1 à 8), et de la position qu'ils occupent dans la molécule [18]. Elles sont partagées en deux sous groupes : Les dioxines proprement dites (PCDD : polychlorodibenzo-paradioxines) et les furanes (PCDF : polychlorodibenzo-furanes). Parmi elles, 17 composés ont été retenus comme particulièrement toxiques. Afin de déterminer leur toxicité, l'équivalent toxique international a été développé [22] sur la base d'essais effectués

sur des animaux. La toxicité d'un mélange est obtenue par la somme pondérée des toxicités des composés par leur facteur d'équivalence toxique. Elle est exprimée en équivalent toxique ( $\text{ng.Nm}^{-3}$ ) [18].

L'arrêté du 20 septembre 2002 a été voté en vue de réglementer les émissions relatives aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux.

**Tableau 3 : valeurs limites d'émission dans l'air**

Poussières, HCl, COT	CO, SO <sub>2</sub>	HF	NO <sub>x</sub>	Mercuré, Cadmium, Thallium	Autres métaux lourds	Dioxines Furanes
10 mg/m <sup>3</sup>	50 mg/m <sup>3</sup>	1 mg/m <sup>3</sup>	200 mg/m <sup>3</sup>	0,05 mg/m <sup>3</sup>	0,5 mg/m <sup>3</sup>	0,1 ng/m <sup>3</sup>

Pour les lits fluidisés, l'émission de CO doit être inférieure à 100 mg/m<sup>3</sup> en moyenne horaire.

Les NO<sub>x</sub> doivent être inférieurs à 200 mg/m<sup>3</sup> pour les anciennes unités d'une capacité supérieure à 6t/h et les nouvelles UIOM et inférieurs à 400 mg/m<sup>3</sup> pour les anciennes installations d'une capacité supérieure à 6t/h. Un organisme indépendant doit contrôler deux fois par an le système de traitement des fumées par des relevés. L'ensemble de ces dispositions sera applicable aux installations existantes à compter du 28 décembre 2005. L'étude de conformité devra être remise au préfet avant le 28 juin 2003. Cet arrêté s'applique immédiatement pour les usines neuves. Les gaz de combustion des ordures ménagères sont filtrés et lavés avant d'être rejetés dans l'atmosphère. Il existe différents traitements de fumées d'incinération dont l'efficacité relative vis à vis des polluants traités est comparée dans le Tableau 4.

**Tableau 4 Efficacité relative des techniques de traitement des fumées en fonction des polluants.**

Polluant		Pous- sières	Métaux lourds Parti- culaires	gaz gazeux	Gaz acides HCl, HF, HBr, HI	SOx	NOx	PCDD PCDF	COV	CO
Technologie										
Dépoussiérage	Cyclone	+								
	Laveur Venturi	++	++	+	++			+	+	
	Filtre à Manches	+++	+++					+		
	Electrofiltre	+++	++							
Procédés classiques	Par voie sèche par réactif calcique	+++	+++	+	++	+		+		
	Par voie sèche par réactif sodique	+++	+++	+	+++	++		+		
	Par voie semi-humide	+++	+++	+	++	+		+		
	Par voie humide (2 étapes)	+++	+++	++	+++	+++		+	+	
	Par voie combinée	+++	+++	++	+++	+++		+	+	
	Par condensation	+++	+++	+++	+++				+	
Procédés complémentaires	Réduction Sélective Non Catalytique						++			
	Réduction Sélective Catalytique						+++	+++		
	Reburning						++			+
	Adsorption sur charbon actif ou coke de lignite			+++	+	+		+++	++	
	Destruction par combustion thermique et combustion catalytique								+++	+++

+ : Technologie utilisable pour un traitement partiel ;      PCDD : PolyChloroDibenzo-paraDioxines ;  
 ++ : Technologie efficace ;      PCDF : PolyChloroDibenzo-Furanes ;  
 +++ : Technologie obtenant de très bonnes performances      COV : Composés Organiques Volatils

Ainsi certaines associations entre un procédé de neutralisation et un procédé complémentaire sont envisageables en vue d'éliminer les différents polluants présents dans les fumées [18].

Concernant les rejets atmosphériques, l'Arrêté du 25 juillet 1997 définit les valeurs limites en mg/m<sup>3</sup> de fumées :

**Tableau 5 : valeur limites de rejets atmosphériques en mg/m<sup>3</sup> de fumées**

Oxydes de soufre équivalent SO <sub>2</sub>	Oxydes d'azote équivalent NO <sub>2</sub>	Poussières puissance (MW)		Monoxyde de carbone CO	composés organiques volatils hors méthane
200	500	P<4	4<P<20	250	50
		150	100		

Ce tableau est à compléter par les dispositions suivantes :

Dans les agglomérations de plus de 250 000 habitants, à compter du 1 janvier 2000, la valeur limite de rejet des poussières est fixée à 50 mg/m<sup>3</sup> pour les chaufferies dont la puissance totale est supérieure à 10 MW et inférieure à 20 MW. Si la puissance des chaudières consommant de la biomasse n'excède pas 4 MW et si l'installation ne se trouve pas dans une agglomération de plus de 250 000 habitants, la valeur limite des rejets de poussières est fixée à 150 mg/m<sup>3</sup> quelque soit la puissance totale de l'installation.

Pour respecter les 100 mg de poussières par m<sup>3</sup> de fumées, il faut utiliser des systèmes de traitement des fumées performants et coûteux comme les filtres à manches ou les électrofiltres plus coûteux que les dépoussiéreurs classiques (séparateur cyclonique). Ces systèmes performants peuvent coûter jusqu'à deux fois le coût de la chaudière. Ils sont donc surtout utilisés pour les grandes installations.

Cependant, les traitements génèrent aussi des résidus qui accumulent des éléments toxiques contenus dans les fumées. Ces résidus sont considérés comme des déchets industriels spéciaux qui sont alors enfouis en CET de classe I après une stabilisation s'ils ne respectent pas les critères d'admission. [4]

### **a) Les systèmes de dépoussiérages**

Les systèmes de traitement des fumées existant permettent de répondre aux exigences réglementaires concernant les rejets atmosphériques.

Les poussières ont un impact local sur l'environnement, mais depuis quelques années des progrès techniques ont été fait pour améliorer la combustion et traiter les fumées (traitement des fumées avec séparateur cyclonique, séparateur à manche ou électrofiltre, ...)

Les systèmes de traitement des fumées les plus courants sont [14, 18]:

- **Multicyclone**

Principe de séparation : un mouvement rotatif du flux projette les particules de poussières vers les parois extérieures du cyclone. Les poussières glissent le long des parois et tombent dans un récipient à poussières. Puis, le gaz, épuré de ses poussières, est évacué dans une canalisation centrale.

Le taux de dépoussiérage d'un cyclone dépend de sa géométrie, de la granulométrie et de la densité des particules. Habituellement, on installe plusieurs cyclones en parallèle (installation multicyclones). Un seuil de rejet de  $150 \text{ mg/m}^3$  est habituellement obtenu pour une chaufferie automatique au bois équipée d'un cyclone et utilisant du bois non pollué.

- **Électrofiltre**

Principe de séparation : les particules de poussières et les microgouttes sont chargées négativement sous l'effet d'un champ électrique intense. Les poussières vont ensuite vers les électrodes de captation chargées positivement et restent fixées sur ces électrodes. Les électrodes de captation sont nettoyées périodiquement par un système de vibrations mécaniques qui fait descendre les poussières dans le système d'évacuation. Les électrofiltres les plus élaborés sont les modèles avec plaques,

segments, nids d'abeille, ou tubes. Par rapport aux filtres à manche, les électrofiltres présentent l'avantage d'engendrer des pertes de charge relativement moins importantes et de résister aux étincelles. Le taux de rejets de poussières que l'on obtient en général avec des électrofiltres est de 10 mg/Nm<sup>3</sup> à 30 mg/Nm<sup>3</sup>.

- **Filtre à manche**

Principe de séparation : les fumées chargées de poussières traversent un support filtrant poreux. La poussière est séparée et se dépose dans le support filtrant. Les particules sont enlevées périodiquement par injection d'air comprimé. Comme les filtres à manche sont en général vulnérables aux étincelles, on peut les protéger en installant un cyclone en amont, ou en prévoyant un dispositif d'extinction des étincelles. Selon le type de filtres et la composition des poussières, on peut atteindre des rejets de poussières compris entre 1 et 10 mg/Nm<sup>3</sup> (à 11 Vol.-% O<sub>2</sub>).

- **Dépoussiérage humide**

Pour le traitement par filtres humides, la neutralisation des gaz acides et la captation des métaux lourds s'opèrent par une sorte de "douche". C'est ce qu'on appelle le " lavage des fumées " qui explique les panaches de fumées blanches en sortie de cheminée. Ces fumées sont composées à 99 % de vapeur d'eau. Les poussières récupérées forment le "gâteau de filtration", sorte de pâte humide qui récupère les poussières toxiques.

## **b) Traitements des fumées d'incinération**

### *1) Neutralisation par voie humide*

Le principe du procédé humide est de capter les polluants en favorisant un contact entre les gaz et une solution de lavage pulvérisée à l'intérieur d'un laveur. Pour éviter l'encrassement du système de lavage, les gaz doivent être préalablement dépoussiérés.

Ensuite, ils doivent être saturés par pulvérisation d'eau en grande quantité. Les réactifs utilisés pour capter les polluants sont le lait de chaux et les solutions de soude [18, 14]. Des tours d'adsorption en série utilisent d'abord le lait de chaux et ensuite la soude permettant de bloquer  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  et le chlore.

Ces tours d'adsorption sont en général vides et équipées de rangées successives de pulvérisateurs qui créent des écrans de solution neutralisante traversés par le flux des fumées. Des dévésiculeurs placés en sortie des tours évitent l'entraînement des gouttelettes de solution.

Ainsi les produits finaux obtenus sont des résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM) humides appelés aussi PCR (Produit Calciques Résiduaire) et de l'eau salée.

## *2) Traitement des fumées par voie semi-humide*

Cette technologie utilise comme réactif du lait de chaux dans des conditions plus proches de la stœchiométrie que pour les systèmes secs. Les gaz sont par ailleurs refroidis par évaporation de l'eau de dilution de la chaux.

Les fumées à traiter sont introduites dans une chambre d'adsorption où un disperseur d'air assure un mélange intime entre les gaz et le réactif finement pulvérisé par un atomiseur rotatif.

La surface de contact ainsi obtenue crée les conditions idéales d'élimination des gaz toxiques. Les produits de la réaction des polluants avec le réactif sont séchés dans la chambre d'adsorption.

Le captage de ces particules s'effectue dans un système de filtration traditionnel, filtre électrostatique ou filtre à manche [14, 18].

C'est une technologie de turbine sophistiquée et le coût de construction est plus élevé que celui d'un traitement à sec. Ce système de traitement a des résultats limités pour

les taux de chlore élevés mais supérieurs à ceux des systèmes à sec. De plus, la maîtrise du fonctionnement est délicate si on ne veut pas descendre au-dessous de la température de rosée des fumées avant la filtration à sec.

Il n'y a pas de rejets liquides. De plus, une bonne réactivité avec les halogènes et les oxydes de soufre et la possibilité de recirculation de la chaux permettent un meilleur rendement d'utilisation du réactif. Ce traitement génère uniquement des REFIOM appelés aussi PCR.

### *3) Neutralisation par voie combinée*

Le procédé combiné ou mixte consiste à associer les procédés semi-humide et humide afin de tirer avantage des performances de chacun. Ainsi, l'effluent liquide du procédé est recyclé intégralement dans la tour d'atomisation du procédé semi-humide, ce qui permet d'éviter tout rejet liquide dans le milieu naturel [14, 18]. Ainsi, il n'y a que des REFIOM ou PCR qui sont produits.

### *4) Traitements des fumées à sec*

Les fumées une fois refroidies vers 250°C sont chargées de poussières et de polluants ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ). La technologie utilisée consiste à faire réagir les fumées avec un réactif dans un réacteur par contact gaz/solide. Après cette première opération une filtration, via un filtre à manches, permet d'arrêter les poussières et le produit des réactions entre polluants et réactif.

Deux réactifs principaux sont utilisés pour piéger les deux polluants principaux que sont l'acide chlorhydrique et le dioxyde de soufre : la chaux ou le bicarbonate de soude (procédé NEUTREC®) [14, 18]. Le tableau ci-après donne une comparaison qualitative entre les deux réactifs. Le choix dépend de multiples facteurs technologiques et économiques.

Bicarbonate

Chaux

**Avantages**

Manipulation aisée

Quantité faible de solides mise en jeu

Régulation d'injection facile

Réactivité générale

Réactivité vis-à-vis du SO<sub>2</sub>

Rendement de neutralisation

Faible quantité de produits réactionnels

**Inconvénients**

Prix du réactif

Marché d'approvisionnement en quasi-monopole

Solubilité des produits de réaction

Mise en décharge délicate

Coût de mise en décharge

Poste de broyage

Pas d'inertie réactionnelle

Prix du réactif

Marché d'approvisionnement très concurrentiel

Possibilité de recyclage des produits de réaction

Solubilité moyenne des produits de réaction

Mise en décharge facile

Manipulation délicate

Produit corrosif et irritant

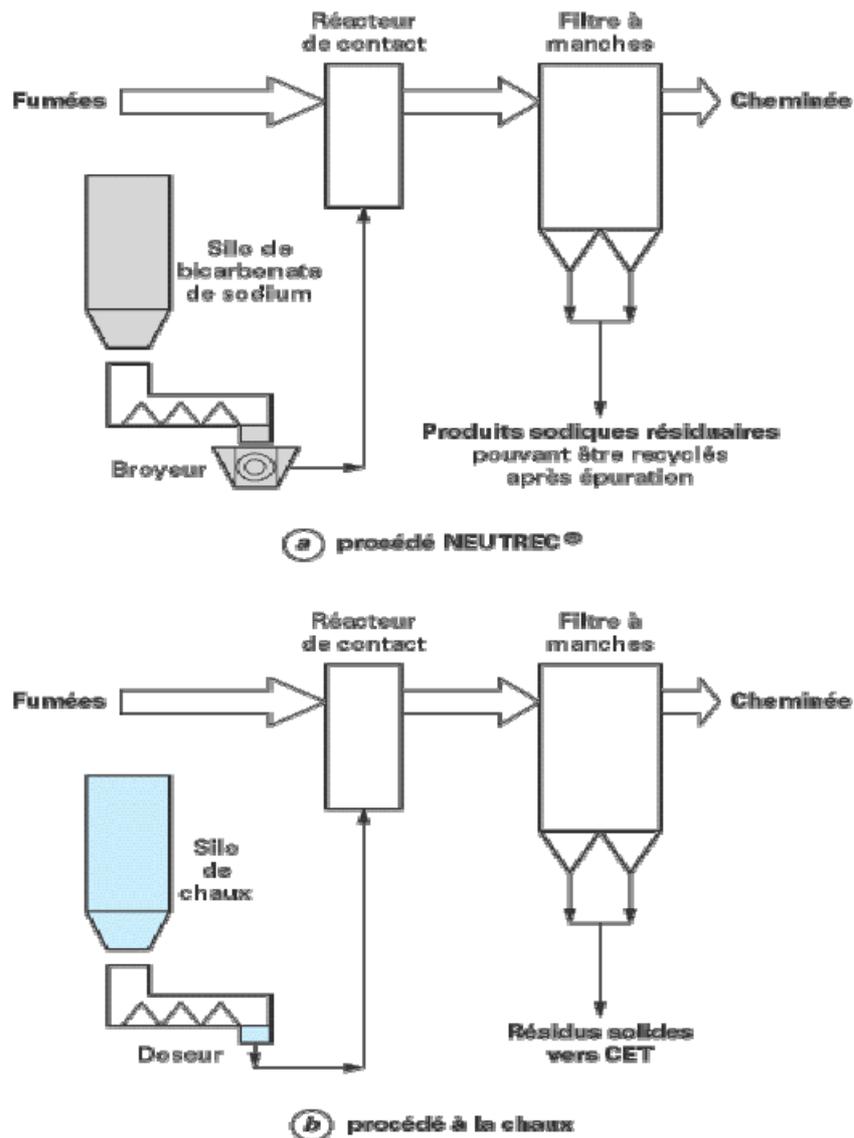
Faible réactivité

Réactivité vis-à-vis du SO<sub>2</sub> très faible

Quantité de produits réactionnels et de sous-produits

Mise en décharge du réactif non utilisé (masse importante)

Les schémas de la Figure 5 montrent les différences des circuits selon l'utilisation du réactif.



**Figure 5 :schémas de la neutralisation des fumées par la chaux et par le bicarbonate de sodium**

a) Chaux éteinte (fleur de chaux)

*Formule :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$*

*Disponibilité : solide sous forme de poudre blanche à près de 95 % de pureté*

*Coût du réactif : environ 600 F/t (base 1998, transport compris)*

*Mise en œuvre : livraisons par camion citerne et déchargement pneumatique, stockage en silo*

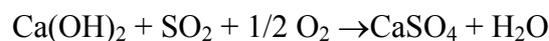
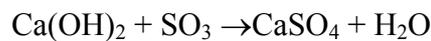
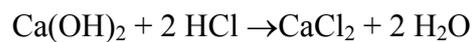
*Domaine de températures d'utilisation : 100 °C à plus de 200 °C*

*Temps de contact minimal : 2 s*

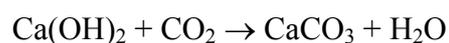
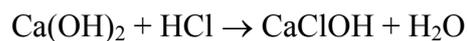
L'injection en ligne s'effectue pneumatiquement, généralement en amont d'un filtre à manches. Le produit étant hydrophile, l'air d'injection doit être réchauffé. Des bouchages de ligne, des voûtages de stockage peuvent se produire fréquemment. La régulation de débit de réactif s'effectue le plus souvent par asservissement et marche variable d'une vis doseuse.

Des analyses effectuées par diffraction X, sur des échantillons prélevés dans les poussières captées par les filtres à manches, ont mis en évidence six composés : L'ensemble,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ .

Le temps de séjour dans le réacteur fumées/réactif doit être suffisamment long pour que les différentes réactions mises en jeu soient aussi complètes que possible. Les réactions théoriques sont les suivantes :



Mais en pratique d'autres réactions, mises en évidence par les analyses de diffraction X, se produisent :



Par expérience, on peut dégager les règles suivantes.

### **Cas de l'acide chlorhydrique**

En conditions classiques d'incinération, les résultats obtenus dépendent de la teneur des déchets en chlore :

Pour des teneurs inférieures à 1 %, on obtient à la cheminée des valeurs en HCl inférieures à  $10 \text{ mg/Nm}^3$  à 11 % de  $\text{O}_2$  pour des rapports stœchiométriques compris entre 3 et 5.

Pour des teneurs supérieures à 1 %, il est difficile d'obtenir mieux que des valeurs de l'ordre de 50 mg/Nm<sup>3</sup> à 11 % de O<sub>2</sub> pour des rapports stœchiométriques compris entre 3 et 5. À noter que pour une température de fumées supérieure à 150°C, les rapports stœchiométriques peuvent augmenter.

### Cas du dioxyde de soufre

Compte tenu de la faible réactivité de la chaux vis-à-vis du SO<sub>2</sub>, les rapports stœchiométriques sont très nettement supérieurs à ceux de l'acide chlorhydrique. On peut améliorer ces rapports en recyclant partiellement les parois de filtration du réacteur. L'ensemble des produits recueillis constitue uniquement des REFION ou PCR

b) Bicarbonate de soude (procédé NEUTREC®)

*Formule* : **NaHCO<sub>3</sub>**

*Disponibilité* : solide sous forme de poudre blanche à près de 100 % de pureté. Le marché est en cours de développement avec un quasi-monopole de la société SOLVAY.

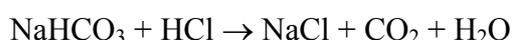
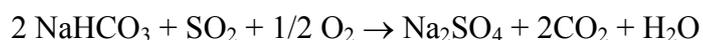
*Coût du réactif* : environ 183 €/t (base 1998, transport compris)

*Mise en œuvre* : livraisons par camion citerne et déchargement pneumatique, stockage en silo, produit peu hydrophile.

Le produit doit être broyé entre 10 µm et 20 µm de granulométrie avant utilisation. Le stockage du produit broyé n'est pas possible (risques de voûtage ou de mottage). L'injection en ligne dans le réacteur s'effectue pneumatiquement, généralement avant un filtre à manches. La régulation du débit s'effectue par asservissement et marche variable du broyeur.

La réactivité est très forte vis-à-vis du SO<sub>2</sub> et forte vis-à-vis des acides halogénés.

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Il faut noter que du carbonate de soude  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  peut se former comme sous-produit (teneur massique inférieure à 5 %).

La température d'utilisation varie de  $120^\circ\text{C}$  à plus de  $200^\circ\text{C}$ , la réactivité augmentant avec la température.

Le rendement de neutralisation et les rapports stœchiométriques varient en fonction des paramètres spécifiques à chaque cas : teneur en éléments à neutraliser, temps de contact, température, excès de réactif.

#### **Cas de l'acide chlorhydrique**

Pour des teneurs massiques inférieures à 1 % en chlore dans les déchets, on obtient à la cheminée des valeurs en  $\text{HCl}$  inférieures à  $10 \text{ mg/Nm}^3$  à 11 % de  $\text{O}_2$  pour des rapports stœchiométriques de l'ordre de 1 à 1,5.

Pour des déchets à teneur massique en chlore comprises entre 1 % et 8 %, on obtient des valeurs à l'émission inférieures à  $50 \text{ mg/Nm}^3$  à 11 % de  $\text{O}_2$  pour des rapports stœchiométriques compris entre 1 et 1,5 inférieures à  $20 \text{ mg/Nm}^3$  pour des rapports compris entre 1,5 et 2 et inférieures à  $10 \text{ mg/Nm}^3$  pour des rapports supérieurs à 2.

#### **Cas du dioxyde de soufre**

Le bicarbonate étant plus réactif vis-à-vis du  $\text{SO}_2$ , les rapports stœchiométriques sont inférieur à ceux obtenus pour la chaux.

Ce procédé génère deux types de résidus : des cendres volantes et des produits sodiques résiduaires (PSR).

#### *5) La neutralisation par condensation*

Le traitement des fumées par condensation consiste à refroidir les fumées à une température inférieure de quelques dizaines de degrés à leur point de rosée. Les polluants acides et les métaux lourds sont absorbés par l'eau condensée, et dans certains cas, ils sont directement condensés. Cette étape de condensation est surtout une technique de

déchloruration et de défluoruration mais pas de désulfuration des gaz. Les équipements de traitement se composent d'un électrofiltre et d'un échangeur à condensation associés à une colonne à garnissage dans sa partie inférieure afin de compléter la déchloruration et de procéder à la désulfuration des gaz. Ensuite, l'équipement est complété par un aéroréfrigérant et des silos pour le stockage des fines particules de dépoussiérage et de la soude utilisée dans la dernière partie du procédé pour finir de traiter les effluents gazeux. Les condensats sont neutralisés, floculés avant d'être décantés. C'est une technologie actuellement peu développée en France [14, 18].

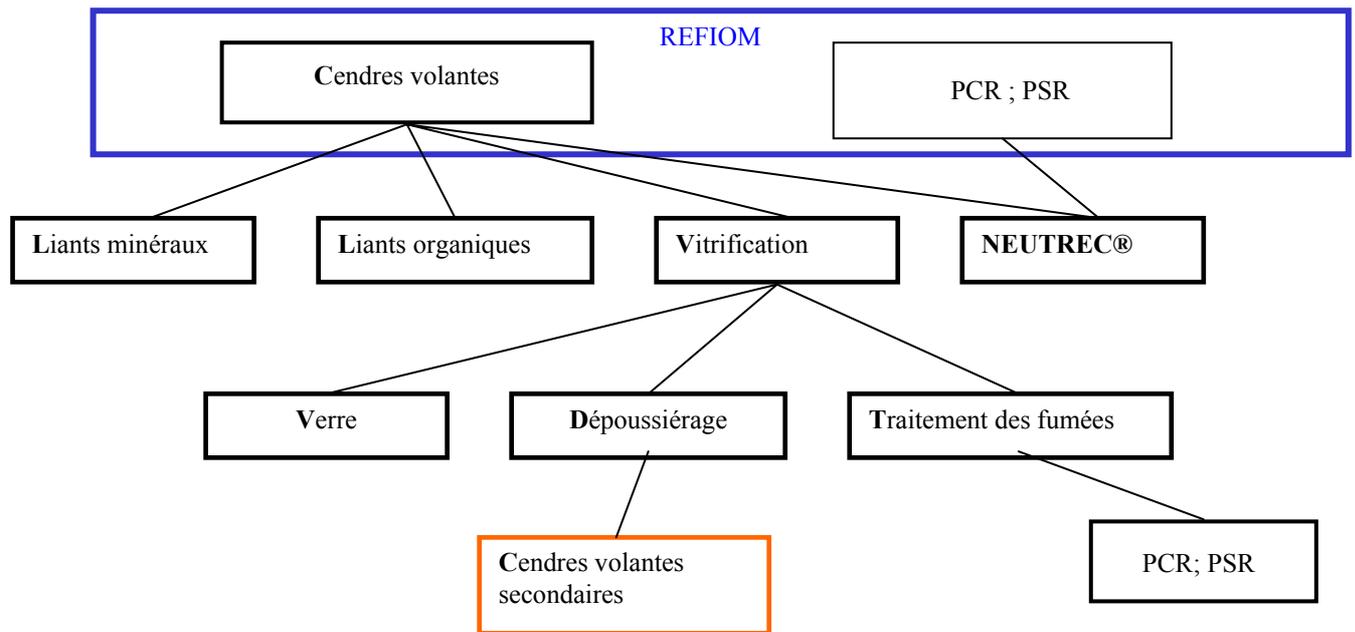
#### *6) Traitement complémentaire*

Dans certains cas, et en fonction du système de refroidissement des fumées de la ligne d'incinération, il peut être nécessaire d'ajouter un traitement de finition. Le fait, par exemple de refroidir les fumées par injection d'air, a pour conséquence d'augmenter la teneur en oxygène au rejet à la cheminée. La législation imposant une mesure corrigée à 11 % en O<sub>2</sub>, il faut que la valeur absolue mesurée soit inférieure à la valeur légale.

En particulier, pour les rejets en chlore, un traitement humide complémentaire permettra d'atteindre cet objectif avec une tour d'absorption et une purge en retour vers le four d'incinération.

### ***1.1.3. Les différentes méthodes de traitement des REFMIOM***

Jusqu'à ces dernières années, la seule voie possible pour éliminer les REFMIOM était la mise en décharge, les REFMIOM étant considérés comme des déchets ultimes en fin du processus d'incinération. La notion de déchet ultime est associée à l'évolution technologique qui, dans ce domaine, a été très rapide. L'évolution de normes ces dernières années est un facteur déterminant pour la mise en place d'une filière de traitement des REFMIOM. La Figure 6 schématise cette filière.



**Figure 6 : Schéma de la filière du traitement des REFIO**

### **I.1.3.1 Liants minéraux**

Le principe de la stabilisation par liants minéraux est l'incorporation du résidu avec le liant, des additifs si nécessaire, et de l'eau dans un malaxeur où le mélange demeure un certain temps avant d'être déposé sous forme de blocs, en vrac ou en couche. Il s'agit d'un procédé à basse température. Les liants peuvent contenir des liants hydrauliques (chaux [23], ciment [24, 25], bétons), des réactifs à caractère pouzzolanique (cendres volantes issues de la combustion du charbon [26], scories et déchets sidérurgiques, ciment de laitiers, chaux hydrauliques) ou d'autres réactifs comme des silicates, de l'argile, des zéolites ou du charbon actif. Le liant approprié doit être déterminé pour chaque résidu [27].

Les principales réactions mises en œuvre sont :

La solidification par transformation de l'eau libre en eau liée avec la formation de silicates et aluminates hydratés ; La fixation chimique par formation de composés très peu solubles ; adsorption des polluants sur les silicates à grandes surfaces spécifiques [27].

Ce procédé génère un produit de grand volume, de faible stabilité chimique en fonction des polluants et pas forcément stable au cours du temps [27, 28 ,29]. En effet, les

halogénures alcalins nuisent à l'immobilisation par liants hydrauliques [30]. Le procédé SOLATECH propose d'ajouter une étape de déshydratation par filtre-presse de façon à améliorer ses propriétés physico-chimiques [29]. Un autre traitement possible est un lavage de cendres de façon à extraire  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , et  $\text{SO}_4^{2-}$  [24, 25]. Pour diminuer les coûts, un procédé propose un traitement avec des phosphates solubles et l'utilisation de chaux à grandes surfaces spécifiques [31].

La stabilisation des résidus par des liants hydrauliques est la méthode la plus couramment utilisée dans les CET de classe I [28].

### **I.1.3.2. Liants organiques**

La stabilisation des résidus par liants organiques (bitume [32] ou certains thermoplastiques [33,34]) consiste à disperser le déchet séché dans la matrice préalablement chauffée entre 200°C et 250 °C pour obtenir l'homogénéité. Avant de conditionner le mélange pour l'éliminer, il faut le laisser refroidir. Il s'agit d'un procédé à moyenne température. C'est une technique uniquement d'enrobage ou d'encapsulation car il n'y a pas de fixation chimique de polluants [27]. Cette technique ne connaît pas de développement à l'échelle industrielle.

### **I.1.3.3 NEUTREC<sup>®</sup> Saumure**

Le procédé NEUTREC<sup>®</sup>-saumure complète le procédé NEUTREC<sup>®</sup>-gaz en traitant les produits sodiques résiduaires.

Les PSR seront mis en solution aqueuse à pH contrôlés avec certains additifs. La suspension formée passe sur un filtre presse pour séparer les insolubles (hydroxyde de métaux lourds, charbon actif et cendre volante) de la saumure brute. Les insolubles constituent des résidus finaux de ce procédé. Par contre, la saumure brute peut être injectée dans la fabrication de carbonate de sodium après un passage sur du charbon actif pour adsorber les éventuels composés organiques restants et sur des résines échangeuses d'ions

pour éliminer les dernières traces de métaux lourds. Ce procédé ne génère aucun effluent aqueux. [18]

#### **I.1.3.4 Traitements chimiques et traitements combinés**

De nouveaux procédés de traitement des résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères sont en cours d'études à l'échelle laboratoire ou à l'échelle pilote :

- le procédé SOLATECH-NEUTREC<sup>®</sup> permet de stabiliser les REFION sodique en les mélangeant avec des liants hydrauliques avant de les introduire dans le procédé NEUTREC<sup>®</sup>-saumure [35, 36];
- le procédé NEUTREC<sup>®</sup>-solide a pour objectif de stabiliser les cendres volantes en s'associant au procédé NEUTREC<sup>®</sup>-saumure de façon à apporter une solution globale à l'épuration des fumées d'UIOM avec un recyclage/valorisation de la quasi-intégralité des résidus par le procédé NEUTREC<sup>®</sup> ; [37,38,39]
- le procédé sol/gel hydroxyapatite stabilise les REFION par formation d'un minéral naturel stable, l'hydroxyapatite, par traitement chimique avec du phosphate de calcium suivi d'une filtration puis d'une calcination pour permettre la cristallisation des phosphates amorphes formés [40] ;
- le procédé Trefid permet l'extraction des polluants lixiviables des résidus par désalinisation et lixiviation basique avec neutralisation pour éliminer les métaux lourds de façon à envisager une utilisation des résidus traités comme matières premières [41];
- le procédé WES-PHix diminue la solubilité de certains métaux lourds par l'ajout de phosphates solubles, de chaux et d'eau par formation de phosphates métalliques insolubles [42];
- le procédé SMITE (synthétic minéral immobilisation technology) permet le traitement de déchets industriels spéciaux par immobilisation dans les minéraux synthétiques en ajoutant

au résidu un mélange approprié d'acide phosphorique, de chaux, d'hydroxyde d'aluminium avant un traitement thermique à haute température [43]. Un procédé équivalent est aussi développé en Allemagne [44] ;

- le procédé AES (acid extraction-Sulfide) qui après une extraction acide, stabilise les cendres volantes avec NaHS pour modifier la spéciation des métaux lourds en sulfure de métaux lourds insolubles [45] ;

- un procédé hydrométallurgie est proposé en quatre parties : la dissolution du métal désiré, sa purification et/ou sa concentration, sa récupération avant de régénérer la solution de lixiviation [46].

Les procédés utilisant des phosphates seront développés au chapitre I.3.

#### **I.1.3.5. Vitrification**

Soumis à une haute température (supérieure à 1200°C), les déchets, sous réserve d'avoir une composition adaptée, sont fondus et présentent au refroidissement une structure vitreuse homogène. Ces procédés dérivent des technologies mises au point par le CEA pour la vitrification des déchets radioactifs (verres de type R7T7). Il existe divers procédés thermiques permettant d'atteindre les températures nécessaires (1450°C pour les cendres volantes des usines d'incinérations d'ordures ménagères) :

- la torche à plasma à arc soufflé ou transféré. Cette technologie a connu deux développements industriels au niveau français : la vitrification de l'amiante avec la société Inertam ; la vitrification des cendres volantes de l'usine d'incinération d'ordures ménagères de Cenon (Communauté urbaine de Bordeaux) avec la société Europlasma ;

- l'arc électrique, développé par la direction des études et recherche d'EDF sur la vitrification des cendres volantes des usines d'incinération d'ordure ménagères sur un pilote de 300kg/h. Cette technologie est actuellement commercialisée par la société Stein Heurtey ;

- l'oxycombustion du gaz naturel, qui a fait l'objet d'études de l'Université de technologies de Compiègne pour gaz de France et Air liquide. La particularité de cette technologie consiste à transformer les REFIOM en mousse afin d'en faciliter la manutention au niveau du brûleur ;

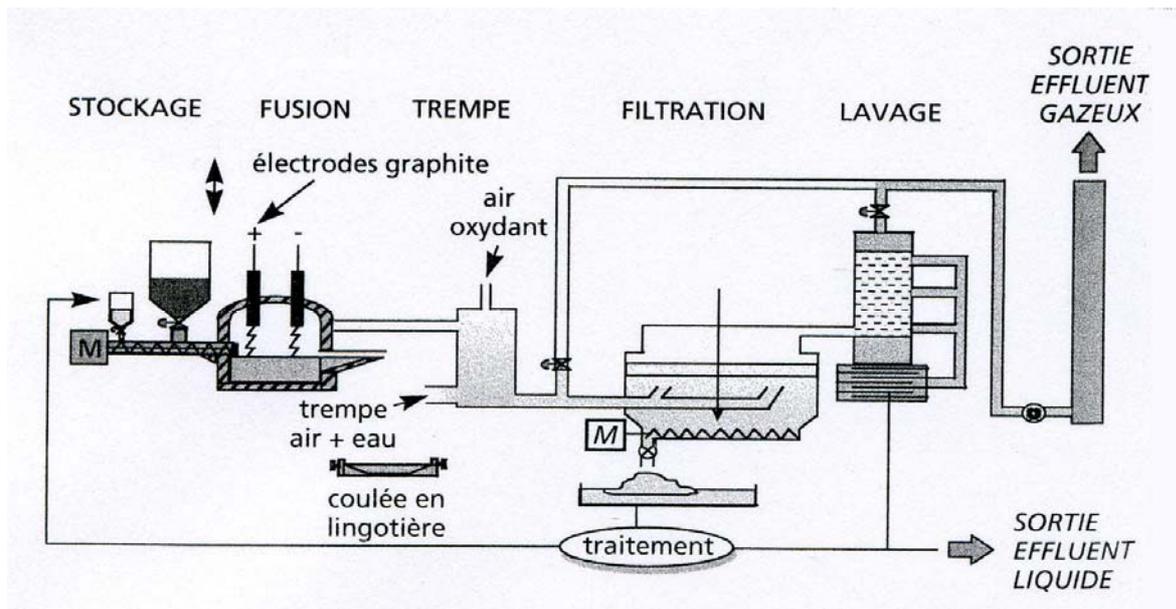
- le four à induction dans un creuset, surtout utilisé actuellement pour des essais de qualification en laboratoire ;

- l'électrobrûleur, aujourd'hui abandonné ;

- le four à micro-ondes, développé essentiellement pour les déchets nucléaires.

#### **a) Vitrification par arc électrique :**

L'application d'un chauffage par arc électrique assure l'oxydation des imbrûlés résiduels (Figure 7). Cette technologie permet d'utiliser des fours basculants traditionnels de la métallurgie. Le pilote EDF du site des Renardières présente une puissance de chauffe de 900kW appliquée sur deux électrodes [47]. Il est alimenté par une vis d'Archimède refroidie. Les cendres volantes, initialement sous forme pulvérulente se transforment en pâte à la sortie de la vis. Le traitement est discontinu au niveau du pilote. L'effet joule produit par la circulation du courant entre les électrodes plongeant dans le bain, assure une circulation intense de la masse verrière en fusion et donc l'homogénéisation du vitrifiat. La coulée s'effectue en lingotière.



**Figure 7: Schéma de principe du pilote de vitrification par arc (d'après document EDF)**

Le four est mis sous une légère dépression. Les polluants gazeux majeurs, HCl et SO<sub>2</sub>, sont absorbés au niveau d'une tour de lavage. Les métaux volatils qui se dégagent sont captés par le traitement de fumée. Ils peuvent faire l'objet, soit d'un recyclage matière dans le cas du zinc et du plomb et l'on obtient alors un vitrifiat dit « allégé », soit d'un traitement qui permet de les rendre non volatils à haute température afin de les réintroduire dans le four en mélange avec une nouvelle charge de REFIOM et l'on parle alors de vitrifiat « chargé ».

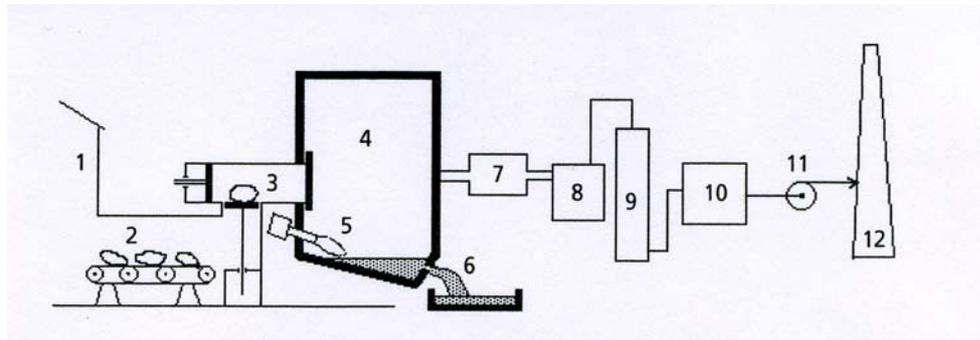
La consommation électrique est inférieure à 1kWh/kg de REFIOM. La réduction de volume des déchets atteint un facteur 6. La répartition massique des produits obtenus est la suivante : 70% de vitrifiat, 29 % de gaz et 1% de cendres volantes secondaires. La densité du vitrifiat de REFIOM est 3.

### b) Vitrification par torche à plasma :

La vitrification de l'amiante s'opère vers 1600°C. L'unité Inertam installée à Morceux, devenue aujourd'hui Cofal, comporte deux lignes de traitement de capacité 1t/h chacune [48].

Chacune est constituée (Figure 8) :

- d'un système d'enfournement automatique des colis des déchets amiantés ;
- d'une torche à arc soufflé (puissance 1 750 kW) et ses auxiliaires d'alimentation ;
- d'un four à haute température ;
- d'un traitement des fumées comportant un four de postcombustion et un traitement sec (refroidisseur des gaz 1 200 °C/200 °C; neutralisation des fumées au bicarbonate de soude; filtre produisant des poussières réintroduites en tête de traitement; ventilateur d'extraction et cheminée).



**Figure 8:Schéma de principe du pilote de vitrification par plasma de l'amiante**

- 1. Hangar de chargement.**
- 2. Dispositif de manutention.**
- 3. Sas.**
- 4. Four de vitrification.**
- 5. Torche à plasma.**
- 6. Coulée de vitrifiat.**
- 7. Four de postcombustion.**
- 8. Réfrigérant.**
- 9. Tour de lavage.**
- 10. Electrofiltre.**
- 11. Ventilateur d'extraction.**
- 12. Cheminée.**

L'air est utilisé comme gaz plasmagène. La température du dard de la torche est voisine de 4000°C, température largement suffisante pour obtenir les 1600°C nécessaires à la fusion de l'amiante ou des cendres volantes. Cette installation fonctionne en discontinu, le cycle de traitement dure une heure. La coulée s'effectue en lingotière. Un refroidissement lent permet d'obtenir un vitrifiat cristallisé de densité 3,6. La fraction vitreuse demeure limitée, les phases cristallisées comportent magnétite, monticellite,

olivine... [48]. Les éléments majeurs sont  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ . La répartition massique des produits obtenus est la suivante : 85% de vitrifiat, 14% de gaz et 1% de cendres secondaires.

### **c) Stabilité des vitrifiats**

La corrosion des verres, particulièrement lente, s'étend sur des siècles. Le début de l'altération suit une cinétique chimique qui définit une vitesse initiale de corrosion avec énergie d'activation. Ceci permet d'accélérer l'altération à haute température afin de pouvoir la mesurer et calculer sa vitesse initiale à basse température car cette dernière n'est pratiquement pas mesurable. La matière dégradée issue de l'altération est constituée d'un gel qui reste sur place et ralentit la corrosion ultérieure en s'opposant à la pénétration de l'eau environnante. Plus le gel s'épaissit et plus la corrosion ralentit.

La vitrification des déchets ultimes est une technique relativement récente. La caractérisation des vitrifiats s'est d'abord effectuée sous forme empirique en utilisant une méthodologie déduite de la norme X 31-210 relative à la lixiviation. Un système de caractérisation complet des vitrifiats a été développé par la commission X 30Y de l'Afnor :

Ces tests permettent d'évaluer le comportement des vitrifiats stockés dans le long terme au moyen de modélisations de comportement pour un scénario défini, de qualifier le procédé de vitrification ou de vérifier la conformité de la production par des tests de durabilité.

Le programme VIVALDI (vitrification, valorisations diverses), initié par la Communauté urbaine de Bordeaux afin de caractériser les vitrifiats produits par l'installation de vitrification Europlasma des REFIOM délivrés par l'usine d'incinération de Cenon a conclu, suite à de multiples essais et tests, dont l'écotoxicité, que ces déchets ne présentaient pas un caractère dangereux et qu'ils possédaient un comportement très peu évolutif tant du point de vue physique, chimique que biologique. Ils pouvaient donc être stockés en décharge de classe 3.

#### **d) Stockage et utilisation des vitrifiats**

La procédure d'autorisation de dépôt en classe 3 obtenue pour l'UIOM de Cenon reste à généraliser pour les futures installations. La nouvelle étude RPT (résidus des procédés thermiques) de l'ADEME a prévu d'étudier les conditions de stockage possibles de ces résidus, dont les vitrifiats.

Dans la liste de déchets établie par la Commission européenne, les déchets vitrifiés sont classés non dangereux avec la référence 19 04 01 ; il en est de même des déchets liquides aqueux provenant de la trempe des déchets vitrifiés (19 04 04). Les autres déchets produits par la vitrification sont classés dangereux :

- 19 04 02\* : cendres volantes et autres déchets du traitement des gaz de fumées;
- 19 04 03\* : phase solide non vitrifiée.

Des études communes d'EDF et de SCREG ont montré que les vitrifiats pouvaient se substituer à des granulats pour un usage en technique routière. Les principales caractéristiques étudiées (porosité, capacité d'absorption en eau, micro-Deval, Los Angeles, indice de gélivité) demeurent conformes aux prescriptions techniques habituelles. Il est aussi techniquement possible d'utiliser les vitrifiats broyés comme des revêtements de surface de bordures de trottoirs, de dalles, de carrelage en substitution de basaltes par exemple. Ce fut l'objet de la seconde partie du programme VIVALDI cité précédemment. Toutefois, l'état actuel de la réglementation ne l'autorise pas explicitement puisque le vitrifiat issu d'un traitement de déchet reste un déchet.

#### **e) Cendres volantes secondaires**

Cependant, certains métaux lourds ainsi que d'autres polluants se volatilisent au cours de la vitrification, ce qui nécessite à nouveau traitement des fumées [6]. Il s'agit donc d'un traitement incomplet qui génère des cendres volantes secondaires.

Les cendres volantes secondaires sont composées de 60% de chlorure d'alcalins et 10% de chlorure de métaux lourds. Ces caractéristiques confèrent aux cendres volantes secondaires une forte solubilité et une faible stabilité thermique ce qui rend impossible le retraitement direct par incinération.

## ***I.2. Problématique des métaux lourds***

### ***I.2.1. Caractéristiques des métaux lourds***

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm<sup>3</sup>. On retrouve dans certaines publications anciennes l'appellation de " métal pesant ". Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes Ces métaux sont présentés dans le tableau 6 :

**Tableau 6 : Tableau périodique des éléments (le fond grisé indique les éléments de masse volumique supérieure à 5g/cm<sup>3</sup>.)**Source ADEME - retombées atmosphériques des métaux en France

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII																												
H <sub>1</sub>																		He <sub>2</sub>																											
Li <sub>3</sub>	Be <sub>4</sub>											B <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	N <sub>7</sub>	O <sub>8</sub>	F <sub>9</sub>	Ne <sub>10</sub>																												
Na <sub>11</sub>	Mg <sub>12</sub>											Al <sub>13</sub>	Si <sub>14</sub>	P <sub>15</sub>	S <sub>16</sub>	Cl <sub>17</sub>	Ar <sub>18</sub>																												
K <sub>19</sub>	Ca <sub>20</sub>	Sc <sub>21</sub>	Ti <sub>22</sub>	V <sub>23</sub>	Cr <sub>24</sub>	Mn <sub>25</sub>	Fe <sub>26</sub>	Co <sub>27</sub>	Ni <sub>28</sub>	Cu <sub>29</sub>	Zn <sub>30</sub>	Ga <sub>31</sub>	Ge <sub>32</sub>	As <sub>33</sub>	Se <sub>34</sub>	Br <sub>35</sub>	Kr <sub>36</sub>																												
Rb <sub>37</sub>	Sr <sub>38</sub>	Y <sub>39</sub>	Zr <sub>40</sub>	Nb <sub>41</sub>	Mo <sub>42</sub>	Tc <sub>43</sub>	Ru <sub>44</sub>	Rh <sub>45</sub>	Pd <sub>46</sub>	Ag <sub>47</sub>	Cd <sub>48</sub>	In <sub>49</sub>	Sn <sub>50</sub>	Sb <sub>51</sub>	Te <sub>52</sub>	I <sub>53</sub>	Xe <sub>54</sub>																												
Cs <sub>55</sub>	Ba <sub>56</sub>	La <sub>57</sub>	Hf <sub>72</sub>	Ta <sub>73</sub>	W <sub>74</sub>	Re <sub>75</sub>	Os <sub>76</sub>	Ir <sub>77</sub>	Pt <sub>78</sub>	Au <sub>79</sub>	Hg <sub>80</sub>	Tl <sub>81</sub>	Pb <sub>82</sub>	Bi <sub>83</sub>	Po <sub>84</sub>	At <sub>85</sub>	Rn <sub>86</sub>																												
Fr <sub>87</sub>	Ra <sub>88</sub>	Ac <sub>89</sub>	Rf <sub>104</sub>	Db <sub>105</sub>	Sg <sub>106</sub>	Bh <sub>107</sub>	Hs <sub>108</sub>	Mt <sub>109</sub>	Uum <sub>110</sub>	Uuu <sub>111</sub>	Uub <sub>112</sub>																																		
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Ce<sub>58</sub></td> <td>Pr<sub>59</sub></td> <td>Nd<sub>60</sub></td> <td>Pm<sub>61</sub></td> <td>Sm<sub>62</sub></td> <td>Eu<sub>63</sub></td> <td>Gd<sub>64</sub></td> <td>Tb<sub>65</sub></td> <td>Dy<sub>66</sub></td> <td>Ho<sub>67</sub></td> <td>Er<sub>68</sub></td> <td>Tm<sub>69</sub></td> <td>Yb<sub>70</sub></td> <td>Lu<sub>71</sub></td> </tr> <tr> <td>Th<sub>90</sub></td> <td>Pa<sub>91</sub></td> <td>U<sub>92</sub></td> <td>Np<sub>93</sub></td> <td>Pu<sub>94</sub></td> <td>Am<sub>95</sub></td> <td>Cm<sub>96</sub></td> <td>Bk<sub>97</sub></td> <td>Cf<sub>98</sub></td> <td>Es<sub>99</sub></td> <td>Fm<sub>100</sub></td> <td>Md<sub>101</sub></td> <td>No<sub>102</sub></td> <td>Lr<sub>103</sub></td> </tr> </tbody> </table>																		Ce <sub>58</sub>	Pr <sub>59</sub>	Nd <sub>60</sub>	Pm <sub>61</sub>	Sm <sub>62</sub>	Eu <sub>63</sub>	Gd <sub>64</sub>	Tb <sub>65</sub>	Dy <sub>66</sub>	Ho <sub>67</sub>	Er <sub>68</sub>	Tm <sub>69</sub>	Yb <sub>70</sub>	Lu <sub>71</sub>	Th <sub>90</sub>	Pa <sub>91</sub>	U <sub>92</sub>	Np <sub>93</sub>	Pu <sub>94</sub>	Am <sub>95</sub>	Cm <sub>96</sub>	Bk <sub>97</sub>	Cf <sub>98</sub>	Es <sub>99</sub>	Fm <sub>100</sub>	Md <sub>101</sub>	No <sub>102</sub>	Lr <sub>103</sub>
Ce <sub>58</sub>	Pr <sub>59</sub>	Nd <sub>60</sub>	Pm <sub>61</sub>	Sm <sub>62</sub>	Eu <sub>63</sub>	Gd <sub>64</sub>	Tb <sub>65</sub>	Dy <sub>66</sub>	Ho <sub>67</sub>	Er <sub>68</sub>	Tm <sub>69</sub>	Yb <sub>70</sub>	Lu <sub>71</sub>																																
Th <sub>90</sub>	Pa <sub>91</sub>	U <sub>92</sub>	Np <sub>93</sub>	Pu <sub>94</sub>	Am <sub>95</sub>	Cm <sub>96</sub>	Bk <sub>97</sub>	Cf <sub>98</sub>	Es <sub>99</sub>	Fm <sub>100</sub>	Md <sub>101</sub>	No <sub>102</sub>	Lr <sub>103</sub>																																

L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents " en traces ". Ils sont aussi " la trace " du passé géologique et de l'activité de l'homme. La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement " lourds " (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation " éléments en traces métalliques " -ETM- ou par extension " éléments traces ".

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge... L'arrêté du 2 février 1998, relatif aux installations classées pour la protection de l'environnement, fixe notamment les émissions de toute nature que doivent respecter ces installations. L'arrêté ne définit pas les " métaux lourds " mais sélectionne un certain nombre de métaux sujets à des contraintes environnementales, et le respect de limites d'émission dans l'eau. Douze métaux sont concernés : Aluminium, Arsenic, Cadmium, Chrome, Nickel, Cuivre, Etain, Fer, Manganèse, Mercure, Plomb, Zinc. D'autres réglementations sont plus restrictives. L'arrêté du 8 janvier 1998 fixant les descriptions techniques applicables à l'épandage des boues sur les sols agricoles détermine des " *teneurs limites en éléments traces* ", pour sept métaux seulement. D'autres choix sont possibles. La réglementation sur les émissions atmosphériques fixe des valeurs admissibles sur quinze métaux. La réglementation n'est

donc d'aucun secours et contribue même à entretenir l'ambiguïté (7, 12 ou 15 métaux soumis à des contraintes environnementales). Difficulté supplémentaire, dans son rapport sur les éléments en France, l'Académie des Sciences ne prend en considération que neuf éléments, classés en "éléments en traces" : Arsenic, Cadmium, Chrome, Cuivre, Mercure, Nickel, Plomb, Sélénium et Zinc.

Le tableau ci-dessous est un indicateur des difficultés de classement :

**Tableau 7: Valeurs admissibles réglementées en France pour certains milieux**

	<b>Mercur</b>	<b>Plomb</b>	<b>Cadmium/ Cuivre</b>	<b>Arsenic</b>	<b>Nickel/ Zinc</b>	<b>Cobalt</b>	<b>Manganèse</b>
<b>air</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>
<b>eau</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>	<b>non</b>	<b>oui</b>	<b>non</b>	<b>oui</b>
<b>épandage des boues</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>	<b>non</b>	<b>non</b>	<b>non</b>	<b>non</b>
<b>décharge</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>	<b>non</b>	<b>oui</b>	<b>oui</b>	<b>non</b>	<b>non</b>

Les métaux lourds potentiellement toxiques étudiés ici sont : le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le nickel (Ni), et l'arsenic (As). Pourquoi distinguer ces métaux ? Il y a, d'une part, une raison historique. Les premiers biochimistes ont distingué le plomb, le mercure et le cadmium en raison de leurs affinités avec le soufre qui permettaient d'identifier les protéines " qui **précipitent lourdement** " ou donnent facilement des sels (sels de mercure, sels de plomb...).

D'autre part, ces métaux ont aussi quelques caractéristiques physico-chimiques communes :

- ils ne se détruisent pas. Ils se transportent et changent de forme chimique.
- ils ont une conductivité électrique élevée, qui explique leur utilisation dans de nombreuses industries.
- mais surtout, ils présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des lésions neurologiques plus ou moins graves. Les autres métaux ont une utilité

dans le processus biologique. Certains métaux (les oligo-éléments) sont même indispensables à la vie (le fer, le cuivre, le nickel, le chrome...).

Dans chacune des familles de métaux lourds considérés, les principaux composés gazeux issus de l'incinération de déchets sont : le métal lourd à l'état élémentaire ainsi que les formes chlorées, oxydées, et soufrées :

Le tableau suivant présente les caractéristiques physico-chimiques et thermiques des composés précédemment cités [49].

**Tableau 8 : Les caractéristiques physico-chimiques et thermiques des composés du Hg, Pb, Cd, As, Ni et Sn**

	Métaux lourds et leurs composés	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Densité	Tension de vapeur (mm Hg)	Solubilité dans l'eau (g/l)
Pb		327	1740	(20°C) 11.35	(970°C) 1	insoluble
	PbCl <sub>2</sub>	501	950	5.85	-	(20°C) 9.9 (100°C) 33
	PbO	886	1472	9.53	-	(20°C) 0.02
	PbSO <sub>4</sub>	1170	-	6.2	-	(25°C) 0.043
	PbS	1114	-	7.5	-	(13°C) 0.0008 6
Hg		-39	357	(20°C) 13.55 (vap.) 6.93	(260°C) 100	insoluble
	HgCl <sub>2</sub>	276	302	5.4	(10°C) 0.1	(20°C ds H <sub>2</sub> O) 66g/l
	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	sublimation à 400°C		7.15	-	(43°C) 0.01
	HgO	décomposition à 500°C		(4°C) 1.1	-	(25°C) 0.05 (100°C) 0.4
	HgS	sublimation à 584°C		8.1	-	insoluble
HgSO <sub>4</sub>	décomposition à 550°C		6.47	-	-	
Cd		321	767	(20°C) 8.65 (330°C) 8.01	(300°C) 0.04 (500°C) 0.1	insoluble
	CdCl <sub>2</sub>	568	960	(25°C) 4.05	-	(20°C) 1400 (100°C) 1500
	CdO	sublimation à 1559°C		6.95	-	insoluble
	CdS	-	980	4.82	-	(18°C) 0.0013
	CdSO <sub>4</sub>	1000	-	(20°C) 4.69	-	(0°C) 755 (100°C) 608

As		sublimation à 613°C		(solide) 5.73	(372°C) 1	insoluble
	AsCl <sub>3</sub>	-8.5	130	(liq 20°C) 2.16	(23.5°C) 10	oui
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	312	460	3.74	(312°C) 66	(20°C) 37 (100°C) 101
	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	décomposition à 315°C		4.32	-	(16°C) 1500 (100°C) 767
	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	300	707	3.43	-	(18°C) 0.0005
Ni		1455	2730	(20°C)8.902	(1810°C) 1	insoluble
	NiCl <sub>2</sub>	sublimation à 973		3.55	-	(20°C) 642 (100°C) 976
	NiO	1984	-	6.67	-	insoluble
	NiSO <sub>4</sub>	848	-	3.68	-	(0°C) 293
	NiS	797	-	5.3-5.65	-	(18°C) 0.04
Sn		231.93	2602	(20°C)7.310	-	insoluble
	SnO	1080	-	6.446	-	insoluble
	SnO <sub>2</sub>	1630	sublimation18 00-1900	6.95	-	insoluble
	SnCl <sub>2</sub>	247	652	3.95	-	83.9
	SnCl <sub>4</sub>	-33	114	2.23	-	oui
	SnSO <sub>4</sub>	décomposition à 315°C		3.68	-	33.25
	SnS	880	1230	5,080	-	2.10 <sup>-6</sup>

Sous l'effet de la température, les métaux lourds contenus dans les déchets se volatilisent.

Ils subissent une série de réactions d'oxydation et autres réactions avec HCl et SO<sub>x</sub>, pour former :

- des halogènes (chlorures, fluorures, bromures, iodures) du métal considéré ;
- des oxydes métalliques ;
- des sulfates et des sulfures métalliques ;
- des dérivées organiques (produit d'une combustion incomplète).

Ces composés volatils peuvent se retrouver tels quels dans les fumées, se décomposer sous l'action de la chaleur, ou se fixer à la surface des particules en suspension et des cendres volantes.

Sous l'effet de la chaleur, la décomposition des composés volatils donne lieu à l'émission de fumées toxiques du métal élémentaire, de HCl, de SO<sub>2</sub>, et de H<sub>2</sub>S.

Des réactions de réductions par le carbone ou le monoxyde de carbone donnent également des émissions de fumées toxiques de métal élémentaire et de différents degrés d'oxydation (et du CO ou de CO<sub>2</sub>) [14].

### ***1.2.2. Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme.***

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car ils ne sont pas dégradables. Ils s'accumulent au cours de processus minéraux et biologiques. Les métaux lourds peuvent également être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraînant alors des effets chroniques ou aigus.

#### **1.2.2.1 Effet sur l'environnement**

Il est difficile d'analyser et d'anticiper les effets sur l'environnement résultant de l'augmentation de la présence des métaux lourds, particulièrement dans les sédiments qui s'accumulent dans les réservoirs d'eau. La connaissance des menaces résultant de l'accumulation excessive des sédiments dans l'eau n'est pas suffisante [50]. Nous ne pouvons pas prévoir si de grandes quantités de sédiments accumulées au fond des réservoirs naturels et artificiels peuvent, par exemple, par un changement de propriété chimique par réaction avec de l'eau (pluie acide) relâcher des éléments toxiques et devenir une source secondaire de contamination [51].

Les métaux présents dans l'eau et l'environnement terrestre sont des éléments nécessaires au fonctionnement normal des plantes et des animaux. Ils jouent un rôle important dans la transformation de la matière, principalement dans les mécanismes enzymatiques. Une faible concentration de ces éléments dans l'environnement a généralement un effet positif et stimule l'activité des organismes vivants. Au-delà d'un seuil maximum, ils inhibent la croissance et le développement et peuvent même être

toxiques [52]. Des quantités de plus en plus importantes de métaux lourds se retrouvent dans la chaîne alimentaire, dont les plantes sont l'un des maillons. Des quantités excessives de métaux lourds dans les plantes affaiblissent non seulement leurs propriétés alimentaires, mais nuisent aussi à la production agricole.

C'est non seulement les concentrations de métaux lourds, mais principalement leur forme qui affecte leur biodisponibilité et leur toxicité. On sait que les métaux lourds existent dans l'environnement sous différentes formes chimiques : ions libres, liés avec des substances organiques instables, ou complexes stables avec de l'humus [53]. Les formes les plus toxiques sont les formes ioniques, les moins toxiques sont les métaux liés aux substances organiques, par exemple avec de l'humus (HS) et les polysaccharides et les polypeptides (PP). La concentration excessive d'ions libres mène à des dérèglements du métabolisme cellulaire [54].

L'étain est une exception à cette définition. En effet, l'étain en tant qu'atome seul ou molécule n'est pas très toxique, la forme toxique est la forme organique de l'étain. Les composés organiques de l'étain peuvent rester dans l'environnement pendant de longues périodes. Ils sont très résistants et peu biodégradables. Les micro-organismes ont beaucoup de mal à décomposer les composés organiques de l'étain qui se sont accumulés dans les sols pendant des années. De ce fait la concentration de ce type de composés ne cesse d'augmenter. Ces composés peuvent diffuser dans les étendues d'eau quand ils sont adsorbés sur des particules de boues. Ils sont connus pour provoquer beaucoup de mal à l'écosystème aquatique, car ils sont toxiques pour les mycètes, les algues et le phytoplancton. Le phytoplancton est un lien très important dans l'écosystème aquatique car il fournit l'oxygène aux autres organismes de l'eau. C'est aussi une partie importante de la chaîne alimentaire aquatique. Il y a beaucoup de types différents de composés organiques avec de l'étain et ils peuvent beaucoup varier en toxicité.

Le tributylétain est le plus toxique pour les poissons et les mycètes, tandis que le triphényl-étain est beaucoup plus toxique pour le phytoplancton.

Les composés organiques avec de l'étain sont connus pour perturber la croissance, la reproduction, les systèmes enzymatiques, des organismes aquatiques. L'exposition a lieu en général dans la couche supérieure de l'eau, car c'est là que les composés organiques avec de l'étain s'accumulent.

### **I.2.2.2 Effet sur l'homme**

Le corps humain est comparable à un grand laboratoire chimique. Chaque seconde, il y a des milliers de processus chimiques dans nos organes et cellules. Les métaux ou minéraux essentiels jouent un rôle primordial dans ces processus biochimiques (l'électrolyte et le processus enzymatique). La présence des métaux lourds dérange profondément l'équilibre biochimique de nos cellules. Il faut alors absolument aider le corps à se désintoxiquer pour prévenir toutes sortes de maladies. Déjà en 1975, l'organisation mondiale de la santé, (OMS) déclarait qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale [55]. Comme exemple, nous pouvons citer :

Le **Plomb** qui est connu pour entraver la fabrication de l'hémoglobine et modifier la composition du sang. Il agit également sur le système nerveux central. Son intoxication chronique constitue le saturnisme [56, 57].

Le **Cadmium** pénètre dans l'organisme par les voies digestives ou respiratoires et peut provoquer des troubles de la respiration et des voies urinaires. Il est responsable de troubles hépato-digestifs, sanguins, rénaux, osseux [58].

Le **mercure** est un métal très volatil, qui existe sous différentes formes oxydées et associées à des composés organiques. Les 2 organes cibles sont le rein et le système nerveux. Le taux dans le sang ne doit pas dépasser 5µg/l.

L'**Arsenic** est quant à lui un poison cellulaire, il atteint les organes digestifs et le foie.

L'**étain** est principalement utilisé dans diverses substances organiques. Les liaisons entre l'étain et les produits organiques sont les formes les plus dangereuses d'étain pour l'homme. Malgré le danger ces produits sont utilisés dans un grand nombre d'industrie, telle que l'industrie de la peinture et l'industrie du plastique et dans l'agriculture dans les pesticides. Le nombre d'application des substances organiques avec de l'étain ne cesse d'augmenter malgré le fait que l'on connaît les conséquences d'un empoisonnement à l'étain.

Les effets de ces substances peuvent varier, ils dépendent du type de substance et de l'organisme qui est exposé. Le triéthylétain est la substance organique avec de l'étain la plus dangereuse pour l'homme. Elle a des liaisons hydrogènes relativement courtes, lorsque les liaisons hydrogènes sont plus longues, ces substances sont moins dangereuses pour l'homme. On peut absorber des composés à base d'étain par l'intermédiaire de la nourriture, en respirant et par contact avec la peau.

L'absorption de composé de l'étain peut provoquer des effets immédiats et des effets à longs termes comme par exemple la dépression, dommages au foie ou dommages au cerveau (causant colère, désordre du sommeil, problème de mémoire et maux de tête).

Pour résumer, au niveau de la toxicité, tous les métaux lourds se ressemblent. Nous pouvons résumer les principaux dangers des métaux lourds :

- Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels.
- Ils ont un effet antibiotique, ce qui augmente la résistance des bactéries.
- Ils changent notre code génétique.
- Ils produisent des radicaux libres.
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.
- Ils causent des allergies.
- Ils endommagent les cellules nerveuses.

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

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

#### **1.2.3.1 Les déchets industriels**

Les métaux lourds se trouvent de façon évidente dans les déchets industriels, avec une hiérarchie entre secteurs. Il y a les secteurs émetteurs directs, qu'il s'agisse de raffinage de métaux, de la métallurgie de l'acier, de la chimie... ; les secteurs utilisateurs de métaux lourds : huiles usagées, huiles industrielles (cadmium, plomb), tannerie (mercure, chrome), textiles (cadmium), pneumatique (cadmium) ; et les sous-produits industriels divers (solvants, déchets de peinture, rebuts de coupe ou d'utilisation...). La composition chimique des différents déchets industriels est évidemment très variable selon les produits.

#### **1.2.3.2 Les déchets ménagers**

La production globale d'ordures ménagères est de 26 millions de tonnes, soit 434 kg par habitant et par an. Les métaux représentent 4,1 % du total, et les métaux hors aluminium et hors

emballage 1 %. Les métaux lourds se trouvent principalement dans cette fraction. Principalement seulement, car, en vérité, les métaux lourds, éléments naturels se retrouvent dans tous les compartiments des déchets : les papiers, les plastiques, les putrescibles (les poissons), et surtout les " éléments fins ", c'est-à-dire les éléments inférieurs à 2 cm dans lesquels on trouve beaucoup de métaux lourds : les piles (au mercure et au cadmium), les capsules de surbouchage (au plomb), les débris de lampes et de thermomètres (au mercure) ainsi que, cités expressément par l'ADEME, " les amalgames dentaires (parmi les déchets de cabinets dentaires) ".

**Tableau 9: Part de métaux lourds apportée pour chaque type d'ordures ménagères (en pourcentage - données 1993)**

Catégorie	Part de plomb (%)	Part de cadmium (%)	Part de mercure (%)	Part d'arsenic (%)
Teneur moyenne dans les ordures ménagères	795 mg/ kg MS	4 mg/kg MS	3 mg/kg MS	5 mg/kg MS
Déchets putrescibles	4	12	7	2
Papiers	1	5	< 1	< 1
Cartons	< 1	3	2	< 1
Complexes	< 1	< 1	< 1	< 1
Textiles	< 1	5	< 1	< 1
Textiles sanitaires	< 1	< 1	< 1	< 1
Plastiques	3	37	5	1
Combustibles	< 1	13	< 1	< 1
Verres	11	8	< 1	79
Métaux	64	10	< 1	12
Incombustibles	14	5	< 1	6
Déchets ménagers spéciaux	< 1 **	1 *	82	< 1
<b>TOTAL .....</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Source : ADEME - La composition des ordures ménagères en France

MS = matière sèche

\*Aucun accumulateur nickel-cadmium n'est apparu à l'issue des tris durant la campagne de caractérisation

\*\* Aucune batterie au plomb n'a été trouvée dans les ordures ménagères triées durant cette campagne de mesure

**Tableau 10 : Composition physico chimique des ordures ménagères (en mg/kg de matière sèche) sélection de quelques types de déchets**

	Toutes ordures ménagères confondues	Eléments fins	Combustibles non classés	Textiles
<b>Plomb</b>	795	931	184	99
<b>Cadmium</b>	4	4,5	14	6,8
<b>Mercure</b>	3	1,3	0,2	0,5
<b>Arsenic</b>	5	4,3	-	-

## ***1.2.4 Le traitement des métaux lourds dans les déchets***

### **1.2.4.1. Le recyclage des métaux lourds**

Il n'y a pas de recyclage des métaux lourds en général, mais un recyclage par filière. Les filières les mieux organisées sont évidemment celles où les masses à traiter sont les plus importantes. Ces filières sont cependant fragiles. Baisse des cours de matières premières, flux d'approvisionnement inférieurs aux prévisions, organisation difficile, menace d'interdiction des produits... Beaucoup d'éléments contribuent à fragiliser les filières de recyclage de métaux lourds.

En effet, pour lutter contre les effets des métaux lourds, la solution radicale et la plus simple est d'en interdire l'usage, c'est à dire d'empêcher un usage à la source. Cette initiative a pour effet de stopper le recyclage, puisqu'il ne peut y avoir recyclage que sur une matière qui est encore utilisée. Cette problématique se pose tout spécialement dans le cas du cadmium. La menace d'interdiction des accumulateurs de nickel/cadmium entrave l'ébauche d'une filière de recyclage.

### **-Le recyclage du plomb**

Techniquement, le plomb récupéré peut être recyclé. La demande existe. 80 % du plomb recyclé provient des automobiles qui représentent un gisement considérable.

Compte tenu des masses disponibles, des besoins, et des prix de l'époque, la filière de récupération des vieilles batteries s'est mise en place et s'est structurée de façon efficace dans les années 80 : 90 à 95 % des batteries sont aujourd'hui récupérées et recyclées. L'industriel procède aux opérations suivantes : tri des batteries, élimination de l'acide, stockage, démontage, broyage des batteries, récupération des plastiques, des parties métalliques, des sels et oxydes de plomb, fusion et affinage. Le plomb est dirigé par la suite vers l'affineur et l'utilisateur final.

### **-Le recyclage du nickel et du cadmium**

Le secteur des piles, batteries et accumulateurs au nickel cadmium illustre parfaitement les difficultés du recyclage des métaux lourds.

Tandis que la pile est à usage unique, un accumulateur est rechargeable. Les accumulateurs utilisent principalement deux métaux : le nickel et le cadmium. Les accumulateurs sont utilisés dans deux types de produits : les batteries industrielles (trains, aviation, éclairage de secours..), et les accumulateurs rechargeables grand public (téléphones portables, couteaux électriques, perceuses sans fil, aspirateurs, caméras..). L'ensemble représente, en France, de l'ordre de 3,300 tonnes/an de batteries au nickel/cadmium, dont 375 tonnes de cadmium.

Aujourd'hui, les conditions d'élimination ne sont pas satisfaisantes.

Plus encore que pour le plomb, la revente des métaux concernés ne permet pas d'équilibrer totalement les frais de collecte et de traitement (la collecte est plus diffuse et nécessite donc des frais supplémentaires). Comme le plomb, le nickel et le cadmium (ce dernier étant repris par les fabricants pour être utilisé dans de nouveaux accumulateurs) sont soumis à des variations de cours.

Mais la principale difficulté, pour la collecte des accumulateurs portables réside dans le comportement des utilisateurs qui gardent chez eux les appareils (contenant des accumulateurs)

ou les accumulateurs usagés, et ne les mettent pas dans les circuits des déchets. Il faut donc mettre en oeuvre des opérations susceptibles de drainer les accumulateurs ainsi conservés vers les circuits de collecte.

Il existe trois usines de recyclage des accumulateurs au nickel/cadmium en Europe. La plus grosse est en France (société SNAM dans l'Isère et dans l'Aveyron), une autre se trouve en Suède, et une autre en Allemagne (chacune d'une capacité de 1 000 tonnes). Les usines sont aujourd'hui sous-utilisées.

### **-Le recyclage du mercure**

On observera que si le mercure avait totalement disparu des foyers français (à l'exception de quelques tubes fluorescents souvent installés dans les parties annexes des logements, remises, garages...), il revient par la voie des lampes fluocompactes, marché en pleine expansion. Ces lampes contiennent de 3 à 5 mg de mercure.

Les lampes ne présentent aucun danger pour la santé compte tenu des teneurs en mercure et de la consommation limitée des foyers, mais les problèmes se posent lors de l'élimination.

Les déchets contenant du mercure sont classés en déchets dangereux, et ne peuvent être stockés dans les installations recevant d'autres catégories de déchets (ce qui exclut les décharges de classe 2 et 3 recevant les déchets inertes et les déchets ménagers et assimilés). Ils ne peuvent pas non plus être dirigés en décharge de classe 1 car les tubes ne peuvent satisfaire au test de lixiviation.

Par ailleurs, la réglementation impose une collecte de traitement séparé. Le retraitement des tubes ne pose aucun problème technique : le calcin des tubes est utilisé pour la fabrication de nouvelles enveloppes en verre ; le mercure, après affinage, peut être employé dans de nouvelles lampes et les métaux (culot en aluminium par exemple) sont recyclés par les métallurgistes.

### **I.2.4.2 Les métaux lourds lors de l'incinération**

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

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

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

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

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

## DISTRIBUTION DES ML DANS LES DIFFERENTS RESIDUS ET EFFLUENTS

d'après (A.J. Chandler, T.T. Eighmy, J. Hartlén, O. Hjelm, D.S. Kosson, S.E. Sawell, H.A. van der Sloot, J. Vehlou, *Municipal solid waste incinerator residues*, The International Ash Working Group (IAWG), Elsevier Science, Amsterdam, 1997.)

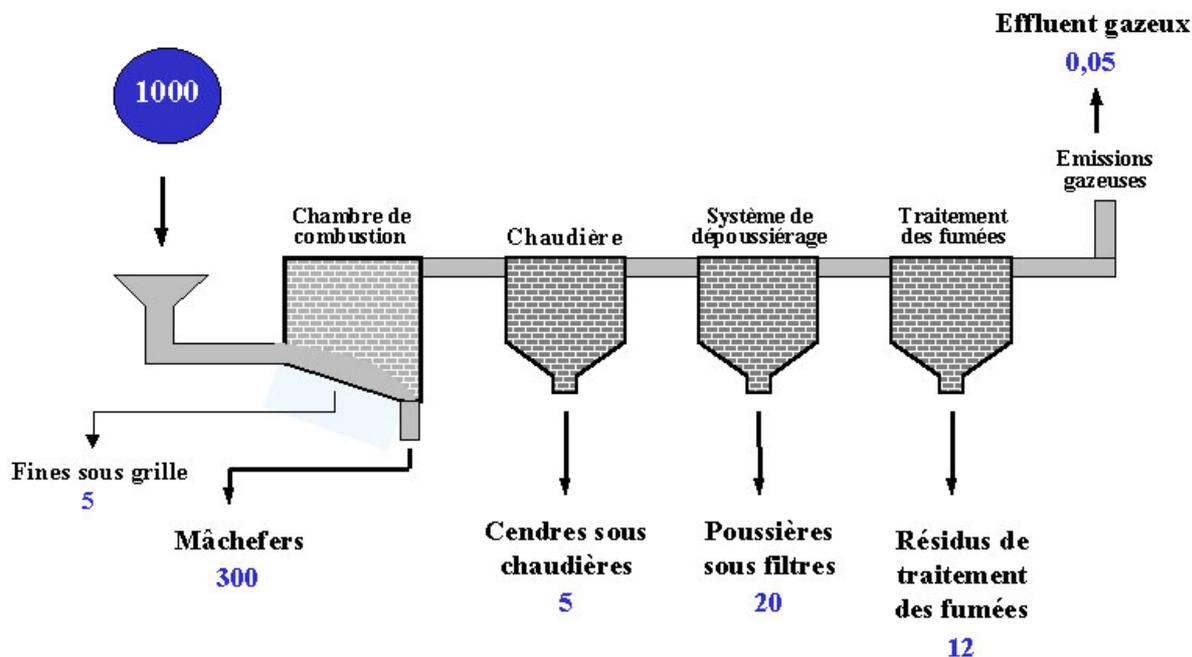
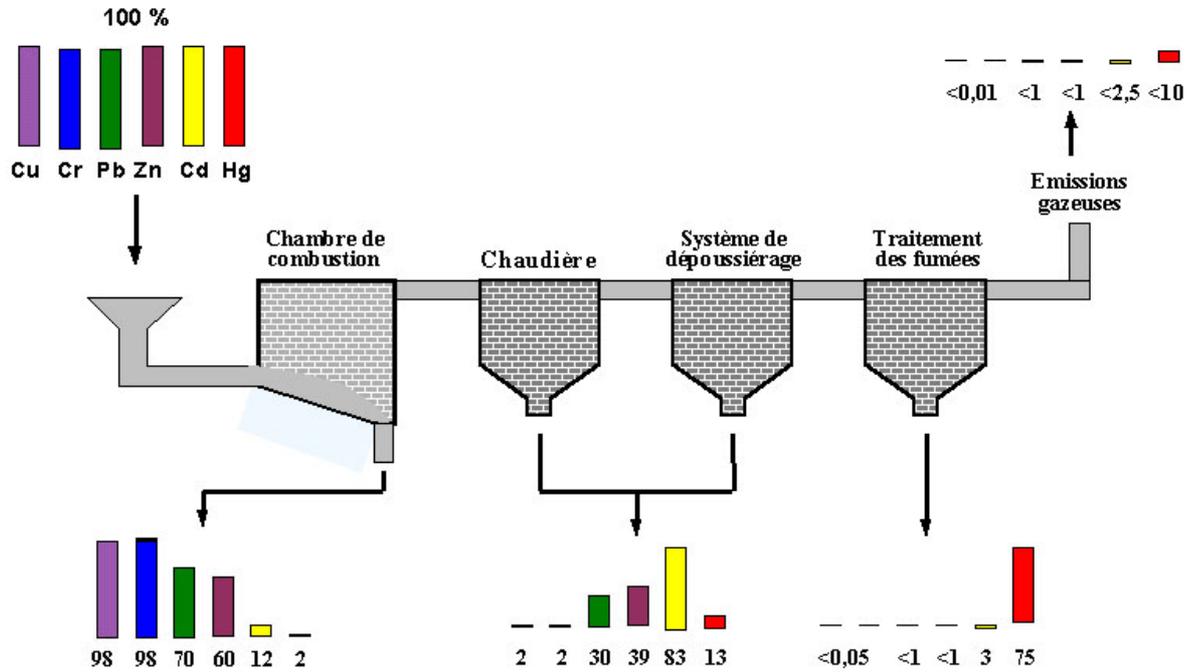


Figure 9: Répartition des métaux lourds dans une UIOM à partir de 1000 kg d'OM initiale.

Les métaux lourds se retrouvent essentiellement dans les Mâchefers et dans les cendres volantes (cendres sous chaudières et poussières sous filtres). Hors, les métaux lourds dans les mâchefers sont stabilisés. Le problème vient des cendres volantes qui représentent une source de pollution importante. La répartition entre les différents résidus est variable selon les métaux (Figure 10).

## DISTRIBUTION DES ML DANS LES DIFFERENTS RESIDUS ET EFFLUENTS

d'après (A.J. Chandler, T.T. Eighmy, J. Hartén, O. Hjelmar, D.S. Kosson, S.E. Sawell, H.A. van der Sloot, J. Vehlou, *Municipal solid waste incinerator residues*, The International Ash Working Group (IAWG), Elsevier Science, Amsterdam, 1997.)



**Figure 10: Répartition des métaux lourds dans les différents résidus**

Le secteur des déchets est aujourd'hui une source importante d'émission de polluants atmosphériques. L'importance des émissions croît au fur et à mesure que les autres sources d'émission régressent. En effet, depuis plusieurs années, le secteur industrielle fourni des effort pour réduire ses émissions polluantes, mais celle-ci reste importantes (Tableau 11).

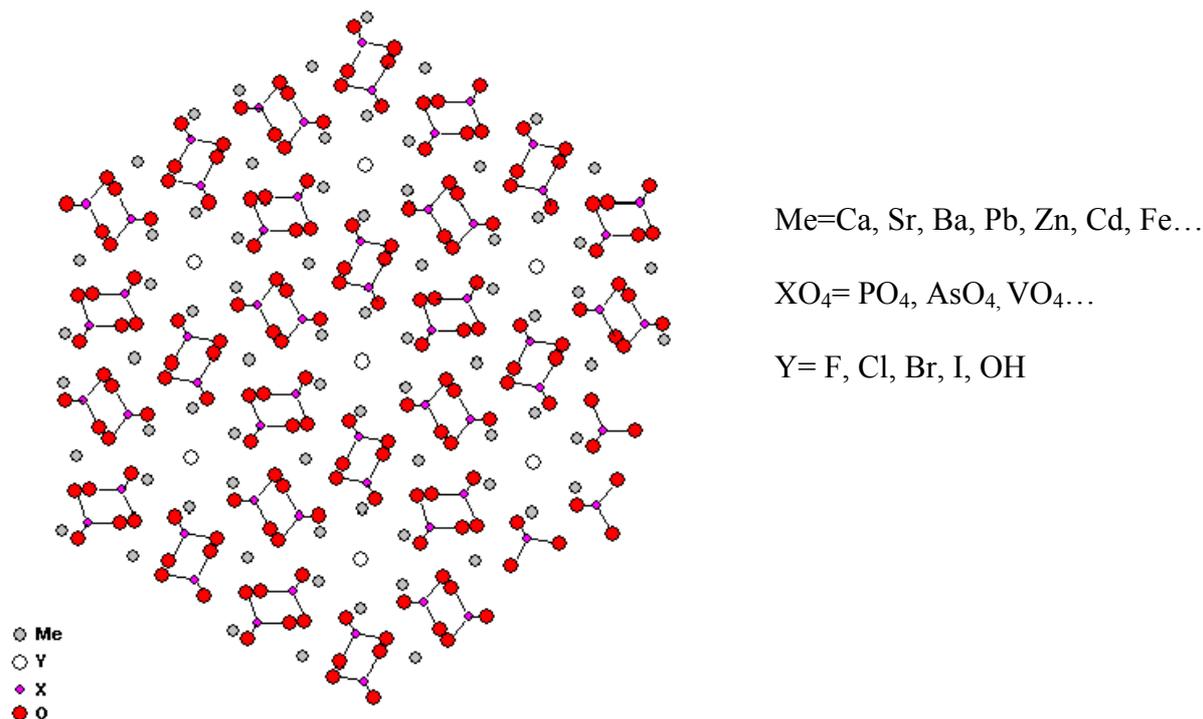
**Tableau 11: Contribution du secteur des déchets dans les émissions atmosphériques totales de métaux lourds France - 1998**

	Emissions totales en tonnes (a)	Emissions industrielles totales (b)	Traitement des déchets (c)	Part des déchets dans émissions totales (c/a)	Part des déchets dans émissions industrielles (c/b)
<b>Arsenic (As)</b>	22,3	20,4	0,5	2,2 %	2,4 %
<b>Cadmium (Cd)</b>	14	12	4,7	33,6 %	39,4 %
<b>Chrome (Cr)</b>	240	236,4	3,2	1,3 %	1,3 %
<b>Cuivre (Cu)</b>	91,4	32,1	9	9,9 %	28,1 %
<b>Mercure (Hg)</b>	36,2	29,4	22,4	61,9 %	76,2 %
<b>Nickel (Ni)</b>	225	103,7	2,2	1 %	2,1 %
<b>Plomb (Pb)</b>	1.190	357,5	72,7	6,1 %	20,3 %
<b>Sélénium (Se)</b>	12	11,1	0,1	1 %	1 %
<b>Zinc (Zn)</b>	1.505	1.456,7	272,3	18,1 %	18,7 %

*Source CITEPA, traitement OPECST*

### ***1.3. Utilisation des phosphates dans le traitement des déchets***

Les phosphates sont utilisés comme matériaux dans de nombreux domaines. La majorité des phosphates 95 % en 1997, est utilisée comme engrais dont il est un des éléments chimiques majeurs nécessaires à la maîtrise et à l'intensification des cultures et agroalimentaire. Le reste des phosphates est surtout utilisé dans l'alimentation animale et en agent séquestrant de calcium dans les détergents [59]. Cependant, l'utilisation des phosphates s'applique aussi dans les dentifrices, les ciments dentaires, les prothèses, l'agroalimentaire (boissons gazeuses), les réfractaires, les céramiques, les pigments, les retardateurs de feu, le traitement des métaux, l'adoucissement de l'eau...[60]. L'intérêt des phosphates est dû aussi bien pour leurs caractéristiques structurales, leurs propriétés physiques, leurs propriétés de surface, leurs stabilités chimiques ou leurs durabilités que pour leurs réactivités avec d'autres matériaux [61]. La famille des apatites est la plus usitée. Cette famille de minéraux est représentée par la formule générale :  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ , avec Me un métal divalent (Ca, Sr, Ba, Pb, Zn, Cd, Fe....),  $XO_4$  un anion trivalent ( $PO_4$ ,  $AsO_4$ ,  $VO_4$  et Y un anion monovalent (F, Cl, Br, I OH...)[62, 63, 64]. Les apatites cristallisent généralement dans une maille hexagonale. Ces structures ont pour propriété de former des solutions solides et d'accepter un grand nombre de substituant. Les apatites présentent aussi des écarts dans leurs stœchiométries importantes. Les lacunes cationiques peuvent affecter deux sites sur dix alors que conjointement les sites anioniques monovalents peuvent être entièrement vacants. Les phosphates apatitiques réagissent avec les métaux lourds pour leur rétention. De plus, les sels de phosphates de métaux lourds sont extrêmement insolubles dans l'eau [61].



**Figure 11 : Structure des apatites**

Les différentes substitutions de l'apatite peuvent modifier le produit de solubilité du minéral. Par exemple, la solubilité des apatites a tendance à diminuer sous l'action des ions carbonates. En raison de la faible solubilité sur un large domaine de pH, les phosphates apatitiques possèdent une grande stabilité géochimique. La stabilisation des métaux toxiques par des phosphates est par conséquent une voie de plus en plus étudiée. En effet, les métaux piégés dans la structure ne peuvent être libérés que par la destruction du réseau cristallin [65].

### ***1.3.1 Les phosphates dans le traitement des eaux résiduaires polluées par les métaux lourds***

Le traitement par les phosphates des eaux polluées en métaux lourds s'effectue principalement par des mécanismes d'échange d'ion, qui peuvent se faire par dissolution précipitation, adsorption en surface ou complexation [66]. Les différents mécanismes peuvent

exister simultanément [67]. Le phosphate de calcium sous forme d'apatite est le phosphate utilisé majoritairement pour le traitement des eaux.

L'apatite a en effet une grande capacité d'échange cationique du  $\text{Ca}^{2+}$  par des cations divalents tout en maintenant sa structure (réaction 1). Le processus d'échange d'ions sur les apatites est irréversible [68] tant que le pH ne varie pas sensiblement : dans ces conditions, les apatites substituées sont donc stables. Le traitement des eaux résiduaires doit se faire dans des gammes de pH compris entre 4 et 6. Pour des pH inférieurs, les cristaux d'apatite se dissolvent par un échange des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par des ions  $\text{H}^+$ . Les métaux ainsi traités sont notamment le Pb[68,16], le Cu [68, 69, 70], le Cd [71, 17, 18, 19, 10, 16], le Zn[71,72, 70, 73],le Mn[69],le Co[69],l'U[22], le Ni[74], le Mg[74]et le Ba[74]. La substitution par des métaux monovalents (Li, Na, K et Cs) est aussi possible [23]



Chaque élément a des propriétés physiques intrinsèques qui déterminent d'une substitution avec le calcium. Les propriétés les plus importantes sont le rayon ionique et l'électronégativité. Par exemplaire, le  $\text{Pb}^{2+}$  qui a un rayon ionique équivalent au  $\text{Ca}^{2+}$  peut se substituer sur tous les sites du  $\text{Ca}^{2+}$ . Par contre, le  $\text{Cu}^{2+}$  ne peut prendre la place que des plus grands sites du  $\text{Ca}^{2+}$ . Vis-à-vis du  $\text{Cd}^{2+}$ , c'est la différence d'électronégativité qui restreint l'échange. Ainsi, lors du traitement d'effluents contenant plusieurs métaux, il apparaît un phénomène de compétition sélective. Ce phénomène peut inhiber les récupérations d'un seul métal [63]. Cependant, d'autres paramètres influencent également la substitution comme le pH [71], la taille des particules d'apatite [72] ou encore leur surface spécifique [75] D'autre part, les propriétés du composé final peuvent être très variable du fait de la substitution simultanée d'autres éléments tels que des oxyanions ou des cations monovalents [63].

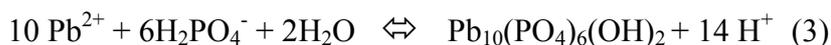
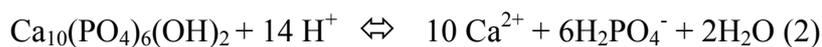
D'autres métaux tels que l'antimoine [66] ou le mercure [70] peuvent être traité par de l'hydroxyapatite. Dans ces cas, il n'y a pas de substitution avec le calcium mais il s'agit d'une adsorption en surface des particules sous forme ionique et non complexe [70].

Il est possible de réduire les coûts de traitement des métaux lourds en utilisant d'autres sources de phosphates tels que les arrêtes de poisson [64]. Le phosphate de titane amorphe granulé de la formule  $\text{TiO}_{1.25}(\text{OH})_{0.47}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.77}(\text{HPO}_4)_{0.13} \cdot 2.3 \text{ H}_2\text{O}$  [76], une série de phosphates de calcium ( $\text{CaHPO}_4$ ) et de magnésium  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  [77] ou encore des groupements phosphates greffés sur des textiles où l'on insère des groupe fonctionnels ( $\text{R---O---PO}_3^{2-}$ ,  $2\text{Na}^+$ ) phosphate pour capter les métaux lourds[78].

### ***1.3.2 Les phosphates dans le traitement des sols pollués***

Le traitement des sols pollués utilisant des phosphates est basé sur le principe de la dissolution sélective suivie de précipitation.

Des sols contaminés par du  $\text{Pb}^{2+}$  peuvent être traités par un amendement d'apatite synthétique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  [79],  $\text{CaHPO}_4$  ou des roches phosphatés [80, 81] voire même de l'acide phosphorique [82]. Les minéraux du plomb dans le sol – $\text{PbO}$  (litharge et massicot) et  $\text{PbCO}_3$  (cerussite)- sont biodisponibles, compte tenu de leurs produits de solubilité. En présence d'eau, selon Laperche et al. [79], les minéraux du plomb se dissolvent simultanément avec l'apatite synthétique (réaction 2) ou les autres sources de phosphate. Puis, les ions formés vont précipiter en hydroxypyromorphite  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  moins solubles selon la réaction 3 et en chloropyromorphite. Le traitement est fortement dépendant du pH et peut être assez long du fait d'une limitation cinétique plutôt que thermodynamique. La réaction de précipitation n'a donc pas besoin de d'être totale si l'ensemble du Pb disponible a réagi.



Un autre procédé en deux étapes, breveté pour stabiliser le Pb dans les sols contaminés, propose de mélanger au matériau à traiter un composé sulfaté puis ensuite un réactif phosphate ([83]).

### ***1.3.3 Les phosphates dans le traitement des boues***

Des sédiments de dragage pollués au Pb peuvent aussi être traités suivants le principe de la dissolution sélective suivie de précipitation. Comme pour les sols pollués, le sédiment est mélangé avec un phosphate calcique solide [80]. Il est aussi possible de réduire la quantité de Pb relarguée des boues de fonderie [84].

Certains phosphates ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) peuvent aussi être utilisés afin de contrôler le pH durant la dénitrification des sédiments de dragage par la respiration microbienne afin de réduire la quantité de contaminants organiques [85]. En effet, des variations de pH diminuent la qualité de la dénitrification.

### ***1.3.4 Les phosphates dans le traitement des résidus solides***

#### **1.3.4.1 Les résidus miniers**

Certains résidus miniers contiennent encore une quantité assez importante de Pb, Cd, Cu et Zn lixiviables qu'il faut stabiliser. Un traitement proposé dans la littérature utilise 15 % de chaux ( $\text{CaO}$ ), 2 % de phosphates solubles et de l'eau [86]. Le traitement induit des transformations minéralogiques ainsi qu'un enrobage des particules par des composés riches en Ca et P [87]. Les phosphosulfates, les sulfates et peut être les sulfites de Pb et Fe sont transformés en hydroxydes de Fe et de Pb. La famille des apatites et celle des phosphates métalliques tertiaires contrôlent la solubilité du résidu traité et donc garantissent la stabilité du matériau du fait de leur faible solubilité.

### **I.3.4.2 Les résidus radioactifs**

Des minéraux stables à structure apatitique se sont formés dans le réacteur nucléaire naturel d'Oklo, à Mounana, au Gabon. Ils contiennent des éléments radioactifs ou des produits de fission sous forme incluse ou substituée [88]. C'est pourquoi les minéraux apatitiques sont envisagés pour le traitement de déchets radioactifs puisqu'il s'agit de véritables matrices naturelles de confinement. De plus, la solubilité des apatites pures diminue avec l'augmentation de la température, ce qui est un avantage pour le stockage des déchets radioactifs dont l'activité est exothermique [89]. De surcroît, la structure cristalline des apatites est bien perturbée par les rayonnements mais ces dernières cicatrisent dès qu'il y a une élévation de température. En effet, une légère augmentation de température permet aux atomes déplacés par l'irradiation de revenir à leurs positions initiales [88].

Il existe différents procédés de traitement des déchets nucléaires utilisant des phosphates. Dans la majorité des cas, une synthèse d'apatite se fait à haute température en même temps que l'incorporation des déchets. Ainsi, la substitution du calcium par un élément radioactif se fait en solution solide. D'autres méthodes procèdent par une encapsulation du déchet.

Le procédé SMITE (Synthetic Mineral Immobilisation TEchnology) combine un traitement hydrométallurgique avec un traitement pyrométallurgique. Les polluants sont incorporés à des minéraux synthétiques dont les équivalents naturels sont très stables comme l'apatite [90].

De l'hydroxyapatite potentiellement substituée est obtenue en mélangeant de façon homogène au moins deux phosphates de calcium (un basique et un acide) avec des additifs. Elle est ensuite mélangée aux résidus radioactifs avant d'être compactés à température ambiante à des pressions allant de 100 à 500 MPa. Un traitement hydrothermal pendant une durée minimum de 8 heures entre 100 et 500°C achève le traitement. Le produit obtenu est massif avec de bonnes

propriétés mécaniques, stables thermiquement et chimiquement, et résistant aux rayonnements nucléaires [91].

Un autre procédé de piégeage des éléments radioactifs consiste en un mélange d'une solution d'hydrogèno-phosphate de sodium et de chlorure de calcium en présence d'une solution contenant un sel halogéné de l'élément à piéger. Le mélange est réalisé à pH légèrement basique (7,5) avec un catalyseur dans un rapport Ca/P compris entre 1,45 et 1,95. L'élément à piéger se substitue alors au calcium de l'apatite synthétisée jusqu'à 10 % en masse du produit final [92]

La synthèse des apatites par réaction solide/solide à haute température (entre 950 °C et 1400 °C) est aussi réalisable. Il est alors possible d'effectuer simultanément de très nombreuses substitutions en obtenant des apatites de formule générale  $M_tCa_xLn_yA_z(PO_4)_u(SiO_4)_{6-u}X$  avec M un métal alcalin, Ln un lanthanide, A un actinide et X du S, F, Cl Br ou O [88]. Part ailleurs, la taille des cristaux peuvent être augmentés par une synthèse sous pression.

Une autre technique de stabilisation de déchets faiblement radioactifs est la macroencapsulation avec une céramique phosphatée. Un mélange d'oxydes de magnésium (MgO) et de phosphate de potassium ( $KH_2PO_4$ ) est chauffé pour former la céramique d'encapsulation : un phosphate potassique et magnésien ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ) stables dans les conditions ambiantes. La céramique, sous forme pâteuse, est alors mélangée au déchet. Une fois le mélange solidifié, il est possible de faire une encapsulation avec la même céramique [93].

La famille des phosphates de zirconium et de sodium, de formule générale  $NaZr_2P_3O_{12}$ , peut être utilisé pour l'immobilisation des déchets nucléaires. En effet, ce composé se caractérise par sa conductivité ionique, par sa faible expansion thermique, sa bonne résistance à la lixiviation et sa flexibilité structurale qui permet d'accepter à un grand nombre d'ions multivalents. Presque la totalité des 42 éléments présents dans un déchet nucléaire typique peut être incorporée dans cette matrice [94].

### **I.3.4.3 Les résidus industriels**

Les techniques de traitement des résidus miniers contenant des métaux lourds par les phosphates se sont développées pour d'autres types de déchets industriels.

La majorité des traitements de résidus radioactifs peut aussi être appliquée aux déchets industriels contenant notamment des métaux lourds. Cependant, si le procédé de synthèse des apatites se fait à haute température et sous forte pression pour fixer les métaux à l'état de céramique, les métaux lourds à faibles températures d'ébullition comme notamment Hg, Cd ne pourront pas être fixés [95].

La technique d'encapsulation permet aussi de stabiliser des déchets solides variés comme des débris de cryofracture (contenant des métaux, du bois, des briques, et du plastique de taille et de forme variables), des briques de plomb, des déchets contaminés en mercure [93].

D'autres techniques ont été mises en place pour le traitement de déchets non radioactifs. Il existe aussi un procédé permettant de substituer l'arsenic au phosphore dans la structure de l'apatite [95]. Cette technique doit pouvoir se généraliser aux éléments de la colonne 5a du tableau périodique mais ne peut fixer la majorité des métaux lourds.

Des métaux lourds peuvent être piégés dans un phosphate de calcium cristallisé à partir d'ions phosphate et calcium. Suite à un chauffage modéré, la matrice évolue vers de la whitlockite ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) dont la stabilité est nettement inférieure à celle de l'hydroxyapatite [89].

Des déchets pollués en plomb peuvent aussi être mélangés à un composé sulfaté puis à un réactif phosphaté de façon à fixer le plomb et donc stabiliser le résidu [83].

#### **I.3.4.4 Les résidus d'incinérations**

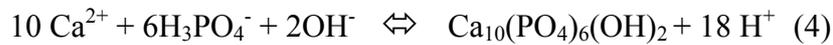
Le traitement de résidus d'incinération par des phosphates est une méthode efficace pour réduire la lixivabilité des métaux traces contenus dans les cendres [96].

Les résidus d'incinération, parfois préalablement lavés, sont traités avec des quantités variables de phosphates solubles, principalement de l'acide phosphorique, et quelquefois avec d'autres additifs, notamment des sels de calcium. Généralement, le produit phosphaté est calciné à moyenne ou haute température pour améliorer les propriétés du produit final.

Dans le cas du traitement d'incinération par le procédé SMITE, les cendres sont lavées avec du NaCl de façon à empêcher la volatilisation de certains composants puisque les sels en excès sont ensuite éliminés. Le résidu est ensuite mélangé avec de l'acide phosphorique dilué, de la chaux et de l'hydroxyde d'aluminium pour obtenir la structure stœchiométrique adéquate pour la formation de minéraux peu solubles comme la spinelle, l'apatite et l'anhydrite après un séchage et une calcination à 1100 °C. Le produit final contient 54 % en poids de cendres et pourrait être utilisable dans les bâtiments et les travaux publics [97].

Le procédé sol/gel phosphocalcique traite les poussières et les résidus d'épuration de fumées d'incinération. La majorité des chlorures solubles est extraite sous forme de sel alcalin. Ensuite, les espèces minérales restantes sont piégées dans une matrice d'apatite. Ce procédé permet de traiter les REFIOM secs et humides, neutralisés à la chaux ou au bicarbonate de sodium [98]. Les résidus sont mélangés à un phosphate acide (6 %  $H_3PO_4$ ) et à une source de calcium (2 %  $Ca(OH)_2$ ) de façon à contrôler le rapport Ca/P. Le mélange est ensuite neutralisé pour former une matrice apatitique (gel) avant une étape de filtration. Le filtrat contenant des chlorures peut être évaporé en formant des sels quasiment purs [99]. Le gel est ensuite séché à 60 °C avant de subir une calcination à 900 °C [100]. Le résidu incorporé dans la matrice peut alors subir différents traitements : soit un traitement classique par cimentation, soit une cristallisation de la matrice par séchage à l'air ou par calcination, soit une vitrification [98]. La formation de

l'hydroxyapatite piège des ions indésirables par substitution et incorporation dans la maille cristalline ou par enrobage des particules. Ainsi, ce procédé permet la stabilisation des déchets à l'échelle atomique et microscopique. La formation de l'hydroxyapatite se fait suivant la réaction 4 :



Puis suit la réaction de substitution isomorphique du calcium par un métal généralement divalent tel que Mg, Pb, Cd... (éq. 5)



La cristallisation des apatites est améliorée par une calcination à 900 °C, ce qui permet une diminution de la lixivabilité des métaux tout en évitant une perte excessive de métaux par volatilisation [100]. Des cendres dopées avec 1 % de Cd ou de Cu confirme l'efficacité du traitement [101, 102]. Le procédé à froid permet de retenir 50 % de métaux ajoutés. La calcination augmente la résistance à la lixiviation des ions métalliques. Le traitement thermique permet l'incorporation des métaux lourds dans la matrice d'hydroxyapatite[100]

Le procédé NEUTREC-solides stabilise des cendres volantes en vue de leur valorisation dans les bâtiments et travaux publics et dans la construction routière. Ce procédé comporte quatre étapes[103]. Les cendres volantes sont d'abord lavées à l'eau avant une filtration qui sépare le gâteau de filtration du filtrat. Ce filtrat sera ensuite utilisé dans le procédé NEUTREC-saumure pour dissoudre les produits sodiques résiduels. Le gâteau est ensuite stabilisé chimiquement avec de l'acide phosphorique puis traité thermiquement pour obtenir un résidu valorisables. Une dernière étape de compactage avec des liants hydrauliques peut aussi être envisagées [104].

Le procédé de phosphatation des chlorures métalliques à température élevée (entre 500 et 1200°C) transforme les chlorures métalliques en phosphates métalliques moins solubles par l'ajout d'un composé contenant du phosphore comme de l'acide phosphorique. Le produit obtenu, s'il n'est pas suffisamment insoluble, peut subir ensuite les traitements classiques de stabilisation : la vitrification ou le bituminage [105].

Le procédé WES-PHix immobilise le plomb et le cadmium des résidus solides de combustion (REFIOM et mâchefers) en utilisant de la chaux et des phosphates, ce qui diminue la solubilité de certains métaux lourds [106]. Le mélange composé de résidus, de phosphate soluble (de 1 à 8 % en poids de cendres), de chaux et d'eau est séché de façon à former des phosphates métalliques stables et résistant à la lixiviation. La réaction est assez rapide [96] mais l'optimisation du procédé impliquerait une plus grande quantité d'eau et un temps de réaction plus important [107]. La pérennité du matériau final a été démontrée sous des conditions atmosphériques [96].

### ***1.3.5 Conversion des chlorures de métaux lourds en verre de phosphate***

Les poussières issues de la vitrification des REFIOM sont composées principalement d'un résidu chloruré, enrichi en composés toxiques, contenant à la fois des métaux lourds et des alcalins. La présence de chlorures, fortement solubles et volatils, au sein de ce résidu interdit non seulement la valorisation immédiate des métaux lourds, mais également leur inertage par des procédés de stabilisation à froid ou de vitrification. Une étude précédente, effectuée au laboratoire par S. DONZE (1999)[108], a proposé une étape de conversion des chlorures de métaux lourds en phosphate afin de les récupérer sous une forme stable chimiquement et thermiquement. Pour cela, l'étude s'est portée sur une conversion thermique des chlorures de métaux lourds en verres de phosphate La réaction de conversion s'effectue par un mélange de

chlorures de métaux lourds avec un phosphate d'ammonium. La réaction de conversion peut être décrite globalement par l'équation.



(Me = Pb, Zn, Cd ....)

L'utilisation du phosphate d'ammonium (DAP :  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), est judicieuse car elle présente l'avantage de conduire à la récupération des chlorures sous la forme de chlorure d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , dont la température de sublimation est égale à  $340^\circ\text{C}$ , et qui donne par condensation une poudre blanche finement divisée.

Dans un premier temps, l'étude de S. DONZE a portée sur la conversion d'un mélange « modèle » simplifié ne contenant que  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{CdCl}_2$ . En fonction de la composition du mélange réactionnel, les différentes séquences réactionnelles conduisant à l'incorporation des métaux lourds au sein de la matrice phosphate, ainsi que le mode d'élimination des chlorures ont été déterminés. Il a notamment étudié la réaction de  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{CdCl}_2$  avec le précurseur phosphaté,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , mais également le rôle de  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette réaction conduit à l'élimination des chlorures sous la forme  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{HCl}$ . Ce mode d'élimination des chlorures sous forme d'un solide s'avère particulièrement attrayant dans la mesure où il évite les traitements successifs inhérents à la gestion des saumures (cas des traitements apatitiques).

S. DONZE s'est ensuite attaché à étendre la conversion aux cendres secondaires riches en chlorures d'alcalins,  $\text{NaCl}$  et  $\text{KCl}$  qui sont des composants essentiels des cendres volantes secondaires). L'étude de la conversion à haute température d'un mélange  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  par  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  a été réalisée. Dans ce cas, il a mis en évidence l'importance de la composition du mélange réactionnel sur le mode d'élimination des chlorures. En effet, pour certaines compositions de mélanges réactionnels, lors de la réaction de conversion, des chlorures réagissent avec l'eau générée au cours du procédé et entraîne la formation de l'acide chlorhydrique. Il apparaît que le dégagement d' $\text{HCl}$  au cours de tout procédé de traitement des

métaux lourds doit être proscrit dans la mesure où celui-ci implique la mise en place des mêmes procédés de traitement de fumées que ceux qui génèrent les REFIOM. C'est pourquoi, afin d'écartier cette contrainte, l'application de la conversion des chlorures en phosphates nécessite l'utilisation de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  en quantité telle que le rapport molaire  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 / \Sigma$  chlorures soit supérieur ou égal à 1,1.

Dans cette plage de composition, plus de 95 % des métaux lourds sont incorporés au sein de la matrice phosphate. En outre, les chlorures qui sont éliminés lors de la conversion sont récupérés en totalité sous la forme de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dès  $300^\circ\text{C}$ , ce qui constitue un des principaux avantages de cette conversion.

---

[1] ADEME, Déchets municipaux : les chiffres clés - Données 2000 et estimations en millions de tonnes (Mt), (2000), <http://www.ademe.fr/Collectivites/Dechets-new/Mots-chiffres/chiffres-cles/dec01.htm>

[2] MAYSTRE L.Y., Duflon V., Diserens T., Leroy D., Simos J., et Viret F. Déchets urbains : Nature et caractérisation, Presses polytechniques et universitaires romandes (1994).

[3] Nedey F, Politique : Quelle loi pour les déchets de demain ? Décision Environnement, Dossier Déchets Ménagers, 87 (2000) 32.

[4] Miquel G. et Poignant S., Les techniques de recyclage et de valorisation des déchets ménagers et assimilés, Assemblée Nationale Sénat (1999).

[5] Gagnepain B., Spéciation des métaux lourds dans les résidus solides d'usines d'incinération d'ordures ménagères et contribution à l'interprétation des processus de valorisation. Thèse, Univ. de Perpignan (1998).

[6] ADEME., Enquête sur les installation de traitement des déchets ménagers et assimilés : Bilan général, ITOM 2000 (2000).

- 
- [7] Navarro. A., Construction chapitre Gestion et traitement des déchets, Ed. Techniques de l'ingénieur, C4260 (1993).
- [8] loi N°92-646 du 13 Juillet, Code permanent environnement et nuisances, Editions législatives, Journal officiel, Bulletin 163 (1992) 8131.
- [9] Arrêté du 18 décembre, Modifié relatif au stockage de déchets dangereux ultimes et stabilisés. Arrêté, Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (1992).
- [10] Maes M., Le prix des déchets- Ed. Pierre Johanet et ses fils (1995).
- [11] ADEME, Dix ans de politique déchets: premier bilan. La lettre ADEME (2002).
- [12] Madoui. L., Recyclage : premier comparatif européen. Décision Environnement, Dossier Déchets Ménagers 87 (2000) 45.
- [13] MAYS. P., Environ. Tech. 198 (2000) 41
- [14] LE GOUX J.Y. et Douce C., L'incinération des déchets ménagers. Economica (1995).
- [15] DESACHY C. - L'histoire et l'évolution de la réglementation de l'incinération des déchets. TSM, 4 :(1999) 62.
- [16] Abanades S., Comportement des métaux lourds dans les procédés d'incinération de déchets ménagers. Thèses. Univ. de Perpignan (2001).
- [17] Arrêté du 20 septembre, relatif au installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux. Arrêté, Ministère de l'écologie et du développement durable (2002).
- [18] BICOCCHI S., Les polluants et les techniques d'épuration des fumées- Cas des unités de destruction thermique des déchets- Etat de l'art. Lavoisier Tec et Doc (1998).
- [19] DOUTE C., Delfau J.L., and Vovelle C., Mécanismes de formation des dioxines et des furanes dans les incinérateurs de déchets ménagers. Ed. ADEME Journées techniques de l'ADEME, CD-ROM, (1999) 1-12.

- 
- [20] VOGG H., Metzger M., and Stieglitz L., *Waste Manag. & Res*, 5, (1987) 285.
- [21] Mulet J.C., *Minimiser la formation des dioxines dans les UIOM*, Ed. ADEME, Journées techniques de l'ADEME, CD-ROM, (1999) 1-17.
- [22] BARD D., *Effet sanitaires des dioxines et composés voisins*, Ed. ADEME Journées techniques de l'ADEME, CD-ROM, (1999) 1-8.
- [23] Chesner W.H, *Solid Waste tech.*, November-December, (1994) 36.
- [24] Mulder. E., *Actes du congrès international sur les Procédés de Solidification et de stabilisation des déchets*, Nancy – France, 28 Novembre – 1 Décembre, Ed J.M. Cases and F. Thomas, (1995), 270.
- [25] Mulder E., *Waste Manage.*, 16(1-3) (1996) 181.
- [26] Fourcy P., Garcia-Diaz E., Blondin J., and Siwak J.M., *Solidification/Stabilisation of MSWI residues using coal combustion by-product, comparative result*. Ed. Second European Congress of Chemical Engineering, CD-ROM, (1999) 1
- [27] ADEME., *Les techniques de stabilisation des déchets industriels spéciaux.*, ADEME (1996).
- [28] Laborde *Actes du congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets* Nancy – France, 28 Novembre – 1 Décembre, Ed J.M. Cases and F. Thomas (1998) 302.
- [29] PRESHIA.M., *Traitement des résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères : Le procédé SOLATECH.*, Ed. *Stab et Env* 99, (1999) 462.
- [30] DERIE R., *Chimie Nouvelle*, 10(37) (1992)1091.
- [31] UCHIDA T., Itoh I., and Harada K., *Waste Manage.*, 16(5/6) (1996) 475.
- [32] HERMENT R., *Actes du congrès international sur les Procédés de Solidification et de Stabilisation des déchets* 28 Novembre-1 Décembre, Ed. J.M. Cases and Thomas (1995) 223

- 
- [33] LABORDE A., Actes du congrès international sur les Procédés de Solidification et de Stabilisation des déchets, 28 Novembre-1 Décembre., *Ed. J.M. Cases and Thomas*, (1995) 227.
- [34] Levasseur J.P. and Seguy Y, Actes du congrès international sur les Procédés de Solidification et de Stabilisation des déchets 28 Novembre-1 Décembre, *Ed. J.M. Cases and Thomas* (1995) 231.
- [35] PRESCHIA M., Traitement des résidus d'épuration des fumées d'incinérations d'ordures ménagères- Le procédé SOLATECH., *Ed Stab et Env 99*, (1999) 462.
- [36] SOLVAY. NEUTREC, Epuration des fumées et valorisation des résidus. Rapport technique, SOLVAY. (1999)
- [37] DERIE R., *Waste Manage.*, 16(8): (1996) 711.
- [38] DERIE R. Procédé d'inertage des cendres. Fascicule de brevet européen- Office européen des brevets EP 0 883 585 B1, Solvay, (1997).
- [39] DERIE R. and Depaus C., Sur le comportement des polluants minéraux et organiques au cours du procédé NEUTREC d'inertage des cendres volantes d'incinération d'ordures ménagères. In *Stab et Env 99*, (1999) 269.
- [40] IRETSKAYA S., Nzihou A., Zahraoui C., and Sharrock P., *Environ. Prog.*, 18(2): (1999) 144.
- [41] DAVILLER D., Charpentier P., and Rizet L., Gestion des résidus d'incinération des ordures ménagères. In *Stab et Env 99*, (1999) 287
- [42] CRANNELL B.S., Eighmy T.T., Krzanowski J.E., Eusden Jr J.D., Shaw E.L., and Francis C.A., *Waste Manage.*, 20 (2000)135-148,
- [43] White T.J., Actes du congrès international sur les Procédés de Solidification et de Stabilisation des déchets 28 Novembre-1 Décembre, In *J.M. Cases and Thomas* (1999).

- 
- [44]Pöllmann H., Actes du congrès international sur les Procédés de Solidification et de Stabilisation des déchets, 28 Novembre-1 Décembre, In J.M. Cases and Thomas (1999).
- [45] ECKE H., Sakanakura H., Matsuto T., Tanaka N., and Lagerkvist A., Waste Manage. & Research, 18 (2000) 41.
- [46]Vogel K. and Brown D., Chapter IV. County Municipal Solid Waste Incinerator Ash Management, Ed Mercer, (1997) 88.
- [47] EDF- Vitrification des REFIOM -[http://www.edf.fr/index.php4?coe\\_i\\_id=20096](http://www.edf.fr/index.php4?coe_i_id=20096)
- [48] Europlasma – vitrification des refiom -<http://www.europlasma.com/savoir/savoir-troimetier/sav-troi-fabrication/principale-sav3.htm>
- [49] Handbook of chemistry and physics- 69th Edition, Weat-CRC Press- 1988-1989, ISBN 0-8493-0469-5.
- [50] Dr Pardos Michel et Prof. Dominik Janusz, Contamination en métaux lourds et en micropolluants organiques des grands cours d'eau suisses : état des lieux et conséquences pour les poissons ; Institut F.-A. Forel, Université de Genève, (2000)1290
- [51] Launay J., Gestion des sols et apports de déchets organiques, rapport Conseil scientifique régional de l'environnement (2003).
- [52] MIQUEL G., Effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (2000-2001) 261.
- [53] Beauchamp Jacques, Les molécules Humiques, université de Picardie Jules Vernes, <http://www.u-picardie.fr/~beaucham/mst/humus.htm>
- [54] Mandiki Robert, Etude des communautés ichthyologiques dans différents types de mares et étangs de Belgique et influence des contaminations en xénobiotiques, mémoire (2003)
- [55] BLUMER, W. and Reich, T, Environ.Inter. (1980)
- [56] Fels L.M., Wunsch M., Barnowski J., Nephrol.Dial.Transplant.; 13 (1998) 2248.

- 
- [57] Ling J.L., HoH. H., Yu C.C., *Ann. Intern. Med.*, 130 (1999) 7.
- [58] Elinder C.G., *Epidemiology and toxicity of cadmium*.[www.uptodate.com](http://www.uptodate.com)
- [59] Le phosphate,. les matières premières minérales : Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie, (1997) 122
- [60] Hudson R.B. and Dolan M.J., chapter Phosphoric acid and phosphates, *Encyclopedia of Chemical technology*, 17 (1982) 426-472.
- [61] T. Kanaza., *Inorganic Phosphate Materials*, Elsevier 52 (1982) 1-129, 199-219, 265-281.
- [62] CARPENA J. and Lacout J.L., *act chim.*, 2 (1997) 3.
- [63] MA Q.Y., Traina S.J., Logan T.J. and Ryan J.A., *Environ. Sci. Technol.*, 28(7) (1994) 1219.
- [64] REY C., *act chim.*, (1995) 41.
- [65] Haguenaer B., Nion S., Schreiner D., Albouy M., Delétie P., Damien A., and Gutierrez G., *Actes du congrès international sur les procédés de Solidification et de Stabilisation des déchets*, , Nancy – France, 28 Novembre, In J.M. Cases and F. Thomas, 1995. 327
- [66] A.G. Leyva, J. Marrero, P. Smichowski, and D. Cicérone., *Environ. Sci. and Tech.*, 35(18) (2001) 3669.
- [67] MAVROPOULOS E., Rossi A.M., Costa A.M., Ferez C.A.C., Moreira J.C., and Saldanha M., *Environ. Sci. and Tech.*, 36(7) (2002) 1625.
- [68] Takeuchi Y. and Arai H., *J. Chem. Engin. of Japan*, 23(1) (1990) 75.
- [69] SUZUKI T., Hatsushika T., and Miyaké M.. *J. Chem. Soc*, 78 (1982) 3605.
- [70] SUZUKI T. and Hayakawa Y, *International Congress on Phosphorus Compounds*, Rabat, (1977) 381.
- [71] Chen X., Wright J.V., Conca J.L., and Peurrung., L.M. *Environ. Sci. and Tech.*, 31(3) (1997) 624.
- [72] Prasad M., Saxena S., Amritphale S.S., and Chandra N., *Environ. Tech.*, 22(4) (2001) 367.

- 
- [73] Chen X., Wright J.V., Conca J.L., and Peurrung L.M., *Environ. Sci. and Tech.*, 31(3) (1997) 624.
- [74] Suzuki T., Hatsushika T., and Hayakawa Y., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77 : (1981) 1059.
- [75] Da Rocha N.C.C., De Campos R.C., Rossi A.M., Moreira E.L., Barbosa A.D.O., and Moure G.T., *Environ. Sci. and Tech.*, 36(7) (2002) 1630.
- [76] Clearfield A., Bortun A.I., Khainakov S.A., Bortun L.N., Strelko V.V., and Khryaschevskii V.N., *Waste Manage.*, 18 (1998) 203.
- [77] SHASHKOVA I.L., Rat'ko A.I., and Kitikova. N.V., *Coll. and Surf.*, 160 (1999) 207.
- [78] LACOUR S., Bollinger J.C., Serpaud B., Chantron P., and Arcos R., *Anal. Chim. Acta*, 428 (2001) 121.
- [79] LAPERCHE V., Traina S.J., Gaddam P., and Logan T.J., *Environ. Sci. and Tech.*, 30(11) (1996) 3321.
- [80] Ryan J.A., Logan T.J., Ma Q.Y., and Traina S.J., Method for in-situ immobilization of lead in contaminated soils, wastes, and sediments using solid calcium materials. United States Patent US5512702, The Ohio State University Research Foundation, (1996).
- [81] Ryan J.A., Zhang P., Hesterberg D., Chou J., and Sayers D.E.. *Environ. Sci. and Tech.*, 35(18) (2001) 3798.
- [82] Yang J., Mosby D.E., Casteel S.W., and Blanchard R.W.. *Environ. Sci. and Tech.*, 35(17) (2001) 3553.
- [83] Pal D. and Yost K.. Fixation and stabilization of lead in contaminated soil and solid waste. United States Patent US5193936, MAECORP Incorporated (1993).

- 
- [84]Barth E.F. and Barich J.J., Actes du congrès international sur les Procédés de Solidification et de Stabilisation des déchets 28 Novembre - 1 Décembre, In J.M. Cases and F. Thomas, (1995). 391.
- [85] Rust C.M., Aelion C.M., and Flora J.R.V., *Wat. Res.*, 34(5) (2000) 1447.
- [86] Eighmy T.T., Eusden J.D. Jr, Gallagher L., Crannell B.S., and Krzanowski J.R.. Phosphate stabilization of mine tailings from Leadville, Colorado. In *Stab et Env 99* (1999) 26.
- [87]Eusden Jr J.D., Gallagher L., Eighmy T.T., Crannell B.S., Krzanowski J.R., Butler L.G., Cartledge F.K., Emery E.F., Shaw E.L., and Francis. C.A., *Waste Manage.*, 22 (2002)117.
- [88] CARPENA J. and Lacout J.L., *Act. Chim.*, 1 (1997) 3.
- [89] Haguenaer B., Nion S., Schreiner D., Albouy M., Delétie P., Damien A., and Gutierrez G., Actes du congrès international sur les Procédés de Solidification et de Stabilisation des déchets 28 Novembre - 1 Décembre, In J.M. Cases and F. Thomas, (1995) 506.
- [90] WHITE T. and Toor I., *JOM*, (1996) 54.
- [91]Carpena J., Donazzon B., Lacout J.L., and Dechambre G.. Procédé de conditionnement de déchets industriels, notamment radioactifs, dans des céramiques apatitiques. Demande de brevet d'invention FR2772651, Commissariat à l'Energie Atomique, (1997).
- [92] Haguenaer B., Nion S., Schreiner D., Albouy M., Delétie P., Damien A., and Gutierrez G., Actes du congrès international sur les Procédés de Solidification et de Stabilisation des déchets 28 Novembre - 1 Décembre, In J.M. Cases and F. Thomas, (1995) 506.
- [93] SINGH D., Wagh A.S., Tlustochowicz M., and Jeong S.Y., *Waste Manage.*, 18 (1998) 213.
- [94] Scheetz B.E., Agrawal D.K., Breval E., and Roy R., *Waste Manage.*, 14(6) (1994) 489.
- [95] Haguenaer B., Nion S., Schreiner D., Albouy M., Delétie P., Damien A., and Gutierrez G., Actes du congrès international sur les Procédés de Solidification et de Stabilisation des déchets 28 Novembre - 1 Décembre, In J.M. Cases and F. Thomas, (1995) 506.

- 
- [96]. Lyons M.R., The use of soluble phosphates to stabilize heavy metals in fly ash. In Thomas Telford, (2000) 87.
- [97] White T.J., Actes du congrès international sur les Procédés de Solidification et de Stabilisation des déchets, 28 Novembre - 1 Décembre, In J.M. Cases and F. Thomas,(1995) 93.
- [98] Sharrock.P., Procédé de traitement des poussières ou de résidus d'épuration de fumées d'incinération par sol-gel phosphocalcique. Brevet d'invention FR2739793, MCP SARL, (1995).
- [99] NZIHOU A. and Sharrock P., Waste Manage., 22 (2002) 235.
- [100] Iretskaya S., Nzihou A., ZahraouC. i, and Sharrock P., Environ. Prog., 18(2) (1999) 144.
- [101] NZIHOU A. and Sharrock P.. Extraction of chloride from fly ash and stabilisation of thé residues by a hydropylapatite sol-gel process. In Stab et Env 99, (1999) 30.
- [102] Nzihou A. and Sharrock P., Second European Congress of Chemical Engineering, In European Fédération of Chemical Engineering, CD-ROM, (1999) 1.
- [103] Derie R. and Depaus. C., In Stab et Env 99, (1999) 269.
- [104] DERIE R.. Procédé d'inertage de cendres. Fascicule de brevet européen - Office européen des brevets EP 0 883 585 B1, SOLVAY, (1997).
- [105] Cartier R., Longuet T., Boen R., and Bres J.C., Traitement des cendres volantes issues d'un incinérateur de déchets et contenant des chlorures de métaux toxiques. Demande de brevet d'invention FR2734181, Commissariat à l'Energie Atomique, (1995).
- [106] O'HARA M.J. and Surgi M.R.. Immobilization of lead and cadmium in solid residues from thé combustion of refuse using lime and phosphate. United States Patent US4737356, Wheela-brator Environmental Systems Inc., (1988).
- [107] Eighmy T.T., Crannell B.S., Butler L.G., Cartledge F.K., Emery E.F., Oblas D., Krzanowski J.E., Eusden Jr J.D., Shaw E.L., and Francis C.A.. Heavy Métal Stabilization in Municipal (1998).

---

[108] DONZE S., Procédé de conversion des chlorures de métaux lourds en verres de phosphate,  
Thèse Univ. de Compiègne (1999).



**Chapitre II :**  
**La conversion**  
**des chlorures d'étain**

<b>Chapitre II : La conversion des chlorures d'étain.</b>	<b>89</b>
<b>II.1. Conversion des chlorures d'étain en phosphates de d'étain</b>	<b>89</b>
II.1.1 Etude du procédé de conversion dans le système $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	89
1.1.1 Influence de la température	89
a) Influence du temps de réaction	90
b) Influence de la composition	91
II.1.2 Influence de NaCl et KCl sur le procédé de conversion de $\text{SnCl}_2$ en verres de phosphates.	94
1.2.1 Procédure expérimentale	94
1.2.2. Résultats	96
1.2.3 Etude du redox lors de la conversion	97
<b>II.2. Influence de la présence de <math>\text{SiO}_2</math> et <math>\text{CaO}</math> sur la conversion de <math>\text{SnCl}_2</math> en phosphate</b>	<b>98</b>
II.2.1 Conversion du mélange $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en présence de charges $\text{SiO}_2$ et $\text{CaO}$	98
2.1.1 Procédure expérimentale	98
2.1.2 Résultat	100
<b>II.3 Cendre volante industrielle :</b>	<b>102</b>
<b>II.4 Conclusion</b>	<b>104</b>



# Chapitre II : La conversion des chlorures d'étain.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, la vitrification est un traitement incomplet qui génère des cendres volantes secondaires. Elles sont composées de 60% de chlorure d'alcalins et 10% de chlorure de métaux lourds. Ces caractéristiques confèrent aux cendres volantes secondaires une forte solubilité et une faible stabilité thermique, ce qui rend impossible le retraitement direct par incinération. Pour remédier à cette problématique, une réaction de conversion peut être réalisée sur les chlorures de métaux lourds avec un phosphate d'ammonium. Nous étudierons, dans un premier temps, la conversion du chlorure d'étain (seul et en présence d'alcalins) par des phosphates. Puis nous examinerons la conversion en présence de charges de réactivités différentes. Enfin, nous testerons la réaction avec une cendre industrielle.

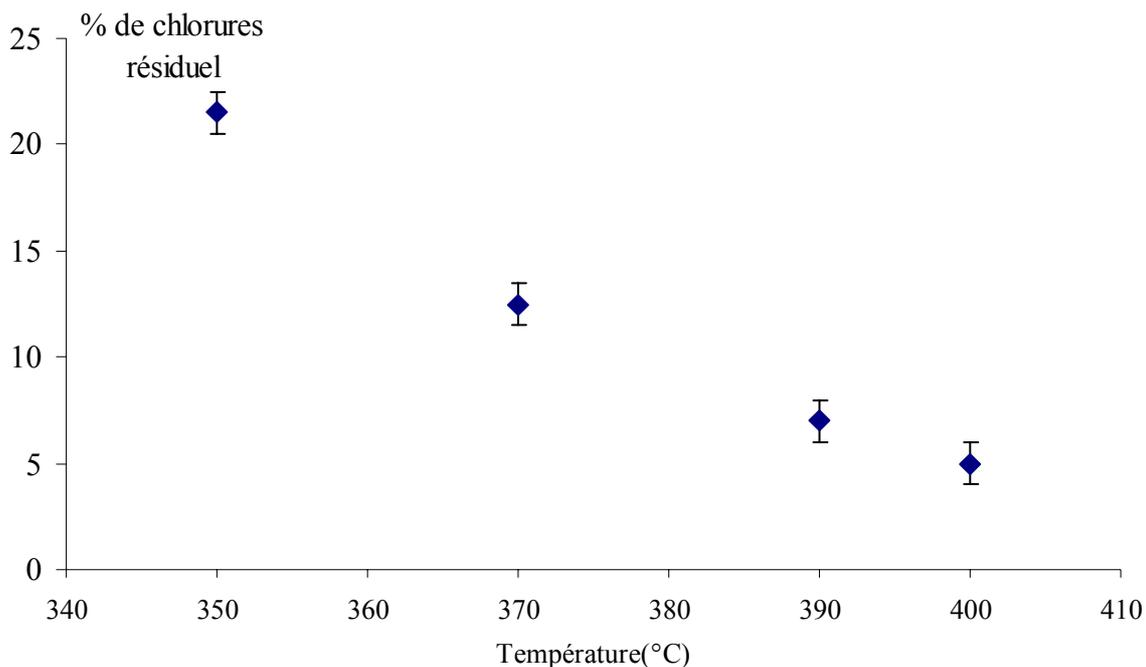
## *II.1. Conversion des chlorures d'étain en phosphates de d'étain*

### *II.1.1 Etude du procédé de conversion dans le système $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$*

Plusieurs paramètres peuvent influencer la conversion du chlorure d'étain par les phosphates. En particulier des paramètres de procédé comme la température, le temps de réaction et la composition.

#### **II.1.1.1 Influence de la température**

Une composition 50  $\text{SnCl}_2$ -50  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  est traitée à différentes températures de 350°C à 410°C. Le traitement est constitué d'un palier à 200°C pendant 1 heure, puis d'un palier à 300°C pendant une heure, et enfin d'un palier à la température choisie. Le dosage des chlorures, témoins de l'évolution de la réaction, est ensuite effectué par potentiométrie.



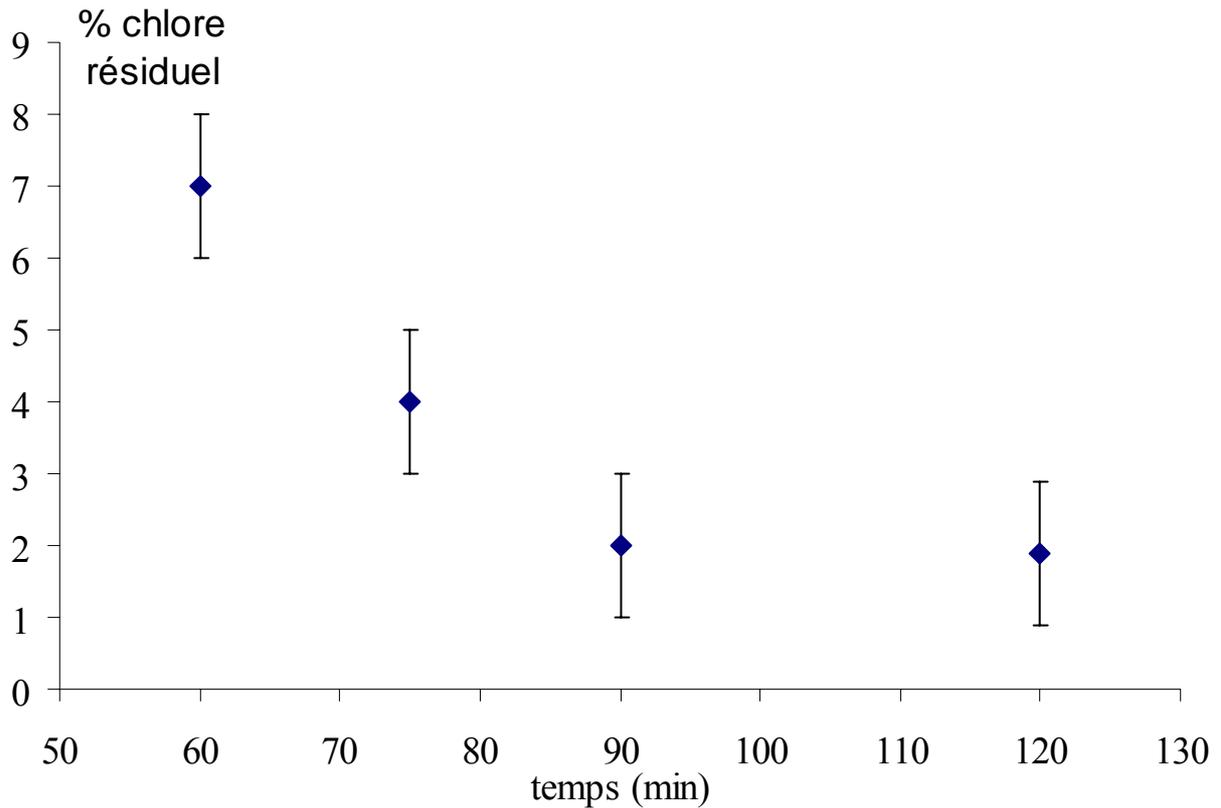
**Figure 1 : Pourcentage de chlorures résiduel en fonction de la température**

A la fin de la conversion, le mélange réactionnel se présente sous la forme d'une phase visqueuse, transparente et homogène. A 410°C, nous obtenons une phase hétérogène contenant un précipité blanc. Toutefois, nous constatons que l'augmentation de la température conduit à la diminution de la teneur en chlorures.

Nous en concluons que le traitement constitué d'une étape à 200°C pendant 1 heure, puis d'une étape à 300°C pendant une heure, et enfin d'une étape à la température de 400°C donne les meilleurs résultats. Pour une température supérieure à 400°C, l'oxydation à l'air donne un précipité blanc, ce qui n'a pas permis de doser les chlorures.

#### **a) Influence du temps de réaction**

La composition 50 SnCl<sub>2</sub> - 50 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> est portée à 400°C. La dernière étape du traitement thermique varie entre 1 à 2 heures.



**Figure 2 : Pourcentage de chlorures résiduels en fonction du temps de réaction à 400°C**

Nous constatons (Figure 2) qu'il y a une diminution des chlorures résiduels au bout d'1 h 30. Pour une augmentation plus importante du temps, le résultat ne varie pas. Nous pouvons dès lors optimiser le traitement thermique en finissant par un palier d'1h30.

#### **b) Influence de la composition**

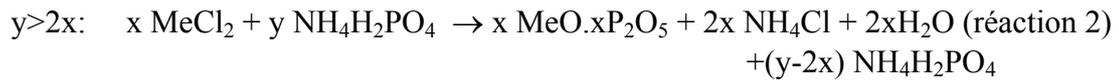
La quantité de chlorures de métaux lourds convertis par réactions avec les phosphates dépend de la composition initiale du mélange réactionnel :[1]

- **pour une composition stœchiométrique**

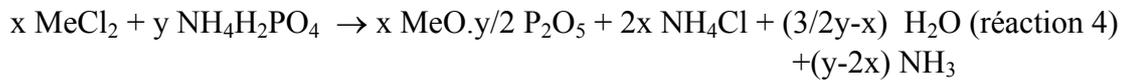


Phosphate de métaux lourds

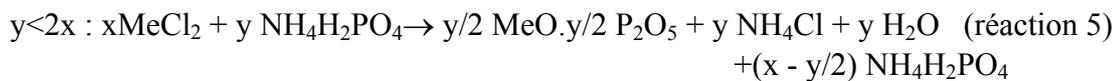
- **avec  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  en excès**



Ce qui donne de façon globale,



- **avec MeCl<sub>2</sub> en excès**



Selon ce modèle, il apparaît que la conversion des chlorures de métaux lourds en phosphate de métaux lourds est complète seulement si  $y \geq 2x$ . Dans le cas où il y a excès de chlorures dans le mélange initial, il y a rétention de chlorures résiduels dans le phosphate de métaux lourds [2].

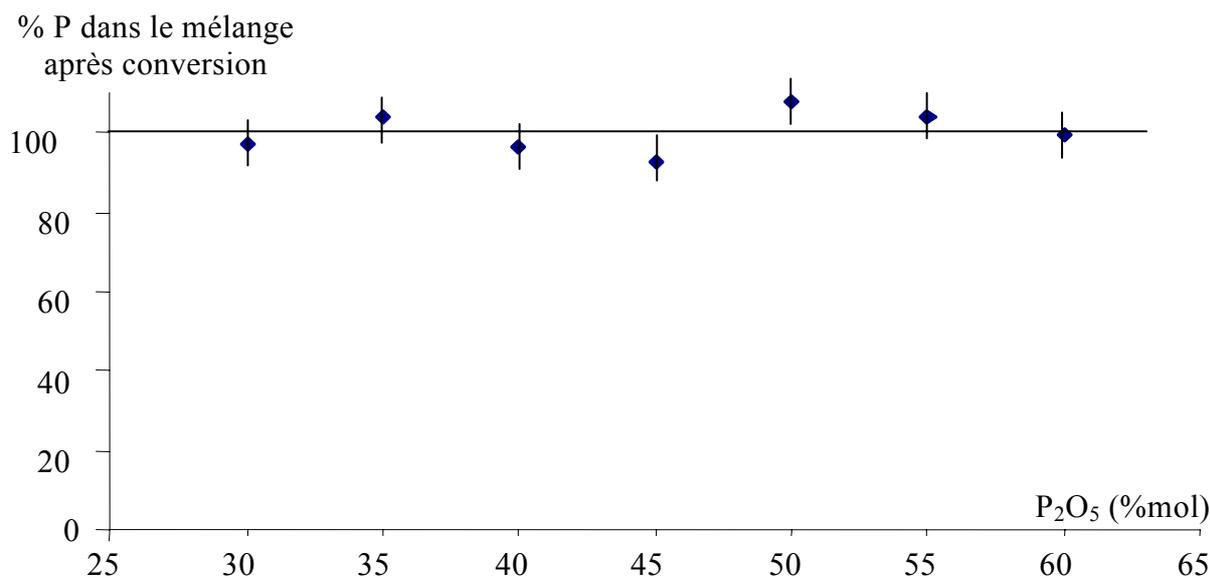
Des analyses élémentaires et de bilans de matière ont été entrepris pour connaître la faisabilité de la conversion suivant le modèle.

Nous avons fait varier la proportion de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans le mélange réactionnel de 30% à 55% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le traitement thermique choisi est celui appliqué précédemment, hormis le dernier palier dont la température est fixée à 400° pendant 90 minutes. Le dosage des chlorures est effectué. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1:

**Tableau 1 : Compositions des différents mélanges avant et après la conversion**

Avant conversion		Après conversion			
SnCl <sub>2</sub> av conv	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> av conv	%chlorures résiduel/ chlorures avant conversion	%Sn tot	%SnCl <sub>2</sub>	%SnO ap conv
70	30	100	70,93	70,93	0,00
65	35	79	63,67	50,30	13,37
60	40	52	61,40	31,93	29,47
55	45	30	58,32	17,50	40,82
50	50	1	46,17	0,46	45,71
45	55	0	42,83	0	42,83
40	60	0	40,34	0	40,34

Le Tableau 1 présente les résultats du suivi de la conversion d'un mélange SnCl<sub>2</sub> en produit phosphaté par dosage du Cl<sup>-</sup> et de Sn. On remarque que pour les mélanges dont la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est inférieure à 50 % (% molaire), c'est-à-dire le rapport  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{MCl}_2 < 2$ , le mélange réactionnel contient des chlorures de métaux lourds en excès comme l'indiquait le modèle. Parallèlement nous n'observons pas, quel que soit le mélange réactionnel, de perte de phosphate après traitement (Figure 3). Il en est de même pour l'étain (Tableau 1)



**Figure 3: Pourcentage de phosphore dans la conversion du binaire SnCl<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Nous pouvons en conclure que pour le binaire, le traitement thermique a permis de convertir la totalité des chlorures en phosphates pour des concentrations supérieures à 50 % de phosphates. Cela rejoint les résultats obtenus lors des travaux précédents de S. DONZE pour les chlorures de plomb et de cadmium [1].

### ***II.1.2 Influence de NaCl et KCl sur le procédé de conversion de SnCl<sub>2</sub> en verres de phosphates.***

Nous avons vu au chapitre I que les cendres secondaires sont riches en chlorures, particulièrement en chlorures d'alcalins. Dans cette partie, nous sommes amenés à envisager leur influence sur le taux de conversion des chlorures de métaux lourds

#### **II.1.2.1 Procédure expérimentale**

Les mélanges réactionnels sont élaborés à partir de SnCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl, et NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. SnCl<sub>2</sub> a été préparé par déshydratation de SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O avec de l'anhydride acétique pendant 1h30, puis filtration et lavage du précipité avec de l'éther déshydraté. Ces compositions ont été

choisies avec un rapport  $\frac{\Sigma \text{chlorures d'alcalins}}{\Sigma \text{chlorures de métaux lourds}} = 8$ , de sorte qu'elles soient représentatives de la proportion des cendres secondaires.

Deux séries de compositions ont été réalisées où nous avons fait varier la quantité de  $P_2O_5$ . La série A a pour objectif d'étudier le comportement de la conversion lors d'un excès de chlorure. La série B permet l'étude de la conversion lors d'un excès de phosphates.

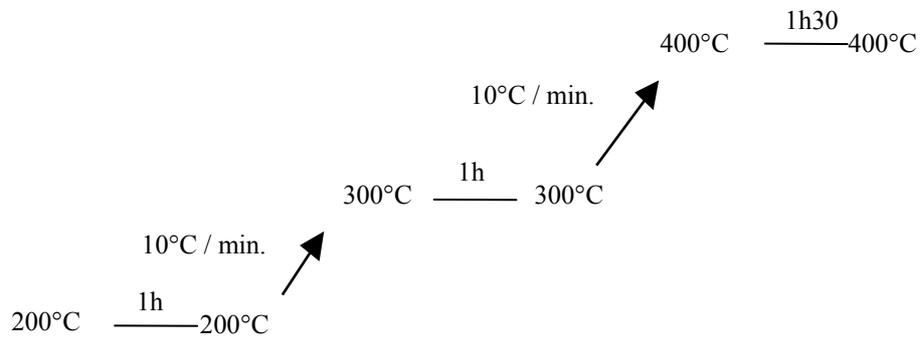
Les compositions molaires des séries de mélanges réactionnels sont regroupées dans le tableau 2:

**Tableau 2: Composition molaire des mélanges réactionnels**

Ech	NaCl	KCl	SnCl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	r
A1	18	18	4,5	55	8
A2	20	20	5	50	8
A3	22	22	5,5	45	8
A4	24	24	6	40	8
A5	26	26	6,5	35	8
B1	14	14	3.5	60	8
B2	16	16	4	55	8
B3	18	18	4,5	55	8
B4	20	20	5	50	8
B5	22	22	5,5	45	8

Nous avons respecté le même traitement thermique que celui qui a été établi pour l'étude du mélange de SnCl<sub>2</sub> et NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

La Figure 4 présente les différentes étapes.



**Figure 4: Traitement thermique de conversion des mélanges expérimentaux**

### II.1.2.2. Résultats

Le dosage en ICP de ces mélanges (tableau 2) a été effectué. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3:

**Tableau 3 : Composition molaire des mélanges réactionnels après traitement thermique (mesurés par ICP)**

Composition molaire (%)					
Ech	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	[Cl]
A1	54	7	21	21	0.1
A2	49	9	21	24	0.1
A3	45	8	23	27	1
A4	38	10	26	30	4
A5	36	9	28	30	7
B1	64	6	14	16	0
B2	59	7	16	18	0
B3	54	8	20	20	0.1
B4	50	10	20	22	0.1
B5	45	10	23	25	1

L'ajout de NaCl et KCl aux métaux lourds lors de la conversion par les phosphates fait apparaître les mêmes résultats que pour le système sans alcalin. Des concentrations supérieures à 50 % en phosphate conduisent à une conversion totale des chlorures en phosphates. De plus, on peut constater que pour les différentes compositions étudiées, le procédé permet l'incorporation dans les phosphates de plus de 95% d'étain. La conversion étant complète, nous obtenons un système SnO-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, qui sera celui que nous étudierons au chapitre III.

### II.1.2.3 Etude du redox lors de la conversion

L'objectif de cette partie est de déterminer la proportion en étain aux degrés d'oxydation +II et +IV présents dans les mélanges réactionnels après la conversion.

La mesure du redox a été réalisée de la manière suivante : après mise en solution, l'étain total a été mesuré par ICP, et la proportion d'étain II par polarographie sur les mélanges réactionnels ayant subi le traitement thermique (voir figure 4).

**Tableau 4 : Redox des mélanges réactionnels après traitement thermique**

Ech	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	redox
A1	54	0.975
A2	49	0.963
A3	45	0.9125
A4	38	0.90
A5	36	0.86
B1	64	0.98
B2	59	0.975
B3	54	0.97
B4	50	0.96
B5	45	0.921

Nous constatons que le redox varie peu pour les différentes compositions. Pour les compositions où le chlorure a entièrement réagi, l'étain est essentiellement à un degré

d'oxydation II malgré l'atmosphère oxydante, il n'y a formation que de 5% d'étain au degré d'oxydation IV. D'après la littérature [3], cette quantité d'étain +IV est soluble dans les matrices vitreuses et ne serait donc pas un obstacle à la stabilisation. Nous constatons également que la présence de chlorures résiduels dans le mélange entraîne une diminution de redox, c'est à dire une augmentation de l'étain IV dans le mélange.

## ***II.2. Influence de la présence de $\text{SiO}_2$ et $\text{CaO}$ sur la conversion de $\text{SnCl}_2$ en phosphate***

Les études effectuées jusqu'à présent ont étudiées la réaction de conversion par elle-même, mais les cendres volantes secondaires sont des produits complexes où les chlorures de métaux lourds sont dilués dans une matrice contenant majoritairement de la silice, des sels de calcium et des sels alcalins. La présence de ces éléments entraîne différentes questions pour la mise en œuvre de la conversion dans un système réel. En particulier, le phosphate d'ammonium réagit-il encore suffisamment avec les chlorures s'ils sont dilués ? De plus, les composés présents (comme l'oxyde de calcium) peuvent-ils réagir préférentiellement avec le phosphate d'ammonium ?

### ***II.2.1 Conversion du mélange $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en présence de charges $\text{SiO}_2$ et $\text{CaO}$***

#### **II.2.1.1 Procédure expérimentale**

Nous allons utiliser deux charges différentes :

- Silice. Elle permet d'évaluer l'effet de la dilution des chlorures sur leur réactivité.
- $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  : Les compositions ont été choisies avec des rapports  $\frac{\text{silicium}}{\text{calcium}} = 1$ , de sorte qu'elles soient représentatives de la composition des cendres volantes secondaires.

La proportion de charge varie dans le mélange réactionnel de 5% à 20% mol en chlorure d'étain. La conversion est réalisée par l'ajout de phosphate d'ammonium en quantité suffisante pour convertir la totalité des chlorures. Le traitement thermique appliqué est celui décrit précédemment. Afin d'éviter l'agglomération de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , un mélange est effectué toutes les 20 minutes durant le traitement thermique

Les différentes compositions étudiées sont reportées dans les tableaux suivants :

**Tableau 5 : Compositions des différents mélanges  $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-SiO}_2$**

Nom	% masse		
	$\text{SiO}_2$	$\text{SnCl}_2$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
CMSn5	82.35	13.67	3.98
CMSn10	69.00	24.19	6.80
CMSn15	58.50	32.58	8.92
CMSn20	50.00	39.45	10.55

**Tableau 6 : Compositions des différents mélanges étudiés en présence de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$**

Nom	% masse			
	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{SnCl}_2$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
CMSnCa5	41.18	41.18	13.67	3.98
CMSnCa 10	34.50	34.50	24.19	6.80
CMSnCa 15	29.25	29.25	32.58	8.92
CMSnCa 20	25.00	25.00	39.45	10.55

### II.2.1.2 Résultat

Afin de vérifier l'efficacité de la conversion en présence de charge, le dosage du chlorure est effectué. Les résultats sont reportés dans le **Tableau 7**:

**Tableau 7 : Dosage des chlorures résiduel**

	SiO <sub>2</sub>	CaO	SnCl <sub>2</sub>	%chlorures résiduels
CMSn5	95		5	5
CMSn10	90		10	4
CMSn15	85		15	2
CMSn20	80		20	2
CMSnCa5	47.5	47.5	5	6
CMSnCa10	45	45	10	4
CMSnCa15	42.5	42.5	5	3
CMSnCa20	40	40	20	2

Nous pouvons en conclure que malgré les différentes charges présentes, le traitement thermique a permis de convertir la majorité des chlorures en oxydes. Néanmoins, le chlorure résiduel peut se trouver soit sous forme de chlorure d'étain qui n'a pas encore réagi soit en chlorure d'ammonium piégé lors du traitement. C'est pourquoi nous avons caractérisé les mélanges par spectroscopie IR. Le chlorure d'ammonium montre en effet une bande caractéristique à 1460 cm<sup>-1</sup> qui nous servira de témoin pour détecter la présence de NH<sub>4</sub>Cl dans les mélanges. Une étude préliminaire a montrée que la limite de détection est de 1% molaire de NH<sub>4</sub>Cl

Les différents spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker SP310. Les échantillons sont broyés avec du KBr puis pastillés.

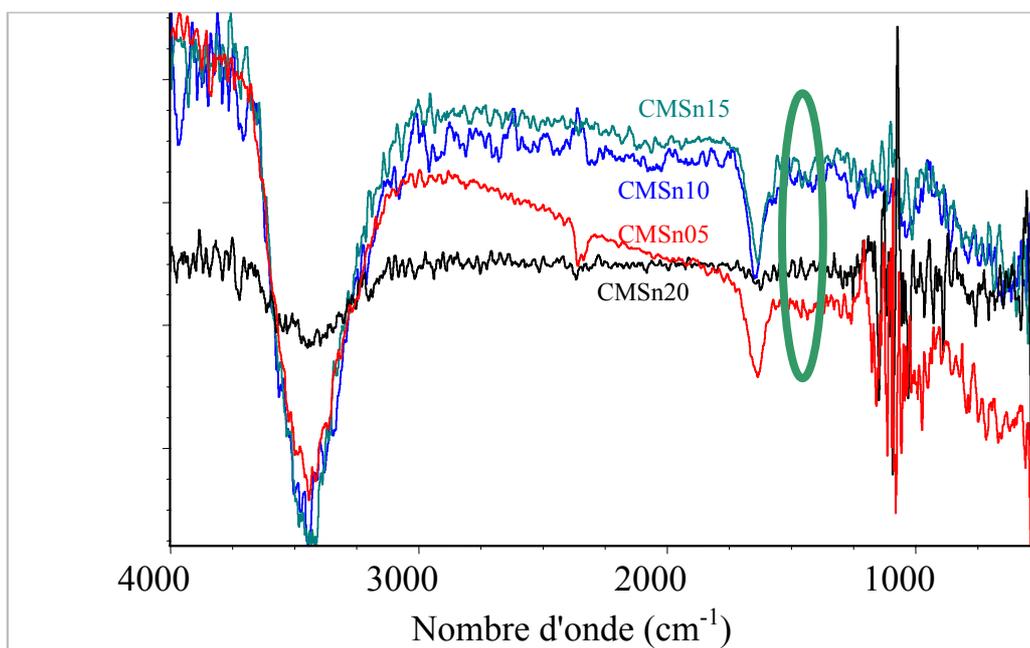


Figure 5: Spectres Infrarouge des produits de conversion en présence de  $\text{SiO}_2$ . CMSnX ou X=5% à 20% mol en chlorure d'étain (voir Tableau 5).

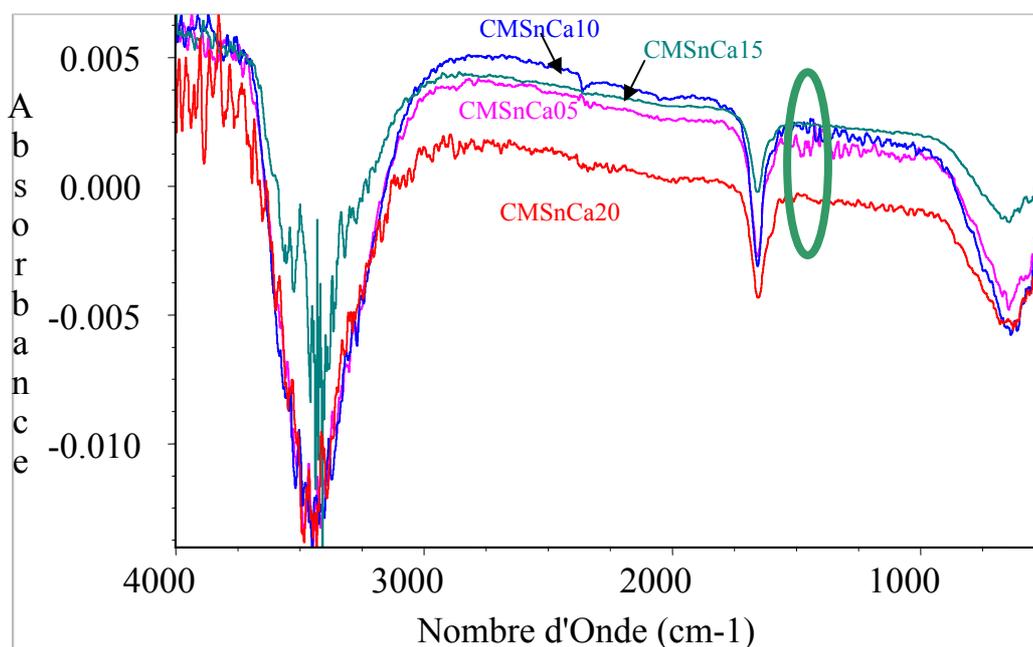


Figure 6: Spectre Infrarouge des produits de conversion en présence de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$ . CMSnCaX ou X=5% à 20% mol en chlorure d'étain (voir Tableau 6).

Les différents spectres IR montrent que quelles que soient les charges ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ ) les spectres ne montrent pas de bande caractéristique à  $1460\text{ cm}^{-1}$ . Nous pouvons en conclure qu'il n'y a pas de chlorure d'ammonium piégé dans les matrices, et qu'il reste du  $\text{SnCl}_2$  qui n'a pas réagit.

### ***II.3 Cendre volante industrielle :***

Les cendres volantes secondaires sont des produits complexes où les chlorures de métaux lourds sont dilués dans une matrice contenant majoritairement de la silice, des sels de calcium et des sels alcalins voir une composition typique en introduction de ce mémoire. Une cendre secondaire nous a été fournie par l'ADEME. Nous avons procédé à des testes de conversions par les phosphates dans les conditions mentionnés ci-dessus.

Les différentes compositions sont reportées dans le tableau suivant.

**Tableau 8 : Masse de phosphate ajouté lors de la conversion d'une cendre réelle.**

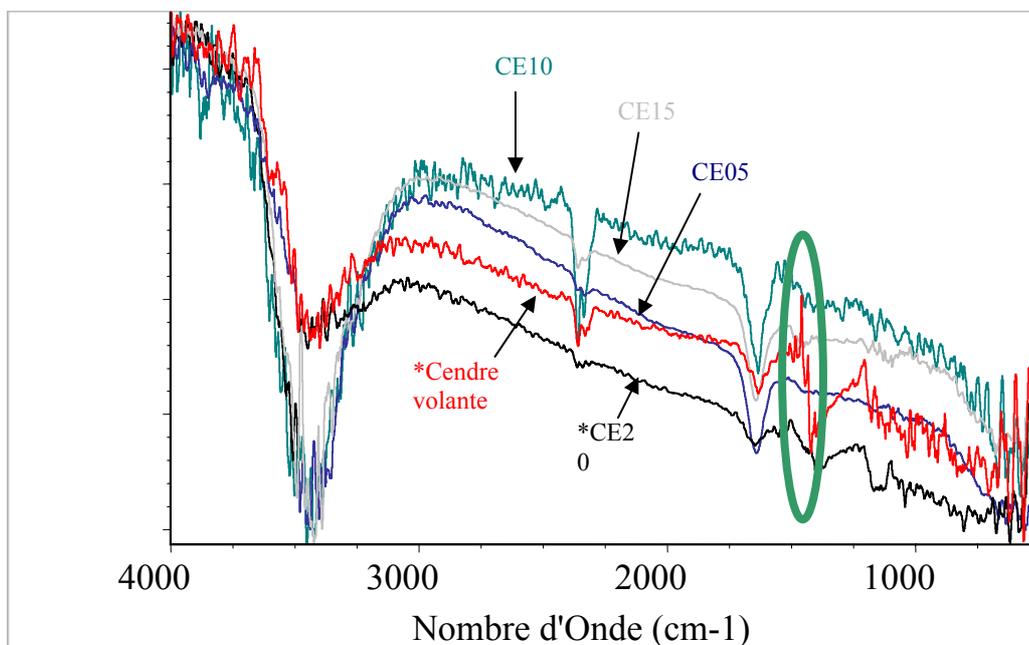
Nom	Masse(g)
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
CE5	11,02
CE10	22,03
CE15	33,05
CE20	44,07

Comme dans les autres systèmes, le dosage du chlorure est effectué. Les résultats sont reportés dans le Tableau 9:

**Tableau 9 : dosage du chlorure résiduel**

Nom	Masse(g)	%Chlorures résiduels
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	
CE5	11,02	50
CE10	22,03	43
CE15	33,05	32
CE20	44,07	20

Nous constatons que le traitement thermique n'a permis de convertir qu'au maximum 50% des chlorures en phosphates. Les mélanges ont été analysés par Spectroscopie IR.



**Figure 7: Spectre Infrarouge des produits de conversion des cendres réelles en présence de phosphate.**

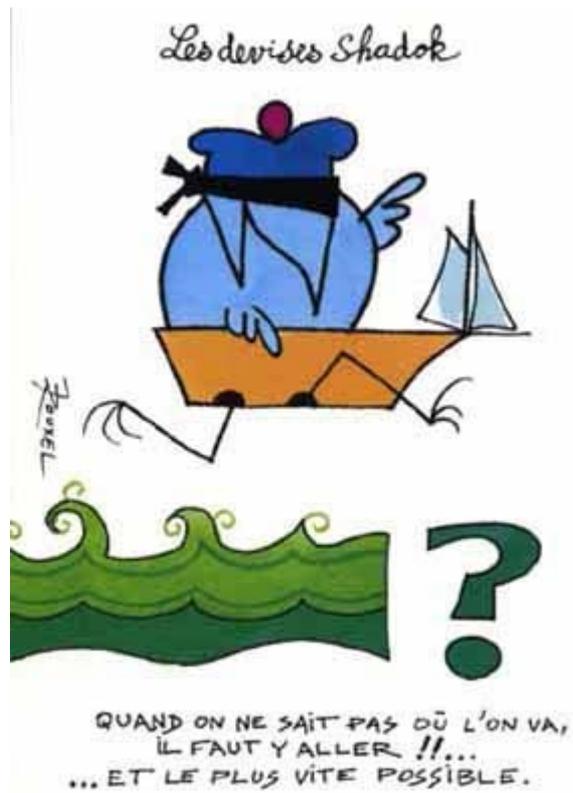
Les spectres ne possèdent pas de bande caractéristique à  $1460\text{ cm}^{-1}$ . Nous pouvons en conclure qu'il n'y a pas de chlorure d'ammonium piégé dans les matrices. La réaction de conversion n'est donc pas totale. Toutefois, nous avons rencontré des difficultés pour réaliser le traitement thermique de conversion : les mélanges ont fortement tendance à s'agglomérer. Il est certain que nos moyens de laboratoire (réactions en creusets) sont inadaptés à la réalisation de réactions sur des cendres secondaires. Pour valider cette démarche de conversion, des essais en réacteur adapté nous semblent indispensables. Notons que S.Donze avait effectué des essais de conversion concluants à l'université de technologie de Compiègne en utilisant un réacteur équipé d'un mélangeur à vis.

## ***II.4 Conclusion***

Lors de la conversion de  $\text{SnCl}_2$  et  $\text{SnCl}_2/\text{NaCl}/\text{KCl}$  par les phosphates, un minimum de 45 % en phosphate a été déterminé comme valeur au-delà de laquelle la conversion des chlorures est pratiquement complète. De plus, le procédé convertit jusqu'à 100 % des chlorures et incorpore dans les phosphates plus de 95% d'étain. Cela confirme la faisabilité de traiter des sels très volatils. Dans les produits de conversion, l'étain est essentiellement sous forme d'étain II (>95%). Ce résultat nous a conduit à simuler les conditions des vitrifications en utilisant comme verres modèles le système  $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  puis  $\text{SnO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ .

Nous avons également étudié la conversion des chlorures d'étain en présence de deux charges de réactivité différente : La silice qui n'interfère pas avec la réaction de conversion, et un mélange de silice et d'oxyde de calcium qui présente une forte réactivité avec les phosphates. Enfin nous avons aussi testé une cendre industrielle. Les premiers résultats montrent la nécessité de mélanger les produits pour que le chlorure d'ammonium puisse se volatiliser. Nous pouvons conclure que la majorité des chlorures est convertie en phosphates à la fin traitement thermique. Cependant, les chlorures peuvent subsister soit sous forme de chlorure de métaux lourds (qui n'a pas encore réagit) ou en chlorure d'ammonium piégé dans les mélanges lors du traitement thermique. Afin de vérifier si le phosphate d'ammonium a complètement réagit après le traitement thermique, une étude par IR a été menée dont les résultats montrent qu'il n'y a pas de chlorure d'ammonium piégé dans les échantillons. Nous pouvons en conclure que les chlorures résiduels sont présents sous forme de chlorure de métaux lourds. Une réponse définitive nécessiterait d'optimiser les paramètres de procédé (mélange mécanique,...).

- 
- [1] DONZE S., Procédé de conversion des chlorures de métaux lourds en verres de phosphate,  
*Thèse Univ. de Compiègne*,(1999)
- [2] SATO Y., TATSUMISAGO M.; MINAMI T., *Phys. Chem. Glasses*, 38(6) (1997) 285.
- [3] BHAT M. et al., *J. Non Cryst. Solids*, 291 (2001) 93.



**Chapitre III :**  
**Stabilisation**  
**des produits de conversion**  
**dans**  
**un verre de phosphate**

<b>Chapitre III : Stabilisation des produits de conversion dans un verre de phosphate.</b>	<b>109</b>
<b>III.1 L'étain dans les verres de silicate</b>	<b>109</b>
III.1.1 Etain dans les verres de phosphate	110
<b>III.2 Stabilisation en verres de phosphate d'étain</b>	<b>111</b>
III.2.1 Préparation des verres : bilans et détermination du redox	111
2.1.1 Binaire SnO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	111
a) Préparation des verres	111
b) Bilans de matière	112
c). Etude du redox dans les verres SnO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	113
2.1.2 Pseudo binaire SnO-Na <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	116
a) Préparation des verres	116
b) Analyses élémentaires des verres	117
c) Etude du redox dans les verres SnO-Na <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	118
III.2.2 Etude structurale	121
2.2.1 Etude de la matrice phosphate	121
a) Nomenclature des phosphates et définition des sites Q <sup>n</sup> dans les verres de phosphate	121
b) Etude RMN-MAS du <sup>31</sup> P dans le binaire	124
1) Etude des verres binaires.	124
2) Etude des verres binaires oxydés	129
c) Etude RMN-MAS du <sup>31</sup> P dans le pseudo-binaire	130
1) Etude des verres pseudo-binaires non oxydés	130
2) Etude des verres pseudo binaires oxydés et réduits	132
2.2.2 Etude de Sn dans la matrice vitreuse	137
a) Etude par RMN solide de <sup>119</sup> Sn de solides cristallins	137
1) Anisotropie de déplacement chimique	142
b) Etude de Sn dans le système xSnO-(100-x)P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	144
1) Etude de Sn dans les verres binaires non oxydés	144
2) Etude par Mössbauer de l'étain dans le binaire	147
3) Etude de Sn dans les verres binaires oxydés	151
c) Etude de Sn dans le pseudo-binaire SnO-NaPO <sub>3</sub>	153
1) Etude de Sn dans les verres pseudo-binaires non oxydés	153
2) Etude par Mössbauer de l'étain dans le pseudo-binaire	154
2) Etude par RMN de <sup>119</sup> Sn dans les verres pseudo-binaires réduits	157
III.2.3 Discussion	157
2.3.1 Etude de la transition vitreuse dans le binaire xSnO-(100-x)P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	158
2.3.2 Etude de la température de transition vitreuse dans le pseudo-binaire xSnO-(100-x)NaPO <sub>3</sub>	160



# Chapitre III : Stabilisation des produits de conversion dans un verre de phosphate.

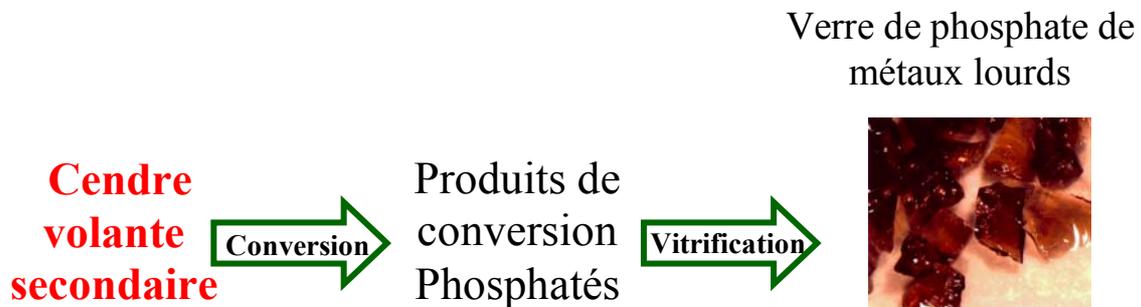


Figure 1 : Schéma de la vitrification des cendres volantes secondaires en verre de phosphate.

Dans le chapitre II, nous avons vu que les cendres secondaires peuvent être converties par les phosphates. Bien que les produits de conversion obtenus soient thermiquement stables, ils restent lixiviables. La stabilisation des produits de conversion doit donc être envisagée. Une des voies est la stabilisation des produits de conversion phosphatés en verre de phosphate. Dans ce travail, nous conservons le modèle à base d'étain pour les raisons déjà évoquées. La conversion de  $\text{SnCl}_2$  et  $\text{SnCl}_2\text{-NaCl-KCl}$  par les phosphates nous a conduit à étudier les verres des systèmes  $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$  et  $\text{SnO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ . Préalablement, nous présenterons quelques éléments bibliographiques sur l'étain dans les verres.

## *III.1 L'étain dans les verres de silicate*

L'étude structurale des verres contenant de l'étain montre que  $\text{SnO}$  se comporte comme modificateur jusqu'à 33 mol%. Au-dessus de cette valeur, il se comporte comme formateur de verre [1]. Dans les germanates, fluorures et borates, l'étain s'insère dans le réseau essentiellement sous forme de  $\text{Sn}^{2+}$  [2, 3, 4]. De plus, les auteurs [3, 4] ont montré que  $\text{Sn}^{2+}$  s'insère préférentiellement en coordinence trois, de forme tétraédrique. Une orbitale est

occupée par le doublet libre en position apicale d'une pyramide à base trigonale et les autres liaisons Sn-O forment la base de la pyramide. Dans les systèmes vitreux, il est établi que SnO s'équilibre entre  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  [1]. Ce dernier s'insère dans les réseaux sous forme octaédrique [1]. Des données bibliographiques sur le rôle structural de l'étain dans les silicates seront développés dans le prochain chapitre. Nous présenterons ici les données sur la structure et les propriétés de l'étain dans les verres de phosphates.

### ***III.1.1 Etain dans les verres de phosphate***

Holland et al. ont rapporté une étude RMN sur le système  $x \text{SnO}-(100-x) \text{P}_2\text{O}_5$  [5]. Ils ont montré que l'ajout croissant de SnO entraîne une dépolymérisation du réseau phosphate. Grâce à l'étude RMN de  $^{119}\text{Sn}$ , il a été établi que la sphère de coordination de Sn, dans ce système, est constituée de trois oxygènes comme pour les autres systèmes (germanate, borate, fluorure). De plus, l'ajout croissant de SnO entraîne l'apparition d'atomes d'étain en coordination quatre, où l'étain est au sommet d'une pyramide dont la base est constituée de quatre oxygènes. Par contre,  $\text{Sn}^{4+}$  n'a pas été considéré comme présent lors de cette étude en raison des faibles quantités. Dans des matrices vitreuses plus basiques, comme  $\text{SnO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , Rao et al. suggèrent que le rapport  $[\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$  est constant quelque soit la composition préparée sous atmosphère oxydante. Le réseau phosphate se structure sous forme de groupes de métaphosphate et de pyrophosphate jusqu'à 33 mol% de SnO (limite du rôle de modificateur de SnO) et puis reste constant. Rao et al. ont proposé un modèle structural, qui explique les diverses propriétés spectroscopiques des verres [1]. Le modèle a été développé avec l'hypothèse que le rapport  $[\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$  est constant à 2/3 et provient d'un équilibre redox. Nous expliquerons dans ce chapitre pourquoi nous ne sommes pas d'accord avec les résultats de ce travail.

Enfin, l'étain est connu pour améliorer les propriétés des verres [6,7]. Une étude du binaire  $\text{SnCl}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  effectuée par Sato et al. (1999), montre que pour des compositions

inférieures à 60 % en SnO les différents verres formés ne possèdent pas de chlorure résiduel. Il a montré également qu'il existait dans ce système une large plage de vitrification, ainsi qu'une basse température de transition vitreuse ( $T_g$ ). D'autres auteurs ont aussi constaté cette diminution de  $T_g$  [6]. L'étain a aussi un impact sur d'autres propriétés comme la durabilité. Le remplacement du plomb par l'étain dans le système PbO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, conduit à une augmentation de la durabilité des verres [6].

## ***III.2 Stabilisation en verres de phosphate d'étain***

Les verres issus des traitements thermiques des produits de conversion peuvent se modéliser par le binaire SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et ternaire SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O. Le travail effectué a consisté en une analyse chimique de ces systèmes et en l'étude des structures. En raison de sa forte influence sur les propriétés des verres, nous insisterons particulièrement sur le degré d'oxydation (IV) de l'étain et son intégration dans le réseau.

### ***III.2.1 Préparation des verres : bilans et détermination du redox***

#### **III.2.1.1 Binaire SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :**

##### **a). Préparation des verres :**

Comme nous avons montré que la conversion élimine la totalité des chlorures, nous avons préparé des verres à partir d'un mélange de SnO et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> plus facile à manipuler. Ces produits sont pesés puis mélangés. Le mélange réactionnel est ensuite introduit dans un four à moufle pendant une période de deux heures à 200°C. Il en résulte un mélange visqueux blanc produit par la décomposition du phosphate d'ammonium. Ce mélange est ensuite placé dans un creuset de carbone. Ce creuset est introduit dans un four sous gaz inerte (argon) à 1000°C. Le verre est ensuite coulé après un temps de fusion allant de 30 minutes à 4 heures selon la composition. Les temps et la température de fusion sont les valeurs optimales pour que chaque fonte de verre soit correctement affinée.

Afin d'étudier l'influence de l'atmosphère oxydante, une composition de verre représentative (B50 voir **Tableau** ), est broyée puis placée dans un creuset de platine. Ce creuset est introduit dans un four sous air à 1000°C. Le verre est ensuite coulé après un temps de fusion allant de 10 à 70 minutes. En effet, 10 min est le temps minimal pour obtenir un fondu homogène et 70 minutes est le temps à partir duquel le bain fondu devient trop visqueux pour être coulé. Nous obtenons des phases vitreuses hétérogènes. Nous appellerons ces verres B50ox

### **b) Bilans de matière**

Dans un premier temps, il est nécessaire de s'assurer que le verre est stable thermiquement, et donc que SnO ne se volatilise pas à partir du fondu. De plus, nous savons que pour des températures supérieures à 1200°C, la décomposition des phosphates entraîne une volatilisation de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [8]. Nous avons limité en conséquence les températures de fusion à 1000°C, température minimale pour obtenir un affinage suffisant du fondu.

Les bilans de matière ont été réalisés en deux étapes : Par mesure des pertes de masse puis par analyses élémentaires par ICP.

Après trois heures de fusion sous argon et sous air, la perte de masse est de 0,72 % massique par cm<sup>2</sup>. Compte tenu des erreurs et incertitudes sur ces mesures, nous pouvons en conclure que les fontes de verres de phosphates d'étain sont stables thermiquement.

Pour compléter les mesures de pertes de masse, le dosage des différents verres a été réalisé par ICP. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1. Les différents verres seront notés Bx où x est le pourcentage molaire de SnO.

**Tableau 1: Effet de la composition sur le redox dans le binaire  $x\text{SnO}-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$** 

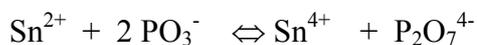
	SnO calculé %mol	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> calculé %mol	SnO analysé ±1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> analysé ±1	Redox Sn <sup>4+</sup> /Sn <sup>2+</sup> ±0.04
B75	75	25	74	26	0.99
B72.5	72.5	27.5	73	27	0.98
B70	70	30	71	29	0.99
B68	68	32	69	31	0.97
B65	65	35	64	36	0.96
B60	60	40	60	40	0.95
B55	55	45	57	43	0.95
B50	50	50	49	51	0.93
B45	45	55	46	54	0.94
B30	30	70	42	58	0.90

Nous constatons que les compositions analysées sont en accord avec celles calculées, ce qui confirme l'absence de volatilisation.

### c) Etude du redox dans les verres SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

L'objectif de cette partie est de déterminer la proportion en étain aux degrés +II et +IV présente dans les verres de phosphates d'étain. Nous appellerons redox le rapport entre l'étain au degré d'oxydation II sur l'étain total (degré II + degré IV). Pour obtenir les Redox, Sn (II) est mesuré par polarographie et l'étain total est obtenu par ICP. Les mesures de Redox en solution posent habituellement le problème du risque de modification du Redox lors du passage en solution. Toutefois, quelques mesures ont été confirmées à l'état solide par spectroscopie Mössbauer (Les résultats seront présentés plus loin). Nous constatons dans le **Tableau** que le Redox des verres préparés sous atmosphère inerte reste élevé (de l'ordre de 0.95), mais une légère baisse se produit pour les compositions les moins riches en SnO. Il existe différents facteurs permettant d'influencer le redox comme le traitement thermique (température et temps de fusion), l'atmosphère du four f (O<sub>2</sub>) et la composition de verre préparé. La littérature [9] nous dit qu'en présence d'oxygène nous avons la réaction I. Comme nos fusions ont été réalisées sous atmosphère, la pression partielle d'O<sub>2</sub> est faible et nous pouvons admettre que l'activité des ions O<sup>2-</sup> conditionne le Redox. L'établissement d'un

équilibre Redox  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$  lors de la préparation du verre peut être schématisée par le bilan des réactions suivantes



La présence simultanée de  $\text{Sn}^{4+}$  et des pyrophosphates sera confirmée par les mesures RMN (voir figure 3). Lorsque la teneur en SnO diminue, nous avons constaté une diminution du Redox. Cette diminution peut être interprétée comme étant liée à la diminution de l'activité de  $\text{O}^{2-}$  dans les solvants plus riches en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . L'équilibre I est alors déplacé vers  $\text{Sn}^{4+}$ .

Deux compositions de verres B45 et B50 ont été placées sous atmosphère oxydante (air). L'oxydation dépend du temps de mise en contact du fondu avec l'atmosphère. Les verres préparés sous argon sont placés dans un creuset de platine puis fondus à  $1000^\circ\text{C}$  sous air dans un four à moufle. Un prélèvement est effectué toutes les 30 minutes.

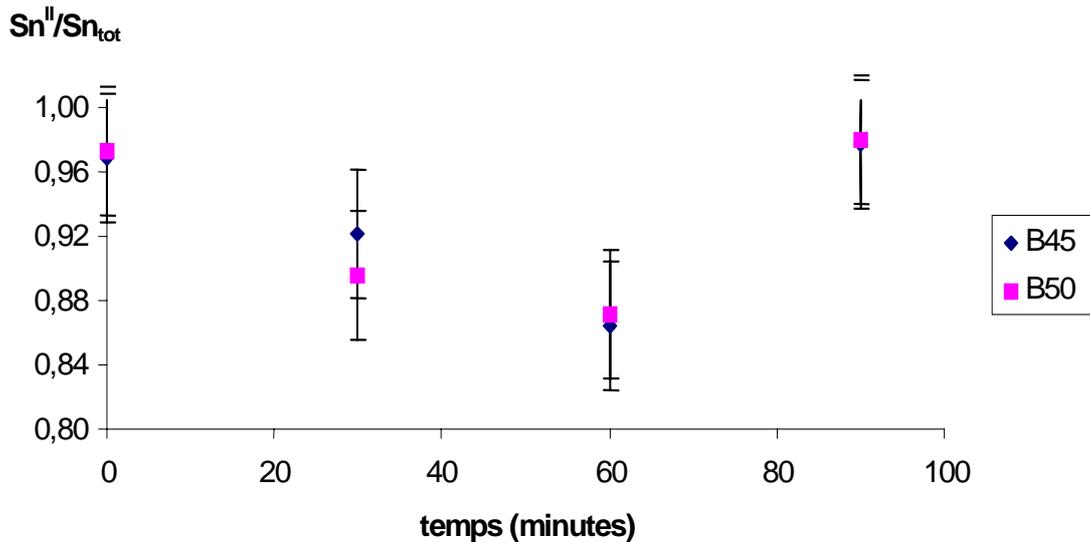
Les résultats sont rassemblés dans les Tableau et Tableau 3:

**Tableau 2 : Effet de l'atmosphère oxydante sur le redox du verre B50**

	SnO tot	SnO(%mol)	SnO <sub>2</sub> (mol)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mol)	Sn <sup>II</sup> /Sn <sub>tot</sub>
B50		±1%mol	±1%mol	±1%mol	±0,04
Sn 0min(sous argon)	49	47.53	1.47	51	0,97
Sn 30min (sous air)	50	45	5	50	0,90
Sn 60 min (sous air)	50	43.5	6.5	50	0,87
Sn 90 min (sous air)	51	49.47	1.53	49	0,98

**Tableau 3 : Effet de l'atmosphère oxydante sur le redox du verre B45**

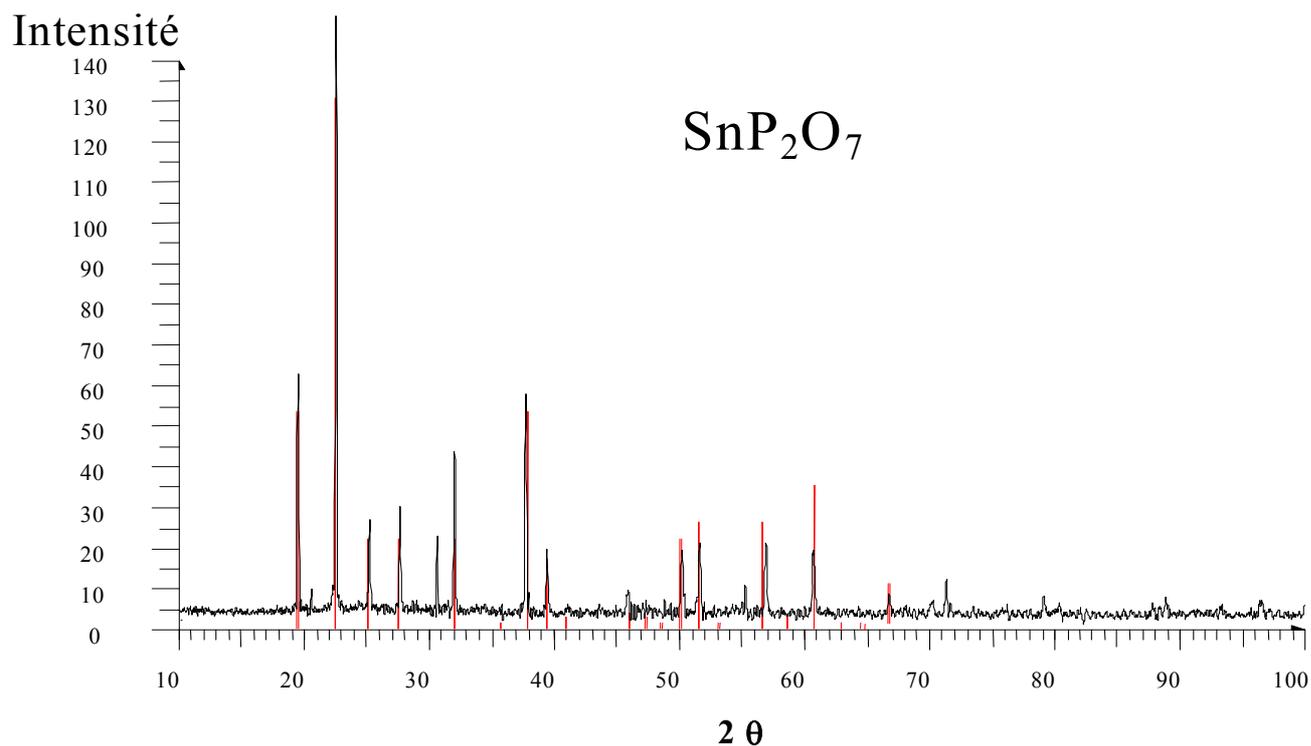
B45	SnO tot	SnO(%mol) ±1%mol	SnO <sub>2</sub> (%mol) ±1%mol	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%mol) ±1%mol	Sn <sup>2+</sup> /Sn <sub>tot</sub> ±0,04
Sn 0min (sous argon)	46	44.62	1.38	54	0,97
Sn 30min (sous air)	46	42.32	3.68	54	0,92
Sn 60 min (sous air)	47	40.42	6.58	53	0,86
Sn 90 min (sous air)	47	46.06	0.94	53	0,98



**Figure 2: Effet du temps de fusion sur le redox des verres x SnO-(100-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

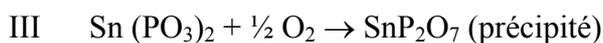
Pour les deux compositions, les résultats montrent une diminution du redox. Elle est suivie au bout de 90 minutes d'une augmentation qui peut surprendre. Elle est due au fait que pour ce temps d'oxydation, l'étain (IV) précipite sous forme de phosphate d'étain (figure 3). La phase vitreuse ne contient donc plus que du Sn<sup>2+</sup>.

Une analyse qualitative a été réalisée par EDS sur le verre B50ox. Nous pouvons constater la présence de particules d'environ 5 microns de diamètre. L'analyse montre que le précipité et le verre sont constitués des mêmes composants, Sn et P, dans les mêmes proportions. Pour tenter de déterminer la nature de la phase qui précipite, nous avons maintenu le verre B50 pendant 4 heures à 1000°C dans un four sous air. Le verre est alors complètement dévitrifié en un produit cristallin blanc. L'identification par les rayons X montre la présence d'une seule phase SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



**Figure 3: Diagramme de Diffraction des RX**

Ce résultat est en accord avec les analyses EDS. Nous pouvons en conclure que la réaction III intervient dans la matrice vitreuse sous atmosphère oxydante



### **III.2.1.2 Pseudo binaire SnO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:**

#### **a) Préparation des verres**

Nous avons montré dans le chapitre II que la conversion par les phosphates du chlorure d'étain en présence d'alcalins mène à un produit final de phosphate d'étain et d'alcalins. Nous simulons donc les verres avec le système de SnO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le mélange est placé dans un creuset de carbone, puis introduit dans un four sous gaz inerte (argon) à 1000°C. Le verre est ensuite coulé dès l'obtention d'un mélange homogène soit après 30 minutes de fusion.

Le diagramme ternaire montre les différentes compositions étudiées dans ses systèmes, ainsi que la plage de vitrification :

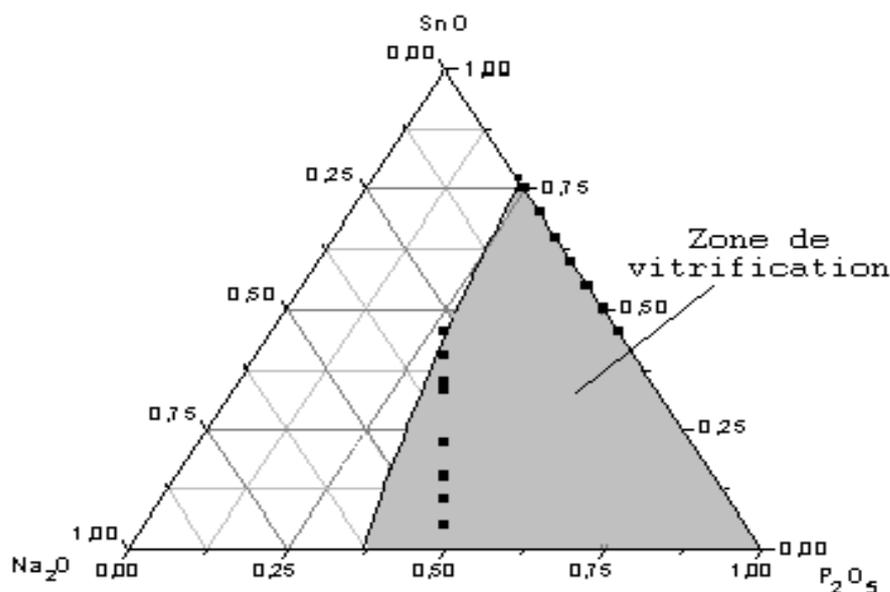


Figure 4 : Diagramme de composition du ternaire SnO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

b) Analyses élémentaires des verres

Les différents résultats pour les verres sont regroupés dans le Tableau 12. Nous noterons les verres Tx où x est le % molaire de SnO présent dans les verres.

Tableau 12: Effet de la composition sur le redox dans le pseudo-binaire x SnO-(1-x)NaPO<sub>3</sub>

	SnO calculé %mol	Na <sub>2</sub> O calculé %mol	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> calculé %mol	SnO analysé ±1	Na <sub>2</sub> O analysé ±1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> analysé ±1	Redox Sn <sup>4+</sup> /Sn <sub>tot</sub> ±0.04
T05	5	47.5	47.5	2	48	50	0.99
T10	10	45	45	11	42	47	0.98
T15	15	42.5	42.5	16	40	45	0.99
T20	20	40	40	20	39	41	0.97
T25	25	37.5	37.5	24	41	36	0.96
T35	35	32.5	32.5	36	33	31	0.95
T40	40	30	30	40	31	30	0.93
T45	45	27.5	27.5	45	33	23	0.94

c) Etude du redox dans les verres SnO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

La littérature [9] indique qu'en présence d'oxygène, SnO est oxydé en SnO<sub>2</sub> à partir de 400°C. D'après les équations I et II déjà présentées, l'équilibre Sn<sup>II</sup>/Sn<sup>IV</sup> dépend de la pression partielle en oxygène lors de la fusion. Les verres sont synthétisés à une même température sous plusieurs types d'atmosphère : sous atmosphère oxydante (Air) et sous atmosphère réductrice (produite par combustion du saccharose). L'ensemble est porté à fusion (1000°C) pendant un temps variable. La composition T05, notée T05ox, a été oxydée sous air. Au bout d'une heure à 1000°C, la totalité de l'étain a été oxydée. Sous l'atmosphère réductrice, l'obtention d'une matrice vitreuse dépend de la quantité de saccharose qui varie entre 0 et 10 % en masse et du temps de fusion qui varie de 5 à 20 minutes. Nous avons étudié deux compositions de verres T05 et T40 qui sont fondues sous les différentes atmosphères.

**Tableau 5 : Effet de l'atmosphère sur le redox des verres SnO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au bout d'1 heure**

T05	Redox
Type d'atmosphère	Sn <sup>II</sup> /Sn <sub>tot</sub> ±0,04
Air	0
Argon	0,96
réductrice	-

**Tableau 6 : Effet de l'atmosphère sur le redox des verres SnO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au bout de 20 minutes**

T40	Redox
Type d'atmosphère	Sn <sup>II</sup> /Sn <sub>tot</sub> ±0,04
Air	-
Argon	0,98
Réductrice	0,85

Pour la composition T05, nous n'avons pas effectué d'expérience sous atmosphère réductrice. Par contre, sous atmosphère oxydante, au bout d'une heure à 1000°C, nous obtenons des verres jaunes et transparents. Le dosage (Tableau ) montre que l'étain est entièrement oxydé.

**Tableau 7 : Composition et Redox du T05 oxydé**

Sn(II) analysé (% mol) ±1%	Sn(IV) analysé (% mol) ±1%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> analysé (% mol) ±1%	Na <sub>2</sub> O analysé (% mol) ±1%	Redox Sn <sup>2+</sup> /Sn <sub>tot</sub>
2,3	0	49,7	45	0

Dès le début du traitement thermique sous atmosphère oxydante, le verre T40 se dévitrifie complètement et rend les mesures de redox de la matrice vitreuse impossible. Par contre, sous atmosphère réductrice, nous obtenons une bille de verre pour 5 % en masse de sucre ajouté et un temps de 10 minutes. Son dosage montre que l'étain a été partiellement réduit ( **Tableau 6**).

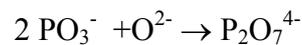
La littérature [10] indique que le pyrophosphate d'étain IV cristallisé (SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) est fabriqué en fondant du SnO dans NaPO<sub>3</sub>. Nous pouvons en conclure que des compositions

contenant une importante quantité d'étain sous atmosphère oxydante donnent un précipité de  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ . Mais pour des compositions contenant une proportion d'étain en deçà de la limite de solubilité, les résultats montrent qu'il s'oxyde entièrement en Sn (IV).

### Discussion

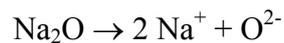
Le mélange en fusion d'un verre peut être considéré comme un solvant dans lequel se produit un ensemble de réactions : acide base, précipitation, redox.

Les phosphates donnent la réaction :



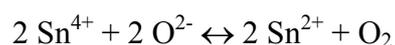
Les ions  $\text{PO}_3^-$  sont fortement accepteurs de  $\text{O}^{2-}$ . Cela donne un caractère acide au solvant phosphate riche en  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Les oxydes d'alcalin jouent le rôle de base dans le solvant.



L'oxyde de sodium est fortement donneur de  $\text{O}^{2-}$ . L'ajout d'oxyde de sodium dans la matrice augmente donc la basicité du mélange réactionnel, ce qui se traduit par une augmentation de l'activité de  $\text{O}^{2-}$ .

L'ajout d'étain dans la matrice entraîne l'équation suivante :



D'après Duffy (1996), dans un verre, les charges négatives données par les oxygènes stabilisent les ions métalliques dans le réseau [11]. L'augmentation de la basicité du verre produit une augmentation de la quantité de charge négative disponible. L'étain au degré quatre a besoin de plus de charges négatives que l'étain au degré deux pour se stabiliser. Nous pouvons en conclure que l'augmentation de la basicité du verre, par l'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$ , stabilise de plus en plus l'étain au degré quatre dans le réseau vitreux. Il en résulte une diminution du redox avec l'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$

### ***III.2.2 Etude structurale***

Afin de mieux interpréter les différentes propriétés des verres, il est utile de connaître les environnements chimiques des éléments et leurs rôles structuraux dans le matériau.

La RMN du solide est une technique sélective, qui permet de décrire l'environnement local de l'élément observé dans des systèmes complexes et désordonnés, tels que les systèmes vitreux.

L'objectif de cette partie est de décrire la structure des verres de phosphates d'étain en caractérisant d'une part le squelette phosphaté par RMN du  $^{31}\text{P}$  et d'autre part, l'environnement de l'étain par RMN de  $^{119}\text{Sn}$ . A partir de ces éléments, nous examinerons l'effet du REDOX sur la description structurale des verres, ainsi que l'influence de l'oxydation sur la structure des verres de phosphate d'étain.

#### **III.2.2.1 Etude de la matrice phosphate**

##### **a) Nomenclature des phosphates et définition des sites $Q^n$ dans les verres de phosphate**

Les phosphates se définissent comme des sels contenant des anions tétraédriques avec à leur centre un atome de phosphore. Averbuch-Puchot et Durif (1996) proposent de classer les phosphates en quatre catégories [12] :

- les monophosphates : ils sont constitués d'anions isolés  $\text{PO}_4^{3-}$ . Ils sont aussi appelés de manière usuelle orthophosphates.

- Les phosphates condensés : Ils constituent la famille des anions contenant des liaisons P-O-P. On nomme oligophosphates les anions à courtes chaînes : les diphosphates (ou pyrophosphates)  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , les triphosphates (tripolyphosphates) et les tétraphosphates (tétrapolyphosphates). Les cyclophosphates sont les anions formant des cycles. Dans les ultraphosphates, des tétraèdres  $\text{PO}_4$  peuvent partager trois sommets avec d'autres tétraèdres. Signalons que cette famille des phosphates condensés renferme aussi les polyphosphates à

longues chaînes, appelés aussi métaphosphates, dont la longueur des chaînes est théoriquement infinie.

- Les adducts : Ils sont composés de deux types d'anions, dont l'un est un phosphate, l'autre pouvant être un carbonate, un chromate, un sulfate etc... les apatites font partie de ce groupe

-Les hétéropolyphosphates : Ce sont des hétéropolyanions constitués d'enchaînement de tétraèdres  $\text{PO}_4$  et d'un autre anion comme un tungstate ou un molybdate.

Les réseaux vitreux phosphates sont généralement décrits par des enchaînements de tétraèdres liés par un ou plusieurs sommets. Nous utilisons les termes  $Q^n$ , n étant le nombre d'oxygènes pontant portés par un tétraèdre. Le nombre d'oxygènes pontant devient difficile à définir lorsque des polyèdres de cations commencent à assurer la continuité du réseau vitreux conjointement avec les tétraèdres  $\text{PO}_4$ . C'est pour cette raison que nous limiterons la définition des  $Q^n$  au nombre de tétraèdres  $\text{PO}_4$  liés à un tétraèdre donné.

$Q^0$  représente les orthophosphates,  $Q^1$  est soit un tétraèdre de pyrophosphate, soit une extrémité de chaîne,  $Q^2$  est un milieu de chaîne et  $Q^3$  est un site de branchement dans les ultra phosphates.

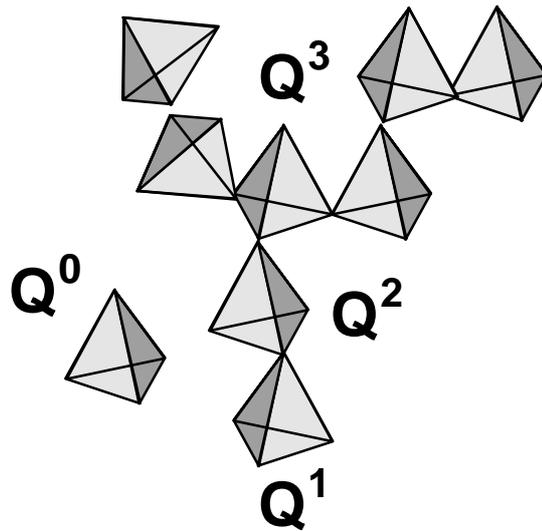


Figure 5: Description des phosphates et des entités  $Q^n$

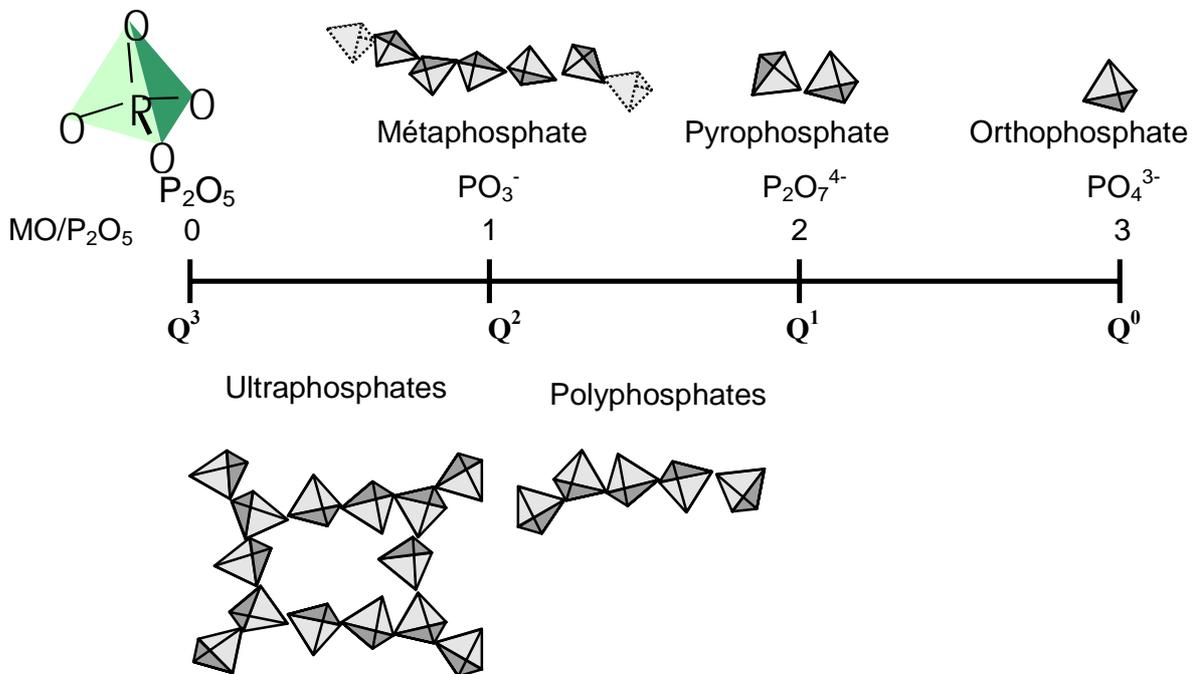
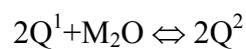


Figure 6 : Domaines de composition des verres de phosphate et nature des entités  $Q_n$  servant à décrire le réseau vitreux de phosphate.

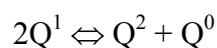
Les modèles structuraux des verres de phosphates sont basés sur des enchaînements de tétraèdres  $PO_4$ . La spécificité des verres de phosphates provient essentiellement de la charge +5 du phosphore. Cette charge élevée induit la présence d'électrons occupant des orbitales  $\pi$

sur les tétraèdres PO<sub>4</sub>. Ils sont localisés sur une double liaison P=O dans P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ou plus ou moins sur les liaisons P-O non pontantes pour les autres plages de composition. C'est pourquoi il ne peut pas exister de sites Q<sup>4</sup> dans les verres de phosphates.

La répartition des Q<sup>n</sup> obéit à des équilibres entre les différents sites. Pour les verres de phosphate d'alcalin binaires, nous observons le schéma suivant de décondensation du réseau phosphate lors de l'ajout d'un oxyde modificateur :



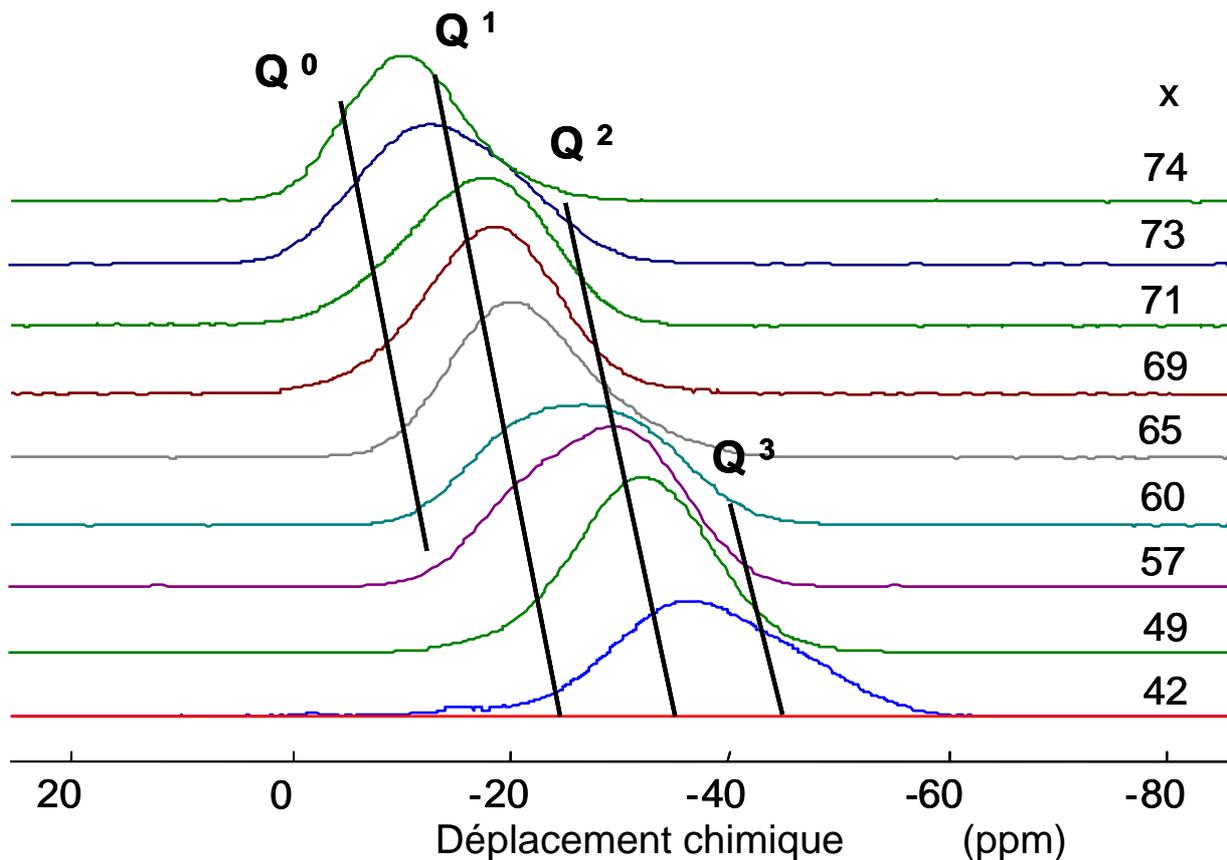
Ces équilibres sont plus ou moins déplacés selon la covalence de la liaison P-O-M, conduisant à des distributions plus ou moins larges. De plus, des sites Q<sup>2</sup>, Q<sup>1</sup> et Q<sup>0</sup> peuvent coexister en raison de l'existence d'une réaction de dismutation de sites [13,14].



## **b) Etude RMN-MAS du <sup>31</sup>P dans le binaire**

### 1) Etude des verres binaires.

Nous avons effectué la caractérisation structurale de nos verres par RMN-MAS du <sup>31</sup>P. Les expériences ont été menées sur un spectre BRUKER ASX100 à une fréquence de 40,3 MHz avec une vitesse de rotation de 7 kHz sur des échantillons de verres contenant de 42% à 75 % SnO.



**Figure 7: Spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  des verres binaires  $x\text{SnO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$**

Les spectres RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  présentés sur la **Figure** présentent de larges massifs sur l'ensemble du domaine de composition étudié, caractéristiques d'un réseau phosphate amorphe. En effet, la distribution des déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  est représentative de la distribution des longueurs et des angles de liaison inhérente à l'état vitreux. Comme l'étude porte sur un vaste domaine ( $25 < \% \text{P}_2\text{O}_5$  dans les verres  $< 58$ ), les différents spectres permettent de visualiser les résonances représentatives des quatre entités phosphates  $\text{Q}^0$  à  $\text{Q}^3$  constitutives du réseau.

Nous noterons que toutes les résonances sont attribuées à des phosphates d'étain II. Dans un premier temps, la proportion des sites  $\text{Q}^n$  est donc obtenue par déconvolution en négligeant la contribution des  $\text{Sn}^{4+}$ , puisque son effet n'est pas visible sur les spectres RMN-MAS  $^{31}\text{P}$ . Les résultats des déconvolutions sont reportés dans le Tableau 8.

**Tableau 13: Résultat des déconvolutions des spectres RMN-MAS <sup>31</sup>P dans les binaires**

% mol SnO	%Q <sup>0</sup> expt	%Q <sup>1</sup> expt	%Q <sup>2</sup> expt	%Q <sup>3</sup> expt
74	90	10		
73	67	33		
71	48	52		
69	25	74	1	
64		81	16	3
60		47	47	7
57		38	58	3
49		6	86	8
46			72.53	27.47
42			63	37

La fraction théorique des sites Q<sup>n</sup> est calculée avec pour hypothèse une distribution binaire. Cette distribution a été démontrée dans la littérature pour les systèmes binaires des verres de phosphate [11-13] :

Si l'étain n'est présent que sous forme Sn<sup>2+</sup>, la fraction (f) des espèces Q<sup>n</sup> pour les verres d'ultraphosphates (x<0.50) est :

$$fQ^2 = \frac{x}{1-x}$$

$$fQ^3 = \frac{(1-2x)}{1-x}$$

La fraction (f) des sites Q<sup>n</sup> pour les verres polyphosphates 0.50 ≤ x ≤ 0.67:

$$fQ^1 = \frac{2x-1}{1-x}$$

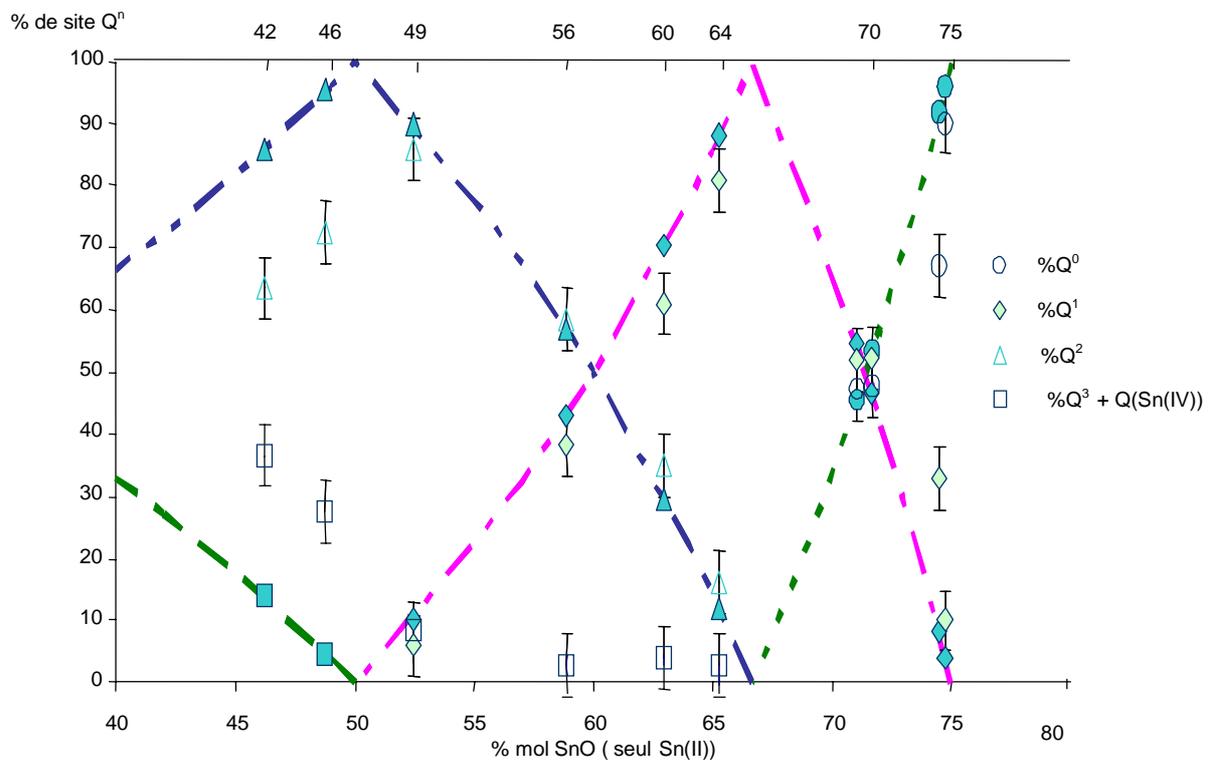
$$fQ^2 = \frac{2-3x}{1-x}$$

Pour les verres avec 0.67 ≤ x ≤ 0.75:

$$fQ^0 = \frac{3-4x}{1-x}$$

$$fQ^1 = \frac{3x-2}{1-x}$$

Les résultats des déconvolutions sont reportés sur la Figure 5. Les valeurs calculées selon les équations précédentes y figurent en traits pointillés. Notons que nous avons adapté une double échelle pour cette **Figure 5** : celle du haut représente la teneur en SnO calculée à partir des compositions initiales. L'échelle du bas est graduée en SnO mais en tenant compte du Redox, ce qui revient à augmenter la teneur apparente en SnO ( $\text{SnO}' = \text{SnO} + 2\text{SnO}_2$ ). La **Figure 5** montre qu'il existe une grande différence entre les valeurs expérimentales et théoriques. Nous pouvons en conclure que la concentration en Sn(IV) a une influence sur les proportions des  $Q^n$



**Figure 5 : Fraction de  $Q_n$  pour les verres de  $x\text{SnO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$  selon  $x$  (axe du Haut), ou selon  $x' = \text{SnO} + 2 \cdot \text{SnO}_2$  (axe du bas). Les symboles ouverts sont les valeurs expérimentales obtenues par déconvolution des spectres RMN sans tenir compte de la contribution de Sn(IV). Les symboles fermés sont les valeurs obtenues par déconvolution des spectres RMN en tenant compte du Redox. Les traits sont les valeurs calculées.**

Si le Redox  $R = \text{Sn}^{2+} / \text{Sn}_{\text{total}}$  est pris en compte, les espèces  $Q^n_{\text{Sn}}$  totales pour les verres ultraphosphate ( $x < 0.50$ ) sont :

$$Q^n_{Sn} = fQ^3(Sn^{4+}) + fQ^3(Sn^{2+}) + fQ^2(Sn^{4+}) + fQ^2(Sn^{2+})$$

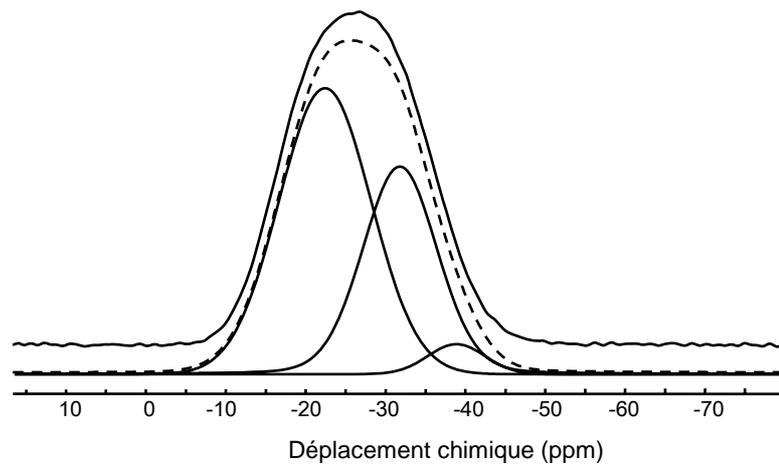
La fraction (f) des sites  $Q^3$  pour les verres ultraphosphate :

$$Q^3_{Sn} = fQ^3(Sn^{4+}) + fQ^3(Sn^{2+})$$

$$fQ^3(Sn^{4+}) = \frac{(1-2(1-R))}{1-(1-R)}$$

$$fQ^3(Sn^{2+}) = \frac{(1-2R)}{1-R}$$

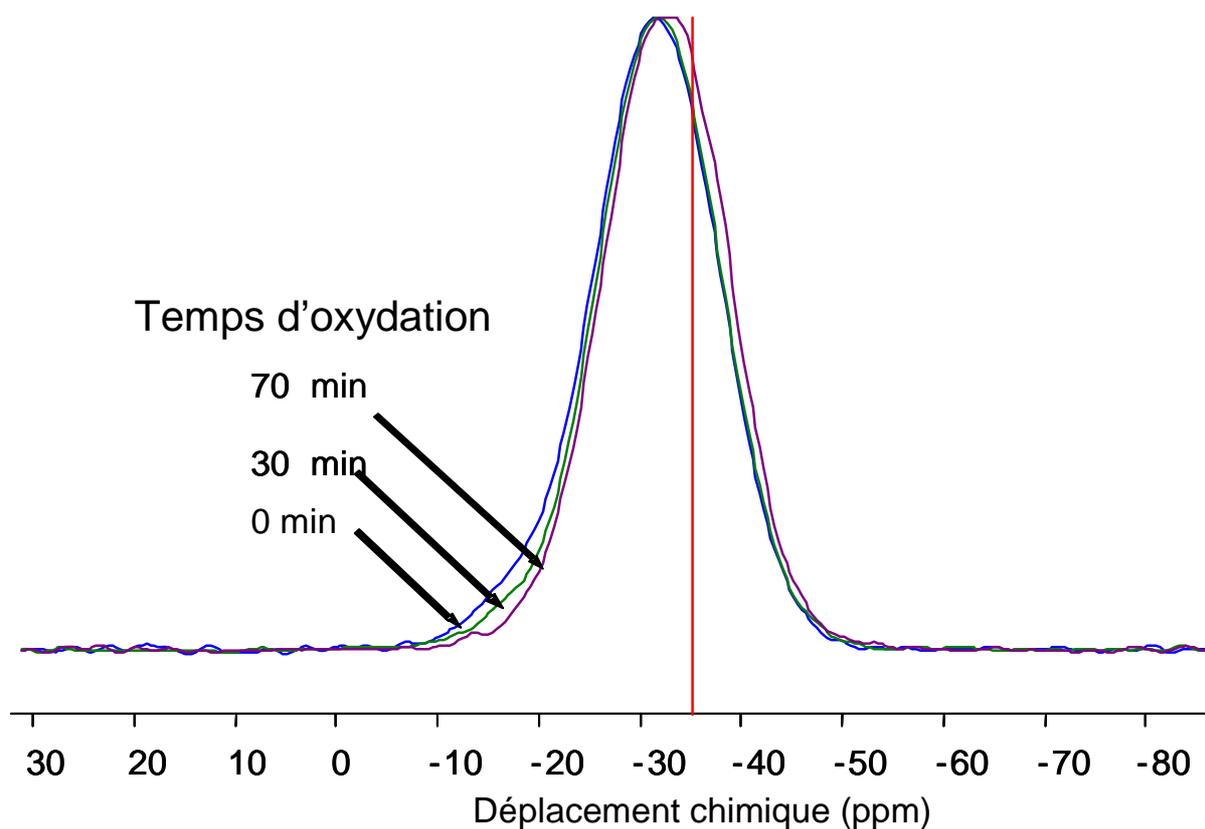
Une contribution supplémentaire, correspondant à un site phosphore lié à Sn(IV) est intégrée dans la déconvolution des spectres RMN. Cette contribution a une intensité négligeable qui n'influence pas la première déconvolution car elle ne prend en compte que Sn(II) pour quantifier les  $Q^n$  (symboles ouverts). La prise en compte de ce site permet d'obtenir une meilleure qualité de déconvolution des spectres (symboles fermés). De plus la faible intensité des contributions introduites correspond bien avec la concentration de  $Sn^{4+}$  présent dans les verres. La Figure 8 montre qu'il existe en tenant compte de Redox un bon accord entre les proportions de  $Q^n$  corrigées et les proportions de  $Q^n$  théoriques. Un exemple de déconvolution insérant cette contribution est illustré **Figure 6**.



**Figure 6: Déconvolution du spectre RMN-MAS du  $^{31}P$  du verre  $60SnO-40P_2O_5$ . Le trait continu représente le spectre expérimental et les différentes résonances, les pointillés représentent le spectre simulé.**

## 2) Etude des verres binaires oxydés

Le traitement thermique de conversion est effectué sous air. Il est donc important d'observer les effets de l'oxydation sur les systèmes modèles choisis. Le protocole d'oxydation est décrit au paragraphe 2.1.1. Les différents résultats obtenus sur le verre 50 SnO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont analysés par RMN <sup>31</sup>P. Ils sont présentés sur la figure 7.



**Figure 7 : Spectres RMN-MAS du <sup>31</sup>P des verres oxydés**

Quand le temps d'oxydation augmente, l'intensité des sites Q<sup>1</sup> à -15 ppm décroît et un élargissement est observé. Nous l'attribuons à l'apparition d'une résonance supplémentaire au déplacement chimique de -36 ppm. Cette valeur est caractéristique du déplacement chimique de SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### c) Etude RMN-MAS du $^{31}\text{P}$ dans le pseudo-binaire

#### 1) Etude des verres pseudo-binaires non oxydés

Les expériences par RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  ont été menées sur des échantillons de verres pulvérulents. Les spectres de la figure 8 présentent plusieurs résonances sur l'ensemble du domaine de composition étudié qui représentent des différentes entités phosphates constitutives du réseau. La littérature donne peu d'information sur les déplacements chimiques dans les phases de phosphates mixtes de sodium et d'étain. Rao et al. ont décrit le réseau phosphate du système  $x\text{SnO}-(100-x)\text{NaPO}_3$  sous forme de groupes de métaphosphate et de pyrophosphate. [1]. La décomposition des spectres RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  permet de visualiser les différentes composantes qui constituent ces larges massifs caractéristiques de l'état amorphe.

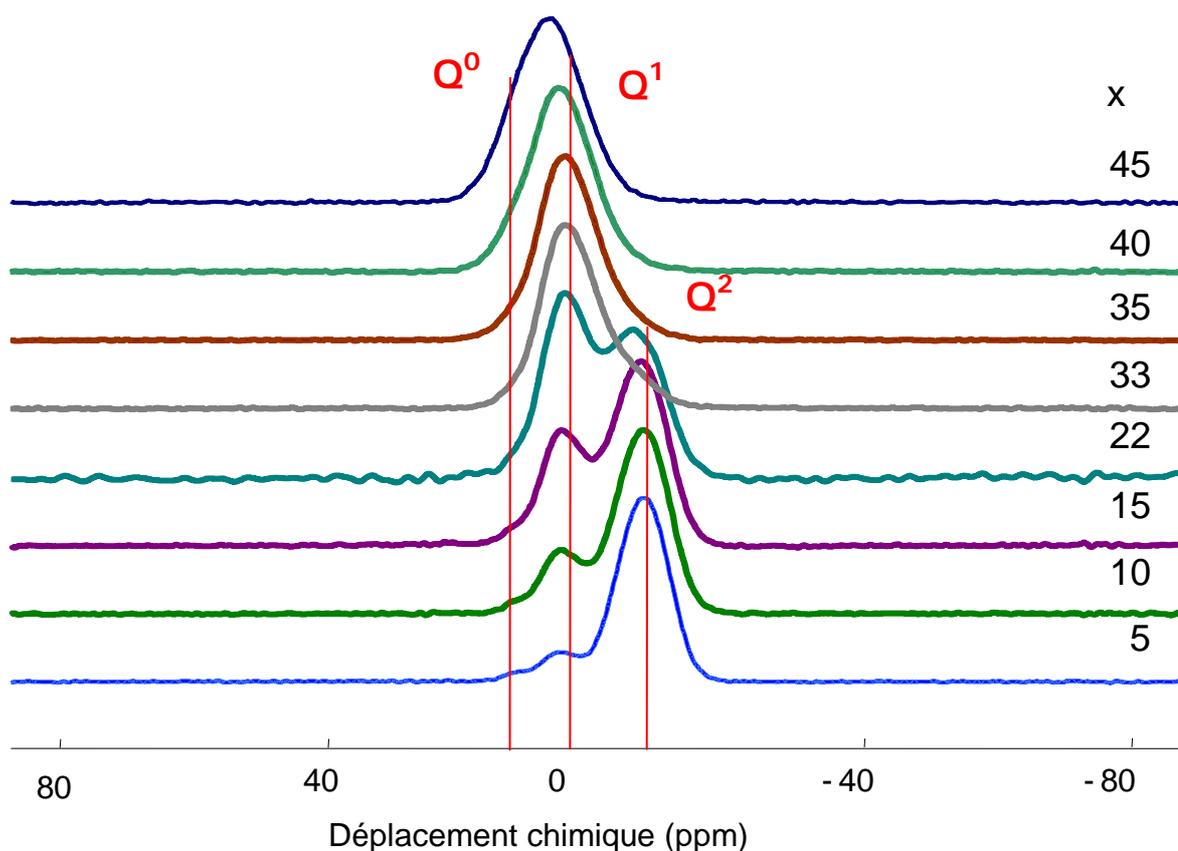
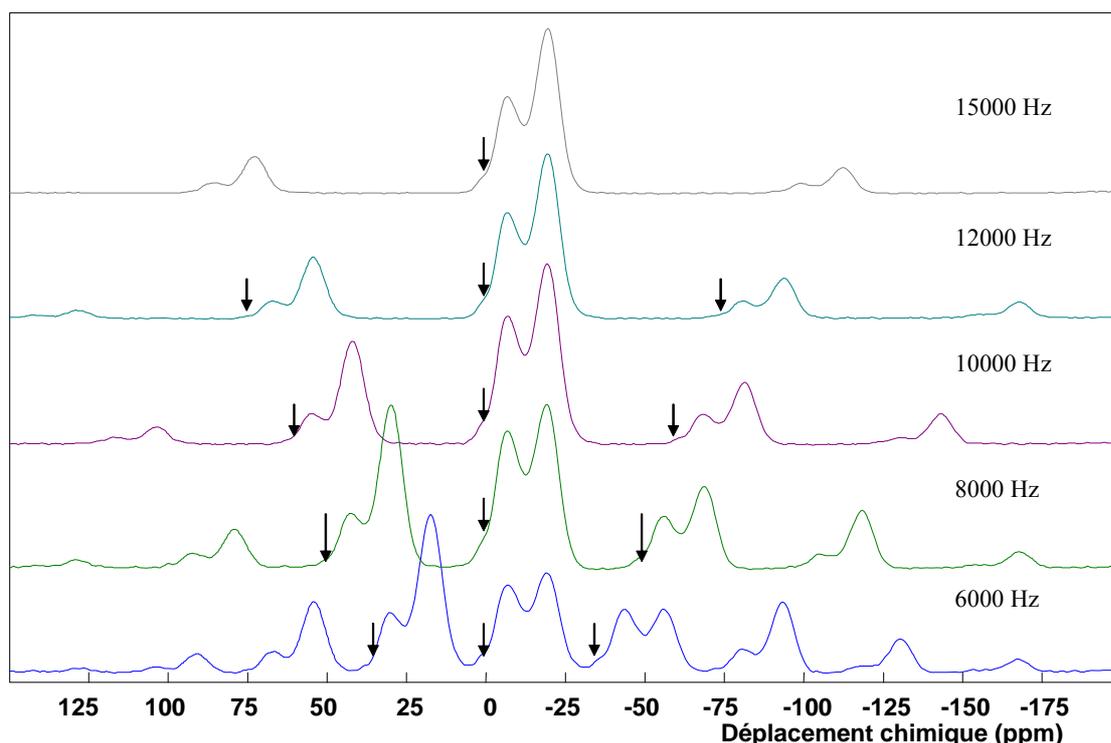


Figure 8 : Spectres RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  et entités  $Q^n$  dans les verres  $x\text{SnO}-(100-x)\text{NaPO}_3$

Nous constatons une évolution similaire à celle du binaire  $x\text{SnO}-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ . Mais nous pouvons constater que l'on a apparition, dès 5% SnO, d'une résonance que l'on pourrait attribuer à un site  $Q^0$ , car la valeur du déplacement chimique est proche de celle des  $Q^0$  trouvés dans les phases cristallisées du binaire  $x\text{SnO} - (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ .

Afin de vérifier cette hypothèse, le spectre RMN de la composition à 5 % de SnO a été enregistré à des vitesses différentes.



**Figure 9: Spectres RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  du verre  $5\text{SnO}-95\text{NaPO}_3$  enregistrés avec différentes vitesses de rotation**

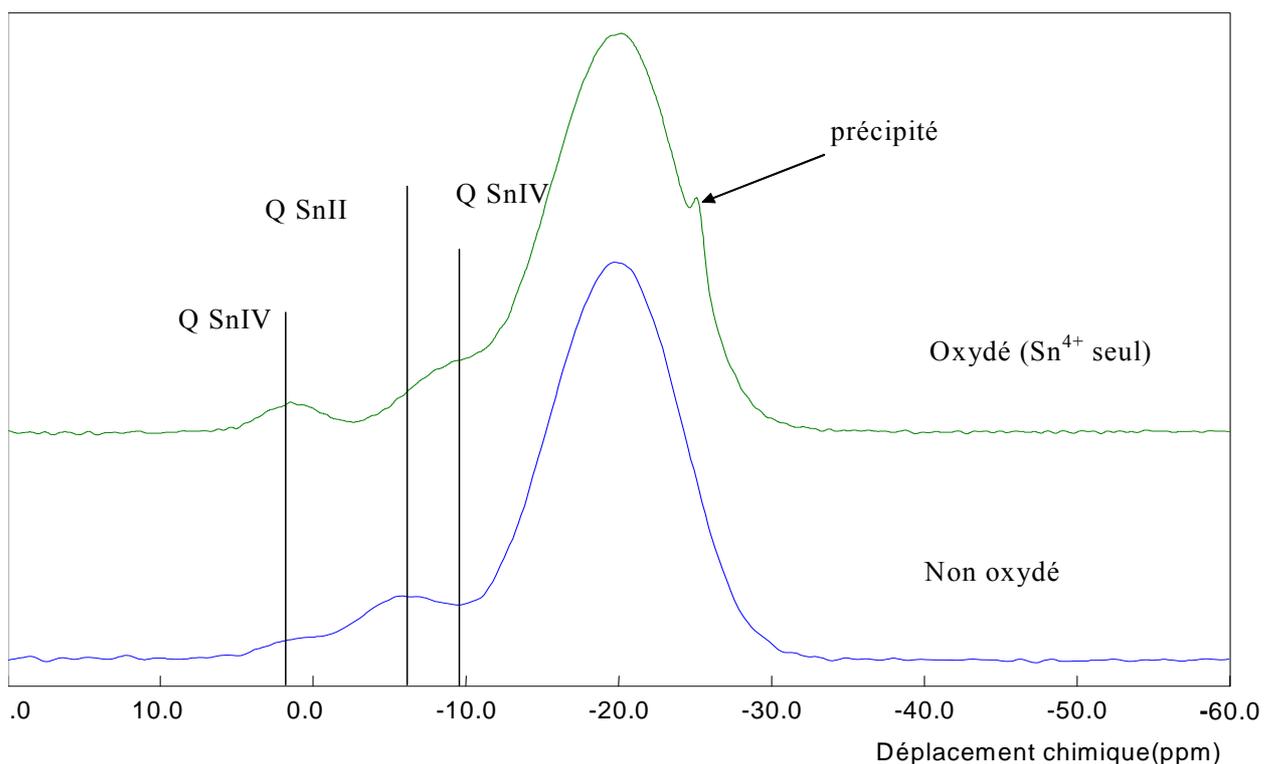
Nous pouvons constater, sur la figure 9, que la résonance apparaît sur les bandes de rotation du spectre (signalées par les flèches), et que la résonance reste visible dans les bandes de rotation lorsque la vitesse de rotation croît. Or, des sites  $Q^0$  sont caractérisés par une faible anisotropie de déplacement chimique, (en raison de leur symétrie  $T_d$ ), qui serait annulée pour des vitesses de rotation de 8 à 10 kHz au champ moyen utilisé. Nous pouvons en conclure qu'il ne s'agit pas de  $Q^0$ . Il ne peut pas s'agir d'un site  $Q^2$  car le déplacement chimique est trop élevé ( $Q^2$  (Na) à -18ppm et  $Q^2$  (Sn) à -30ppm). Par élimination, nous attribuons donc

cette résonance à un site  $Q^1$ . Nous discuterons de cette attribution dans le prochain paragraphe.

## 2) Etude des verres pseudo binaires oxydés et réduits

### a) Pseudo-binaire oxydé

Les spectres des verres  $5\text{SnO}-95\text{NaPO}_3$  et  $5\text{SnO}-95\text{NaPO}_3$  oxydés sont représentés sur la figure 10. Rappelons que le Redox passe de 0,99 à 0 après le traitement d'oxydation.



**Figure 9 : Spectre RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  du verre  $5\text{SnO}-95\text{NaPO}_3$ .**

La comparaison des deux spectres montre d'abord qu'il existe plusieurs sites à 2, -9,5 et -25 ppm dont l'amplitude croît après oxydation, et nous l'attribuons à des sites liés à  $\text{Sn}^{4+}$  puisque la totalité de l'étain est au degré IV.

Pour une meilleure attribution des sites, nous avons enregistré le spectre RMN DQ-MAS du  $^{31}\text{P}$ . La méthode DQ-MAS permet de corréler un spectre MAS à un spectre filtré par des transitions à double quanta. Durant ces transitions double quanta, l'interaction dipolaire homonucléaire  $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$  est réintroduite, ce qui permet de sonder la proximité spatiale entre

deux noyaux. Le spectre se présente donc en deux dimensions, où les sites connectés à eux mêmes sont localisés sur la diagonale (par exemple des sites  $Q^2$  de milieu de chaîne, et site  $Q^1$  de pyrophosphate), alors que les autres sites sont situés hors diagonale. Witter et al. [14] ont introduit une nomenclature  $Q^{n,ij}$  pour décrire les spectres double quanta : un site  $n$  est connecté à un ou deux sites  $i$  et  $j$ . Par exemple, un site  $Q^1$  de bout de chaîne sera noté  $Q^{1,2}$ , le site  $Q^2$  suivant sera  $Q^{2,12}$ , et un site  $Q^2$  de milieu de chaîne sera noté  $Q^{2,22}$ .

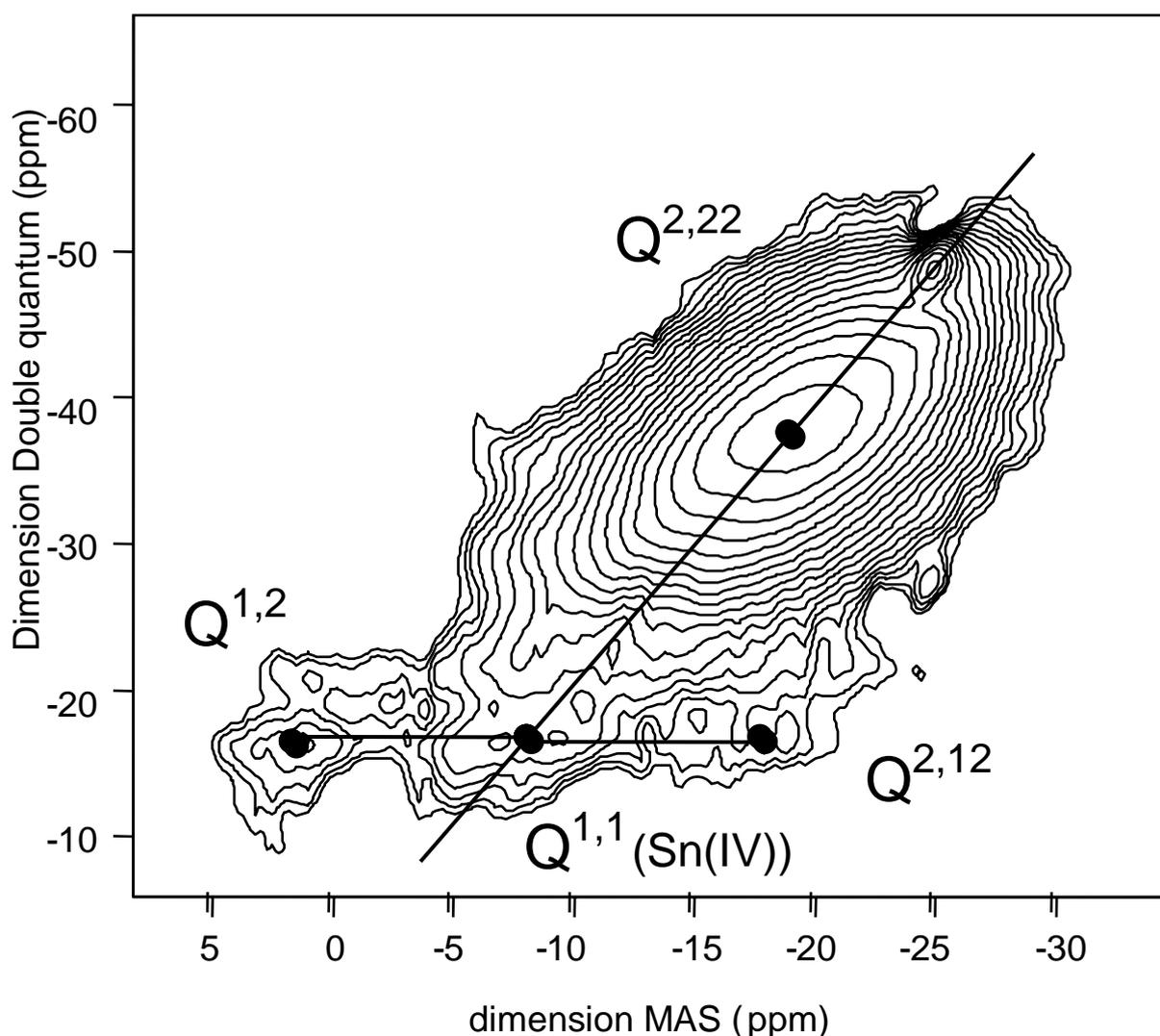
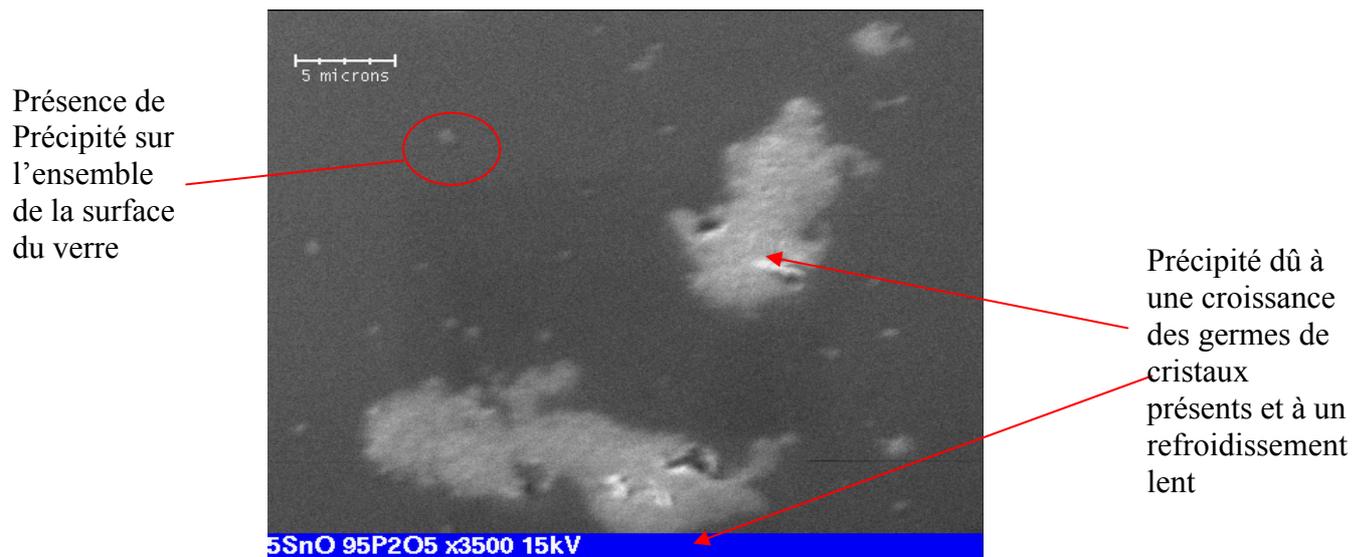


Figure 14 : Spectre DQ-MAS du  $^{31}\text{P}$  du verre  $5\text{SnO}-95\text{NaPO}_3$  oxydé.

Le spectre double quanta montre 5 tâches de corrélations, dont trois sont localisées sur la diagonale (-8, -17, -25 ppm sur la dimension MAS), et deux hors diagonale (-2, -18 ppm). La résonance à -18 ppm est attribuée à des sites  $Q^{2,22}$  (milieu de chaîne), et leur déplacement chimique indique qu'ils ne sont liés qu'à des  $Na^+$  car leur déplacement est le même que pour  $NaPO_3$ . La résonance à -8 ppm est attribuée à des dimères  $P_2O_7$  ( $Q^1$  sur la diagonale), liés à  $Sn^{4+}$  puisqu'elle apparaît après oxydation. Les deux résonances hors diagonale à +2 et -18 ppm sont corrélées. Leur déplacement chimique indique qu'il s'agit respectivement de sites  $Q^{1,2}$  (extrémité de chaînes) et de sites  $Q^{2,21}$ . Les sites  $Q^{1,2}$  sont également liés à  $Sn^{4+}$  puisqu'ils augmentent par l'oxydation. Enfin, un site étroit sur la diagonale est observé à -25 ppm. Le déplacement chimique est celui de  $SnP_2O_7$ , ce qui est compatible avec sa localisation sur la diagonale. La faible largeur de cette résonance indique que  $SnP_2O_7$  est cristallisé. La RMN nous permet donc d'identifier trois sites phosphates connectés à  $Sn^{4+}$  : un site  $Q^1$  de bouts de chaîne, un site  $Q^1$  de pyrophosphate amorphe dispersé dans la matrice vitreuse, et un site  $Q^1$  de pyrophosphate cristallisé. Nous noterons que ces derniers proviennent de précipités, mais ne sont pas observés par l'inspection visuelle du verre.

### **Observation des verres pseudo-binaire par MEB**

Bien que le verre soit transparent, le spectre RMN du  $^{31}P$  dans le verre 05SnO-95NaPO<sub>3</sub> oxydé fait apparaître l'existence d'un précipité de  $SnP_2O_7$ . Nous l'avons donc observé au MEB.

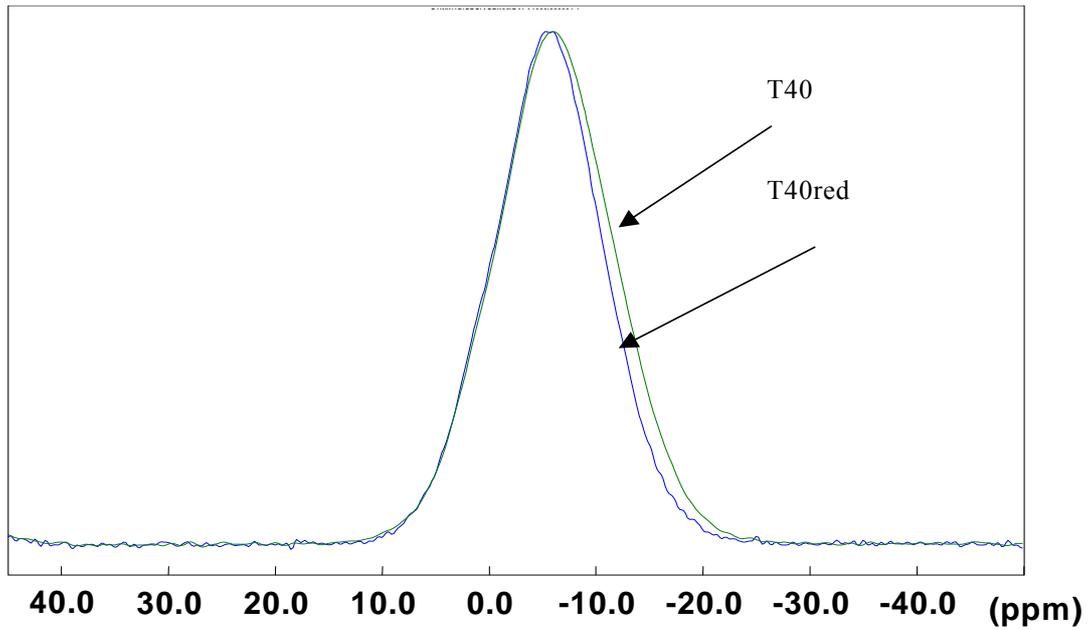


**Figure 15 : Image du T05 ox avec un agrandissement de 3500 à 15 kV.**

L'étude au MEB montre qu'il existe dans l'ensemble du verre des précipités d'environ 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre. La faible taille ne permet pas de réaliser une microanalyse. Cependant, deux tâches supplémentaires de 5 à 15 microns sont apparues sur le verre. Elles proviennent du refroidissement plus lent induit par le moule de carbone et sont les seules présentes sur le verre. L'analyse par MEB-EDS et Diffraction des rayons X montrent qu'il s'agit de  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ .

*b) Réduction de l'étain dans le pseudo-binaire*

La composition T40 est placée dans une atmosphère réductrice  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , Elle est nommée T40red. Rappelons que le Redox du verre T40 est de 0,98, et de 0.85 pour le verre réduit



**Figure 16 : RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  du  $40\text{SnO}-60\text{NaPO}_3$  initial et oxydé.**

La Figure 16 montre que les résonances des sites phosphates liés à  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  se recouvrent. Toutefois, l'étude a permis de déterminer les  $\delta_{\text{iso}}$  respectifs ::

$$\delta_{\text{iso}} \text{ P-O-Sn(II)} : -6 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{iso}} \text{ P-O-Sn(IV)} : -10 \text{ et } 2 \text{ ppm}$$

Nous pouvons donc préparer une déconvolution des spectres de la Figure 16 faisant apparaître ces différentes contributions. Elle est montrée sur la Figure 17. Elle indique une diminution du site situé à  $-10$  ppm par rapport au verre T40. Ce résultat confirme la réduction de  $\text{Sn(IV)}$  en  $\text{Sn(II)}$ , ce qui est en accord avec les études de Redox, mais aussi conforte nos attributions de déplacement chimique pour les différents sites étain II et IV liée au réseau vitreux phosphate.

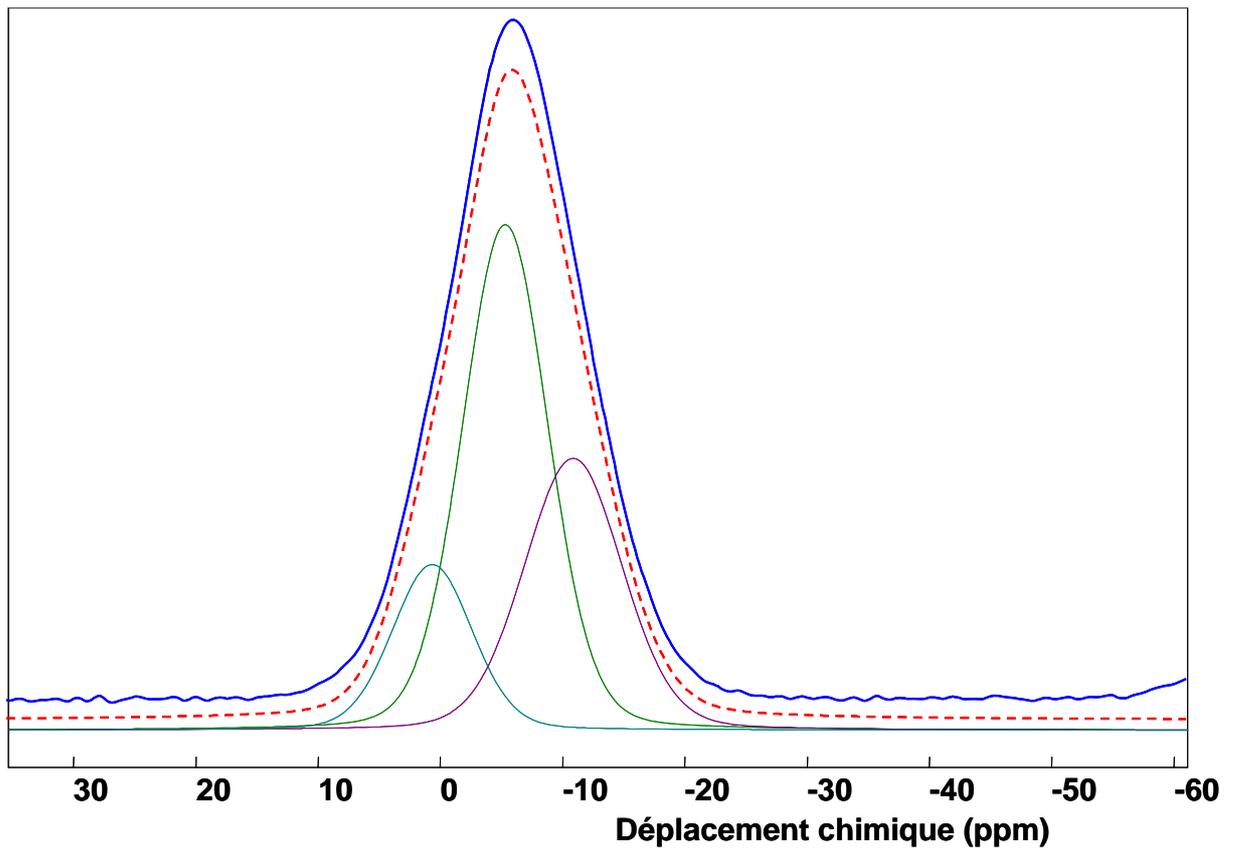


Figure 10: Déconvolution du spectre RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  du  $40\text{SnO}-60\text{NaPO}_3$  oxydé

### III.2.2.2 Etude de Sn dans la matrice vitreuse

#### a) Etude par RMN solide de $^{119}\text{Sn}$ de solides cristallins

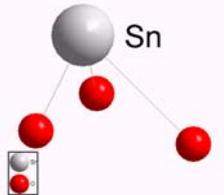
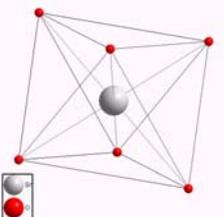
Lorsque nous nous sommes tournés vers la RMN  $^{119}\text{Sn}$  pour étudier l'environnement de l'étain dans nos verres, nous avons constaté qu'il existe très peu de références de déplacements chimiques de phosphates d'étain. Nous avons donc répertoriés les différentes phases cristallisées de phosphates d'étain pour pouvoir ensuite extraire leurs caractéristiques RMN.

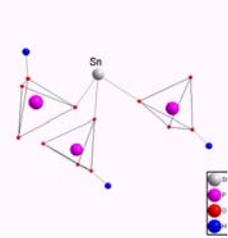
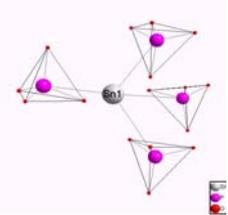
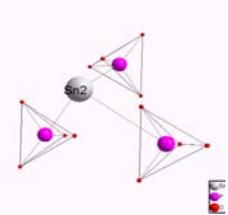
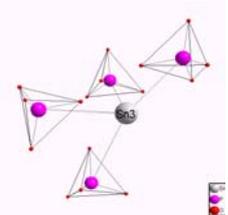
Dans les solides inorganiques, nous trouvons plus généralement l'étain à l'état d'oxydation +IV, mais dans nos verres, l'étain est présent préférentiellement au degré +II. L'étain possède des coordinences variables qui mettent en jeu son doublet électronique libre  $5s^2$ . Nous présenterons ci-dessous une gamme de composés cristallins représentative de la diversité des environnements. Nous nous sommes intéressés à des composés ioniques ainsi qu'à des composés à faibles coordinences à liaisons Sn-O plus covalentes.

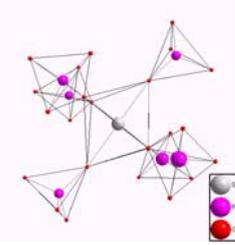
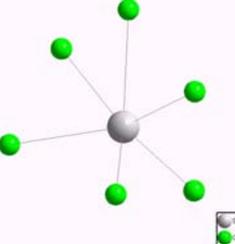
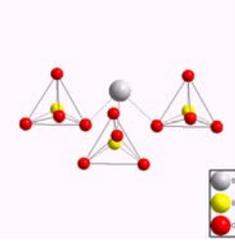
La plupart des composés étudiés sont des échantillons qui ont été synthétisés par précipitation à partir d'une solution.

Le tableau 9 rappelle les paramètres cristallographiques des différentes phases cristallines étudiées.

**Tableau 14 : paramètres cristallographiques des composés étudiés**

Composés	Groupe D' espace e	Paramètres de maille	Distance moyenne Sn-X (Å)	Nbre de site Sn	Nbre de site X	Environnement
SnO	P 4/n m m	a = 3.8011 Å c = 4.8351 Å	$\bar{d}$ Sn-O = 2.222	1	O: 1	
SnO <sub>2</sub>	P 42/m n m	a = 4.7373 Å c = 3.1864 Å	équatoriale $\bar{d}$ Sn-O = 2.058 axial $\bar{d}$ Sn-O = 2.048	1	O: 1	

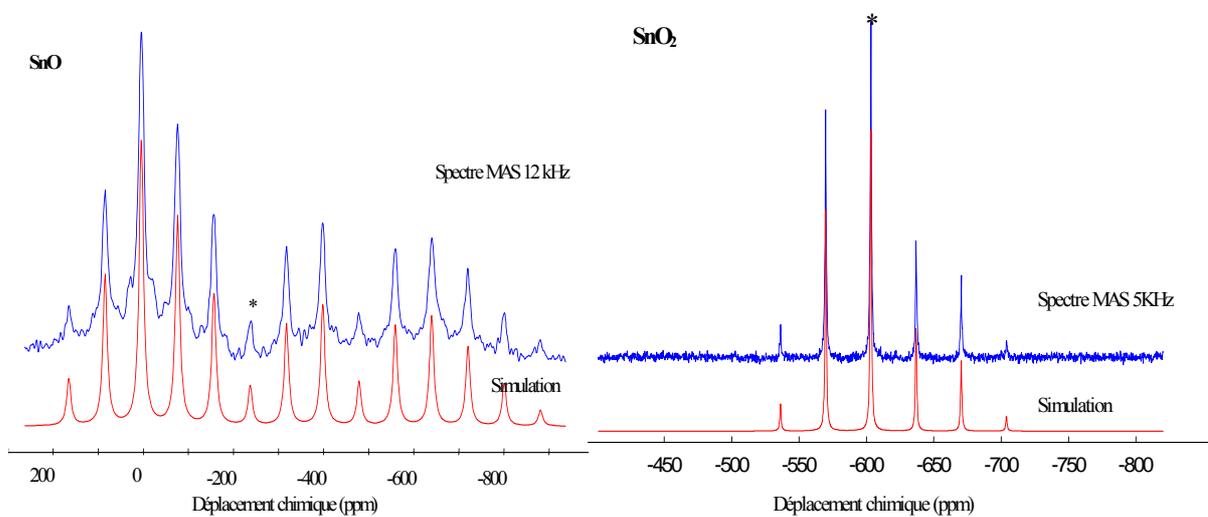
SnHPO <sub>4</sub>	P 2 <sub>1</sub> /c	$a = 4.6080 \text{ \AA}$ $b = 13.6030 \text{ \AA}$ $c = 5.8230 \text{ \AA}$ $\beta = 98.76^\circ$	$\bar{d} \text{ Sn-O} = 2.268$	1	P: 1  O: 3  H: 1	
Sn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	P 2 <sub>1</sub> /c	$a = 11.0920 \text{ \AA}$ $b = 4.8300 \text{ \AA}$ $c = 16.4050 \text{ \AA}$ $\beta = 94.28^\circ$	$\bar{d} \text{ Sn-O} = 3.408$  $\bar{d} \text{ Sn-O} = 3.315$  $\bar{d} \text{ Sn-O} = 3.408$	3	P: 2  O: 8	Sn1:  Sn2:  Sn3: 

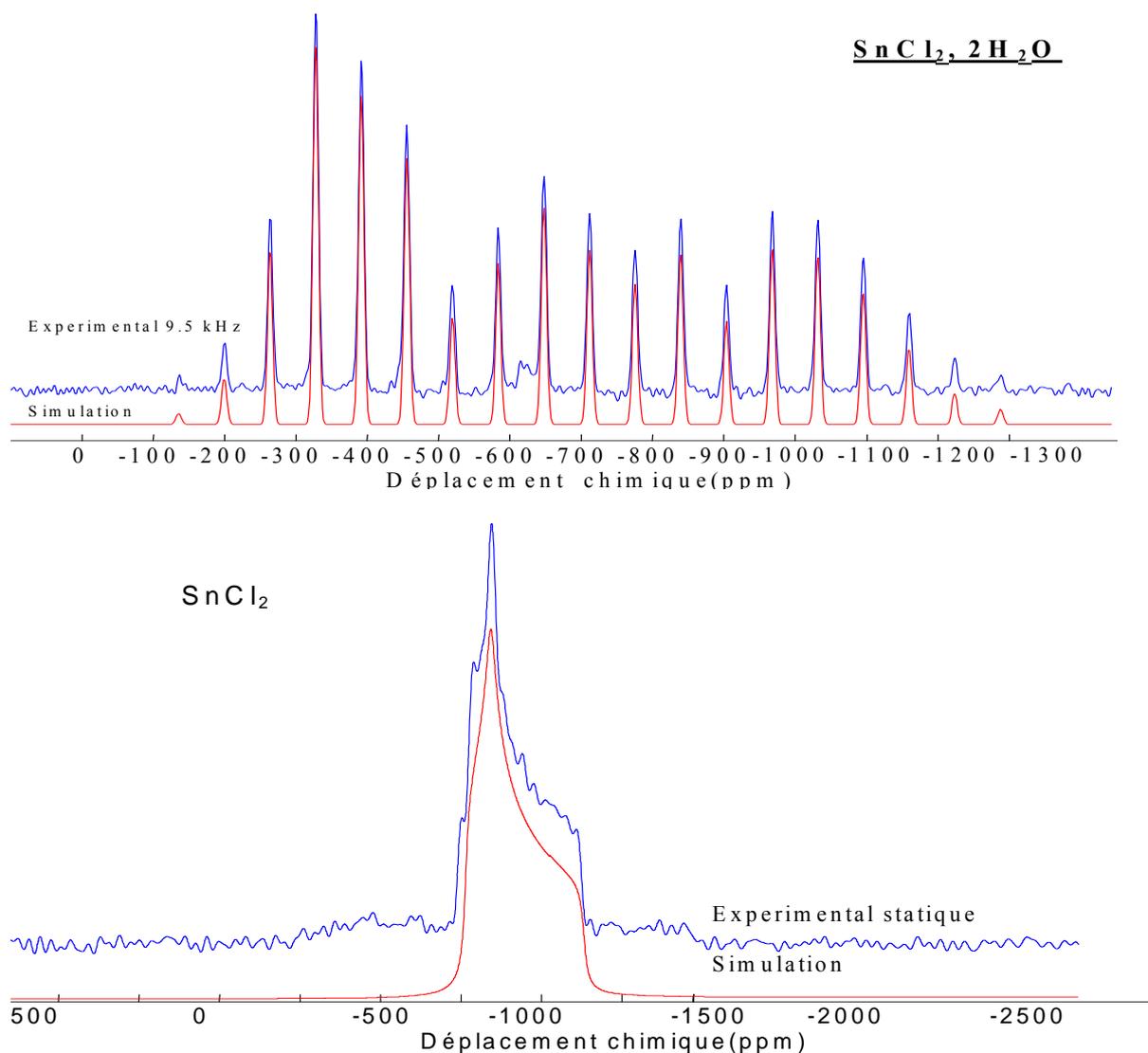
Sn(P2O7)	P a -3	a = 8.2500 Å	$\bar{d}$ Sn-O = 2.042	1	P: 1 O: 2	
SnCl <sub>2</sub>	P n a m	a = 7.7930 Å b = 9.2070 Å c = 4.4300 Å	$\bar{d}$ Sn-O = 3.147	1	Cl: 2	
SnSO <sub>4</sub>	P n m a	a = 8.7990 Å b = 5.3190 Å c = 7.1150 Å	$\bar{d}$ Sn-O = 2.264	1	S: 1 O: 3	

Pour les composés où Sn occupe un site cristallographique unique, l'interprétation et la modélisation des spectres statiques ou MAS sont univoques. Par contre, les spectres des composés possédant plusieurs sites distincts pour Sn sont plus difficiles à exploiter. Les déplacements chimiques mesurés sont regroupés dans le Tableau 10.

**Tableau 15 : Déplacements chimiques de  $^{119}\text{Sn}$**

Composés	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\Omega$ (ppm)	$\eta$	$\delta_{11}$ (ppm)	$\delta_{22}$ (ppm)	$\delta_{33}$ (ppm)
SnO	-208	-1006	0,11	151	86	-862
SnO <sub>2</sub>	-603	-137	0,23	-550	-573	-686
SnHPO <sub>4</sub>	-856	-458	0,11	-602,23	-651,77	-1314
Sn(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	-848	40,39	0,55	-830,27	-842,79	-870,66
SnCl <sub>2</sub>	-913	367,22	0,36	-764,47	-843,26	-1131,89
Sn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>						
Sn1	-602	128,75	0,14	-555,30	-566,65	-684,05
Sn2	-644,41	110,41	0,17	-603,68	-615,75	-714,10
Sn3	-683,23	124,52	0,00	-683,23	-683,23	-807,75
SnSO <sub>4</sub>	-604,3	146,95	0,00	-555,05	-555,05	-702





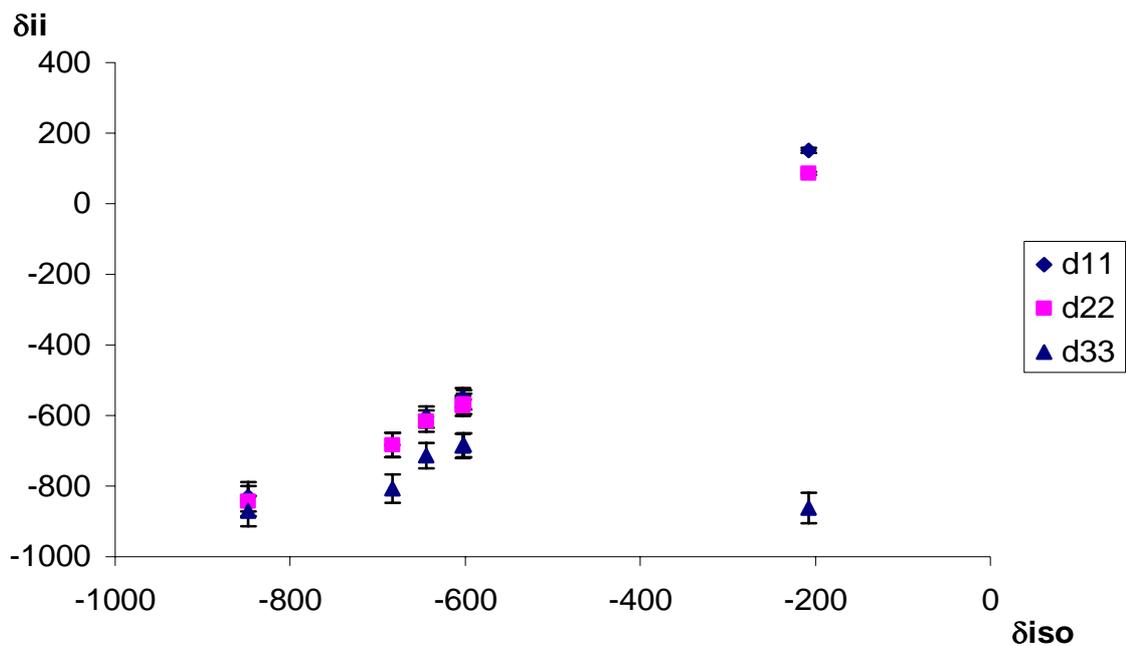
**Figure 18 : Spectres RMN de <sup>119</sup>Sn et simulation**

### 1) Anisotropie de déplacement chimique

L'anisotropie de déplacement chimique (CSA), qui traduit l'écart à la symétrie sphérique, est une interaction sensible à la géométrie de l'environnement local du noyau. De ce fait, les corrélations empiriques entre anisotropie et structure, proposées dans la littérature, utilisent généralement une déviation moyenne des angles (O-X-O) ou des distances de liaison X-O par rapport à un polyèdre de coordination idéal (XO)<sub>n</sub> [15]. Les corrélations empiriques que nous établirons nous permettront de différencier différents types d'environnement de Sn par leur déplacement chimique isotrope et leur anisotropie. Notons que cette corrélation entre

anisotropie de déplacement chimique (CSA) et covalence, établie pour des cristaux sous conditions de rotation à l'angle magique, est transposable aux verres mesurés sous conditions statiques (car le CSA représente l'enveloppe des bandes de rotation), et donc sera similaire en statique. Ceci est illustré dans le cas de SnO sur la Figure . La limite pour les verres est que l'enregistrement en condition statique ne permet pas de discerner la présence de plusieurs sites  $\text{Sn}^{2+}$ .

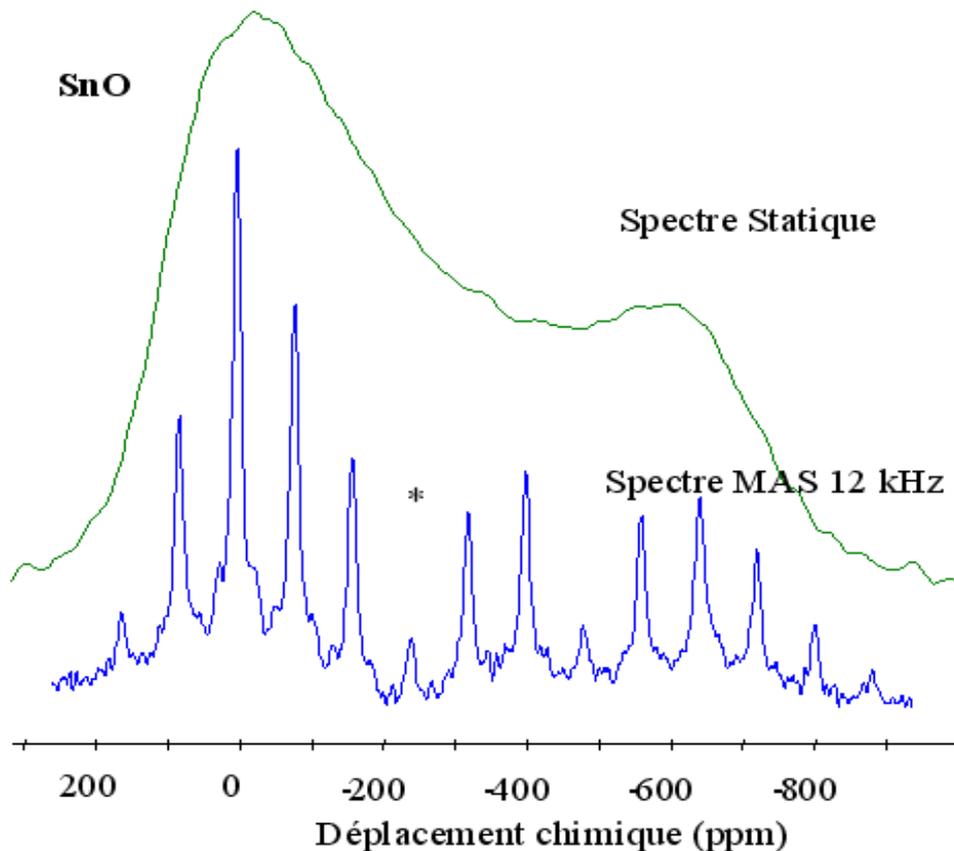
La Figure 19 représente l'évolution des valeurs propres du tenseur de déplacement chimique en fonction du déplacement isotrope de Sn(II) mesuré sur nos compositions cristallisées.



**Figure 11 : Evolution des principales composantes du CSA par rapport au déplacement chimique isotrope.**

Pour les composés ioniques, les valeurs propres et isotropes du tenseur CSA sont du même ordre de grandeur. En revanche, pour des systèmes plus covalents, nous observons une différence importante entre  $\delta_{33}$  et  $\delta_{11} \approx \delta_{22}$ . Cette évolution montre que lorsque  $\delta_{iso}$  augmente (la covalence des liaisons augmente), l'anisotropie devient plus forte. Ce comportement est

une signature caractéristique du rôle joué par la paire non liante sur Sn. L'encombrement stérique de cette paire libre non liante empêche la formation de polyèdres de coordination proche de la symétrie sphérique lorsque les liaisons Sn-O sont courtes et conduit à une configuration anisotrope. Nous pouvons noter qu'une corrélation similaire a été proposée pour  $^{207}\text{Pb}$  [16].



**Figure 20: Spectres RMN-MAS et statique  $^{119}\text{Sn}$  de la phase cristallisée SnO**

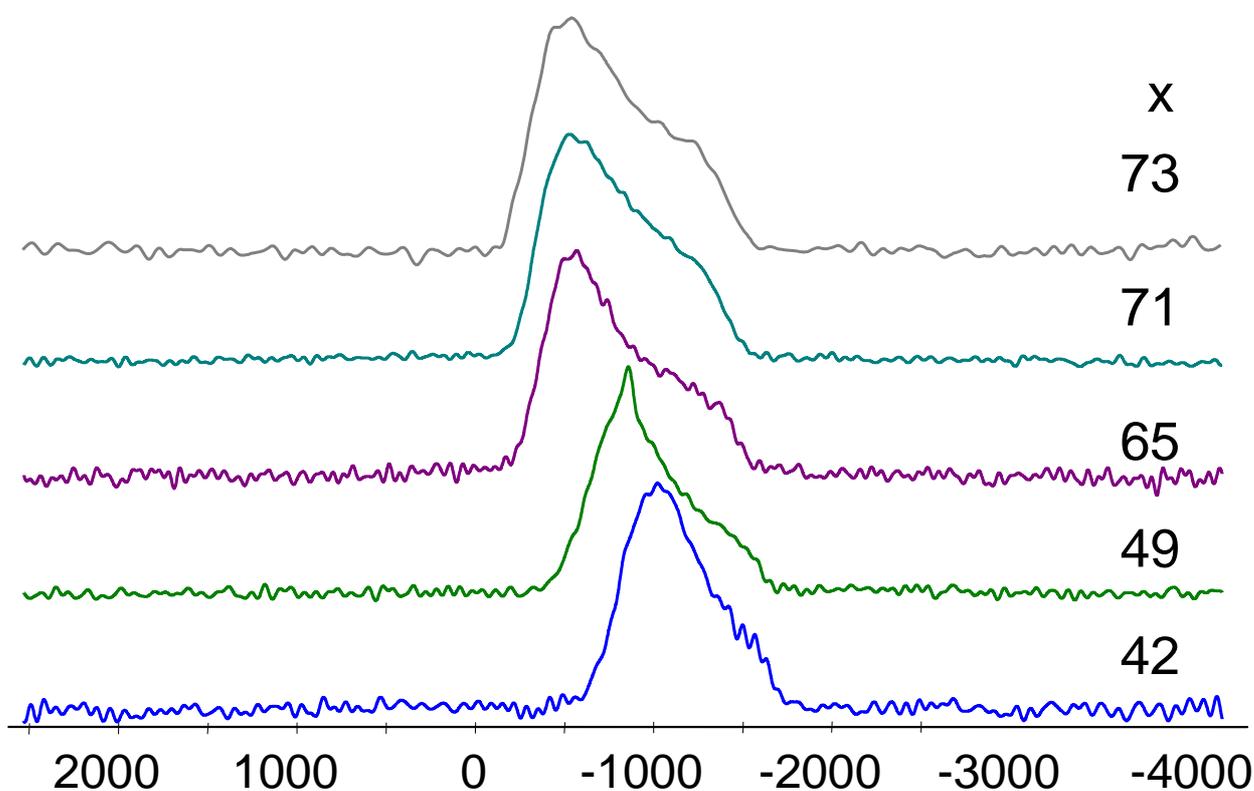
### **b) Etude de Sn dans le système $x\text{SnO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ .**

#### 1) Etude de Sn dans les verres binaires non oxydés

##### 1) Etude par RMN de $^{119}\text{Sn}$

Les spectres RMN de l'étain dans des verres sont délicats à obtenir. En effet, l'anisotropie de déplacement chimique est très importante. Pour pouvoir séparer les bandes de rotation du site étain en RMN-MAS, il faudrait faire tourner le rotor à une vitesse évaluée à

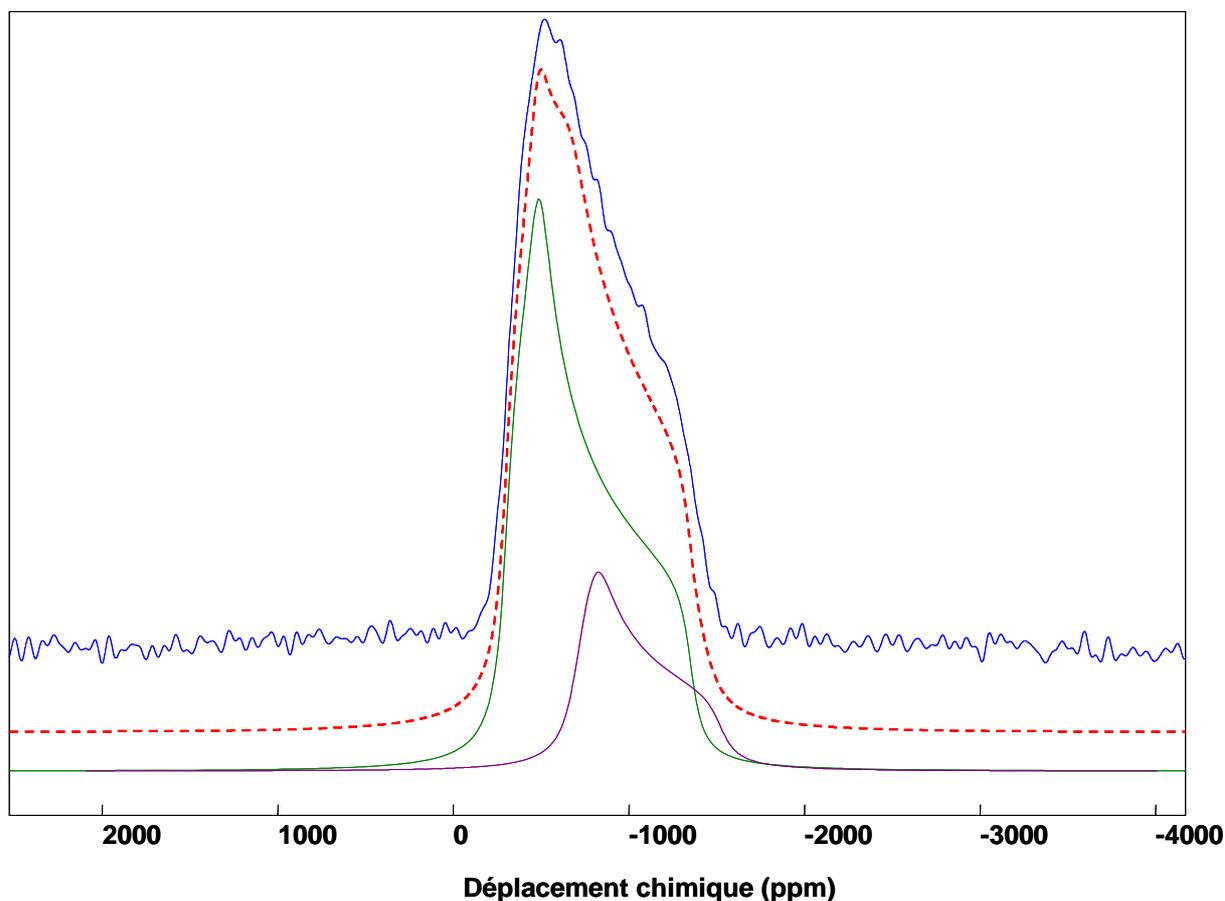
60kHz (à 9,4T). Il n'est pas possible d'atteindre ces vitesses avec les sondes actuelles. Nous avons donc utilisé la méthode statique. La Figure 20 présente les spectres statiques de RMN  $^{119}\text{Sn}$  des verres  $x\text{SnO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ .



**Figure 21: Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  Statique des verres  $x\text{SnO} - (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$**

Nous pouvons observer que ces spectres statiques s'étendent sur 1000ppm, couvrant donc une large gamme spectrale. Lorsque la teneur en SnO augmente, on observe un élargissement progressif de la raie ce qui laisse supposer une évolution de l'environnement de l'étain. Les caractéristiques d'anisotropie des raies, obtenues par déconvolution, indiquent que l'environnement devient de plus en plus similaire à celui de SnO lorsque celui-ci augmente, où l'étain est au sommet d'une pyramide d'oxygènes. Ceci est en accord avec un rôle formateur pour SnO. De plus, la déconvolution laisse apparaître deux composantes dans les spectres, dont l'une a les caractéristiques du spectre du verre à 30 % SnO (Figure 22) et

l'autre a des caractéristiques proches de SnO. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'il existe deux sites d'étain II différent.



**Figure 22: Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  Statique et simulé du verre  $70\text{SnO} - 30 \text{P}_2\text{O}_5$**

En règle générale, la présence d'une petite quantité d'éléments tétravalents a un large effet sur la structure des verres. D'après les analyses chimiques présentées au paragraphe 2.1.1, Sn(IV) est présent et peut atteindre 10 % molaire de l'étain total. Or, la présence de Sn(IV) est difficile à détecter par RMN  $^{119}\text{Sn}$  sur nos matériaux. La déconvolution des spectres n'indique qu'un très faible pourcentage Sn (IV) (entre 1 et 3 %). Par contre, l'environnement local de Sn(IV) obtenu est identique à  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  car le  $\delta_{\text{iso}}$  mesuré est de -840 ppm,  $\delta_{\text{iso}}=-848$  ppm pour  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  et  $\delta_{\text{iso}}=-603$  ppm pour  $\text{SnO}_2$ . Cela suggère que l'étain IV est intégré au réseau vitreux sous la forme d'un pyrophosphate d'étain, comme nous l'avons

montré par RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$ . Pour tenter de confirmer les résultats obtenus en RMN  $^{119}\text{Sn}$ , une étude Mössbauer a été entreprise.

## 2) Etude par Mössbauer de l'étain dans le binaire

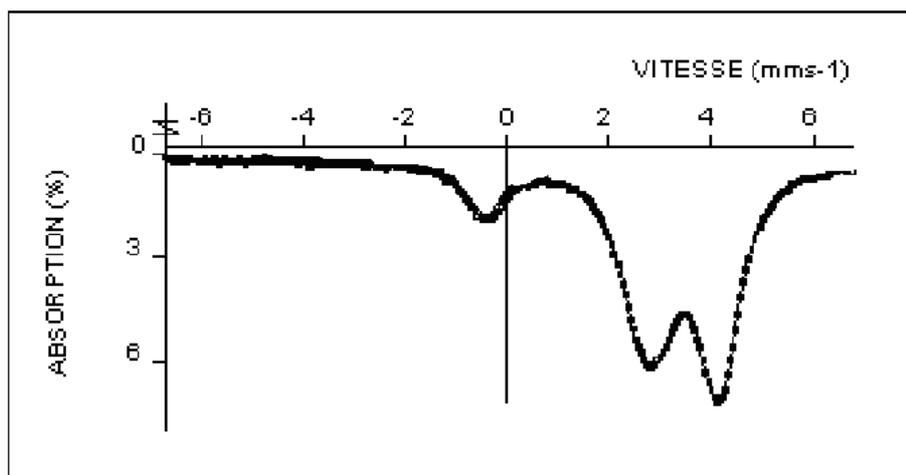
La résonance gamma nucléaire ou spectrométrie Mössbauer (SM) utilise la possibilité d'observer dans les solides l'absorption sans recul de photon  $\gamma$ . La technique Mössbauer ne s'applique qu'à l'état solide de la matière. Elle est de plus limitée à un certain nombre d'éléments, ou plus exactement à certains isotopes de ces éléments. Pour un noyau et une source donnés, la raie d'absorption est proportionnelle à la densité électronique au noyau de l'isotope Mössbauer de l'échantillon étudié. Dans l'hypothèse relativiste, seuls les électrons s interagissent avec l'élément. Cependant, les électrons non s tels que les électrons de valence influent indirectement sur la raie d'absorption via le recouvrement avec les électrons s (effet d'écran). Cette contribution des électrons de valence à la densité d'électrons s au noyau dépend fortement de la structure électronique et, par conséquent, de la coordinence, et de la covalence des liaisons. Il est possible de mesurer le degré d'oxydation d'un élément. Plus de détails sur la spectrométrie Mössbauer sont reportés en annexe de ce mémoire.

Cette étude Mössbauer avait donc un double intérêt : Les déplacements propres de Sn(IV) et Sn(II) peuvent corroborer les mesures de Redox dans les verres que nous avons effectuées par dosage en solution (avec le risque d'une modification liée au passage en solution). D'autre part, nous cherchons une confirmation de la présence de deux sites  $\text{Sn}^{2+}$  suggérée par la RMN de  $^{119}\text{Sn}$ .

Les études par spectroscopie Mössbauer ont été réalisées à l'ICMCB de bordeaux par M. Wattiaux en utilisant un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de  $^{119}\text{Sn}$  (matrice de  $\text{CaSnO}_3$ ) à température ambiante. Les composés étudiés étant hygroscopiques, un montage étanche entre deux brides de cuivre est employé. Les poudres sont pressées entre deux feuilles minces d'aluminium. L'échantillon, finement

broyé, contient en moyenne 15 mg de Sn par  $\text{cm}^2$ . Pour ces concentrations, les effets d'élargissement des raies peuvent être négligés. Les spectres ont été enregistrés à 293 K.

Une méthode de calcul (MOS3) permet d'ajuster les spectres à l'aide de raies de profil lorentzien. La position, l'amplitude et la largeur de chaque raie ont pu ainsi être déterminées. Cette approche permet de déduire les paramètres hyperfins expérimentaux des différents sites d'étain présents au sein des composés étudiés. Les déplacements isomériques sont rapportés à  $\text{CaSnO}_3$  à 293 K. Le spectre Mössbauer du verre  $50\text{SnO}-50\text{P}_2\text{O}_5$  est représenté sur la Figure 23. L'analyse du spectre Mössbauer s'est faite en deux temps. Dans un premier temps une analyse simple basée sur la présence de deux sites  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  a été effectuée. Elle s'est révélée inexacte, ce qui nous conduit à proposer une deuxième analyse plus précise.



**Figure 123: Spectre Mössbauer expérimental relatifs au verre  $50\text{SnO}-50\text{P}_2\text{O}_5$**

**Première analyse (basée sur la littérature) :**

Celle ci s'inspire du travail de M. Harish Bhat et al [1]. L'auteur a publié un article dans lequel il montre par le Mössbauer que dans les phosphates d'étain le redox reste constant quel que soit la composition.

Dans cette étude, les auteurs considèrent l'existence d'étain tétravalent avec un déplacement chimique et un éclatement quadripolaire très important. Sur la base de la

déconvolution décrite dans cette publication, nous avons réalisé un affinement dont les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

**Tableau 11 : Paramètres Mössbauer relatifs au verre 50SnO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, d'après [1]**

Composé binaire	Site	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )	%
<b>B50</b>	“Sn <sup>+4</sup> ”	1.71	4.22	1.11	22
	“Sn <sup>2+</sup> ”	3.50	1.44	1.02	78

De ce que nous connaissons sur la spectroscopie Mössbauer de l'étain dans d'autres matrices vitreuses [17], les valeurs obtenues pour l'éclatement quadripolaire sont aberrantes pour le site de l'étain tétravalent. De plus, les auteurs n'ont mentionné aucune valeur autre que le pourcentage des divers sites. Pour nous, cette solution n'est pas valable.

#### Deuxième Analyse :

Pour obtenir une décomposition correcte du spectre Mössbauer, il nous faut donc utiliser :

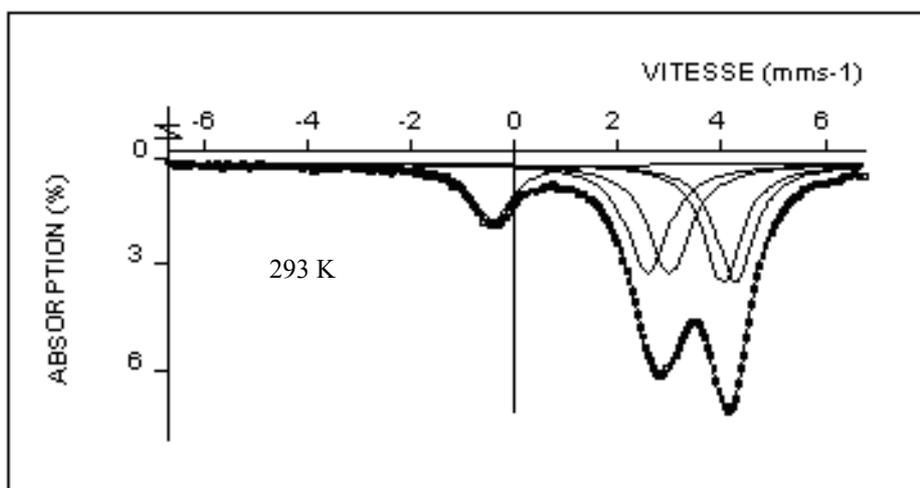
- 1) une valeur corrigée pour l'éclatement quadripolaire du site Sn<sup>4+</sup>.
- 2) rendre compte de l'asymétrie observée pour le doublet de Sn<sup>2+</sup>

L'allure du spectre Figure 23 peut être décrite par un doublet quadripolaire dissymétrique pour Sn<sup>2+</sup> et un pic supplémentaire attribué à Sn<sup>4+</sup>.

**Tableau 12 : Paramètres Mössbauer relatifs au verre 50SnO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suivant la deuxième analyse.**

% de SnO	Site	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma_1$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma_2$ (mm.s <sup>-1</sup> )	Ampl1	Ampl2	%1
<b>B50</b>	Sn <sup>+4</sup>	- 0.40	-	0.93	-	-	-	10.8
	Site 1 Sn <sup>2+</sup>	+3.46	1.71	0.99	0.89	0.0493	0.0493	44.6
	Site 2 Sn <sup>2+</sup>	+3.55	1.04	0.99	0.89	0.0493	0.0493	44.6

Cette décomposition est représentée sur la **Figure 13**, et les paramètres extraits dans le Tableau 12. Concernant l'étain quatre, nous avons appliqué un modèle sans éclatement quadripolaire. Concernant l'étain deux, pour rendre compte à la fois de l'asymétrie et de la différence de largeur des deux composantes du doublet, nous avons décomposé celui-ci en deux doublets, nommés sites 1 et 2 dans le tableau.



**Figure 13 :Spectres Mössbauer expérimentaux et calculés relatifs aux verres d'Etain 50SnO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Hypothèse de l'existence de deux sites)**

Les paramètres Mössbauer décrits dans ce travail sont très différents de ceux de SnO [17].

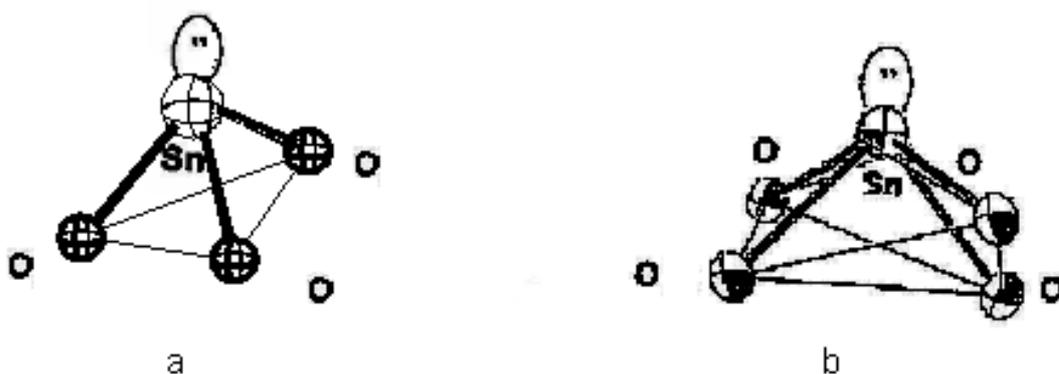
SnO	$\delta = 2.708 \text{ mm.s}^{-1}$	$\Delta = 1.308 \text{ mm.s}^{-1}$
-----	------------------------------------	------------------------------------

Ceci est la signature que l'étain est bien rentré dans le réseau du verre et que l'impureté SnO n'est pas présente dans la composition de celui - ci. Il est à remarquer le caractère très ionique de la liaison Sn-O dans les verres étudiés, caractérisé par une valeur très élevée du déplacement chimique pour ce type de verre. En effet, celle ci semble assez proche de valeurs obtenues pour des fluorures ou oxyfluorures.

$\alpha\text{SnF}_2$		$\delta = 3.472 \text{ mm.s}^{-1}$	$\Delta = 1.520 \text{ mm.s}^{-1}$
Sn <sub>2</sub> OF <sub>2</sub>	Site1	$\delta_1 = 3.071 \text{ mm.s}^{-1}$	$\Delta_1 = 2.420 \text{ mm.s}^{-1}$
	Site2	$\delta_2 = 3.115 \text{ mm.s}^{-1}$	$\Delta_2 = 2.057 \text{ mm.s}^{-1}$

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par RMN  $^{119}\text{Sn}$

L'existence de plusieurs sites dans nos matériaux peut être attribuée à l'effet de la paire libre des électrons  $5s^2$  qui introduit une asymétrie dans la coordinence du site. L'étain est alors présent dans deux populations. Dans la première population, il se place au sommet d'une pyramide à base triangulaire (Figure 25a) et dans la deuxième population l'étain se place au sommet d'une pyramide à base carrée (Figure 25b). Cette coordinence a déjà été mise en évidence dans les phases de niobiate d'étain grâce à la spectroscopie Mössbauer [18].



**Figure 25: Coordinance de Sn(II) : a) pyramide à base triangulaire, b) pyramide à base carrée**

#### d) Etude de Sn dans les verres binaires oxydés

Le verre  $50\text{SnO}-50\text{P}_2\text{O}_5$  a été oxydé sous air pendant 70 minutes à  $1000^\circ\text{C}$ . L'analyse RMN  $^{119}\text{Sn}$  des échantillons est effectuée en condition statique. Les paramètres d'acquisition des spectres sont présentés en annexe.

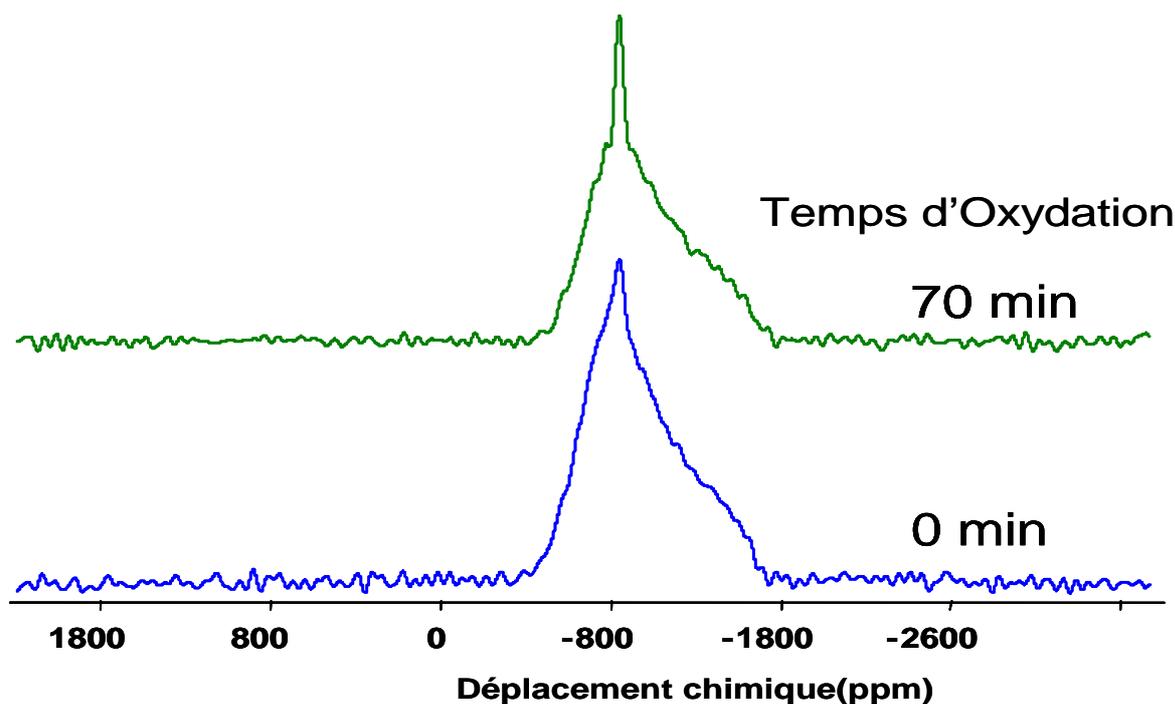


Figure 26 : Spectre RMN du  $^{119}\text{Sn}$  dans le verre  $50\text{SnO}-50\text{P}_2\text{O}_5$

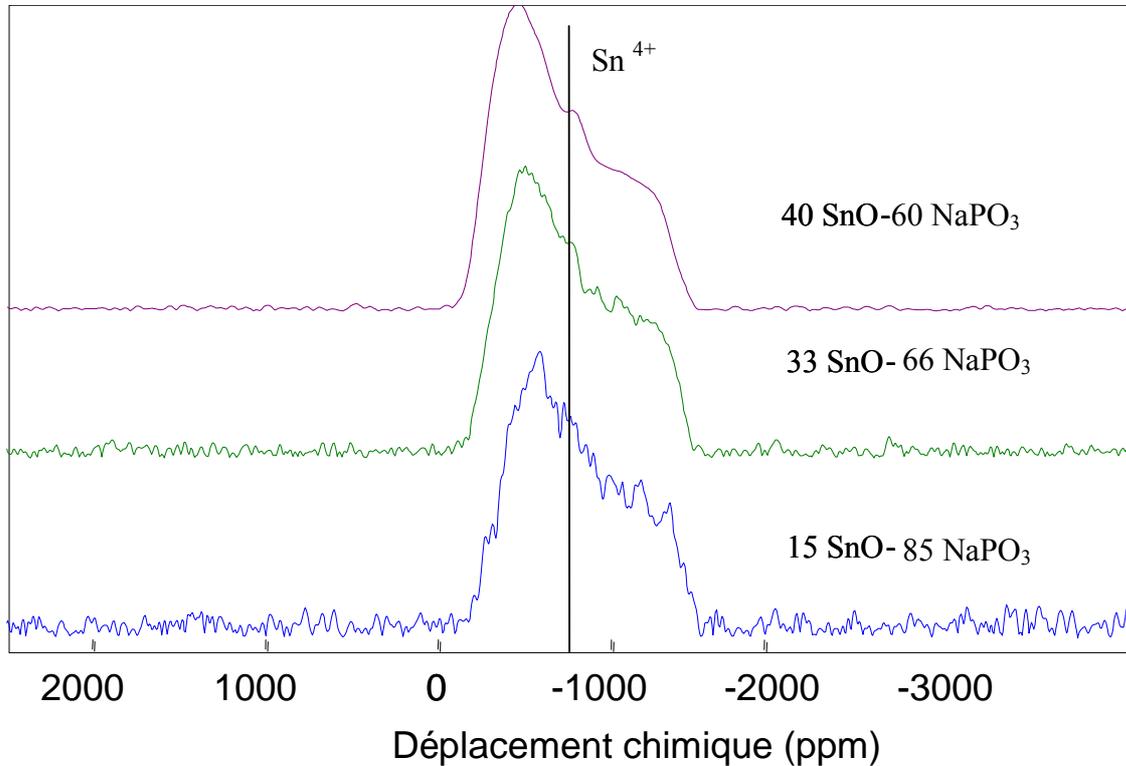
Un signal supplémentaire, de faible anisotropie, est détecté à  $-800$  ppm. Il est présent sur tous les spectres obtenus sur des verres oxydés. Il témoigne de la présence d'une entité d'étain supplémentaire. Les caractéristiques relatives à ce type d'entité d'étain ont été déterminées à partir des déconvolutions des spectres. Cette raie est typique en largeur et en déplacement chimique d'une entité  $\text{Sn(IV)}$  dans un environnement octaédrique. Le déplacement chimique est de  $-840$  ppm, il est similaire à celui mesuré par  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  ( $\delta_{\text{iso}} = -848$  ppm).

Le matériau, à l'issue de l'expérience d'oxydation (70 min), se présente sous la forme d'une phase hétérogène. La concentration et/ou la taille des domaines cohérents du précipité est trop faible pour être détectée en diffraction des Rayons X. Néanmoins, l'augmentation importante du pic présent à  $-800$  ppm en RMN  $^{119}\text{Sn}$  (attribué à  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ ) et l'apparition du pic, en RMN du  $^{31}\text{P}$  à  $-36$  ppm, caractéristique du  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ , confirment que l'oxydation des verres dans le système binaire provoque la précipitation de la phase cristallisée  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ .

**c) Etude de Sn dans le pseudo-binaire SnO-NaPO<sub>3</sub>.**

1) Etude de Sn dans les verres pseudo-binaires non oxydés

a) Etude par RMN de <sup>119</sup>Sn



**Figure 147 : Spectre RMN Statique de <sup>119</sup>Sn des verres x SnO-(100-x)NaPO<sub>3</sub>**

La Figure 27 présente les spectres RMN de l'étain-119 dans les verres x SnO-(100-x) NaPO<sub>3</sub>. Ils ont été enregistrés en statique pour les raisons déjà évoquées.

Comme dans le binaire, la simulation de la raie montre des caractéristiques analogues à celles de la phase cristallisée SnO où l'étain est au sommet d'une pyramide d'oxygène sur le spectre du verre 40SnO-60NaPO<sub>3</sub>. Une raie à -800 ppm est observée que l'on attribue à Sn(IV), en accord avec le Redox de 0,94 mesuré sur ce verre. Le rapport signal/bruit n'est pas suffisant pour détecter Sn(IV) dans les autres verres.

## 2) Etude par Mössbauer de l'étain dans le pseudo-binaire

Les études par spectroscopie Mössbauer ont été réalisées sur 3 compositions de verres dans le système pseudo-binaire:

- ❖ 15 % SnO + 85NaPO<sub>3</sub>
- ❖ 30 % SnO + 70NaPO<sub>3</sub>
- ❖ 40 % SnO + 60 NaPO<sub>3</sub>

Pour les compositions, l'allure des spectres est identique. Ils peuvent être tous décrits par un doublet quadripolaire dissymétrique.

Toutefois, il est possible que la dissymétrie du doublet observé soit lié à l'effet Goldanskii-Karyagin, qui résulte de l'anisotropie de vibration du noyau relative à la présence de la paire électronique libre de Sn(II). Pour vérifier cette hypothèse, un spectre a été enregistré à la température de 4,2 K. L'expérience a été effectuée sur l'échantillon x=30 % molaire de SnO. Nous incluons à l'affinement l'existence de deux sites Sn(II) pour les raisons déjà évoquées dans le paragraphe consacré à l'étude Mössbauer du binaire. Le résultat est reporté à la **Figure** où nous pouvons constater qu'à 4,2 K le doublet devient parfaitement symétrique. Ceci confirme que l'asymétrie est liée à l'effet Goldanskii-Karyagin. De plus, la différence de largeur est toujours visible à 4.2K, ce qui confirme la présence de deux composantes. Les paramètres extraits sont reportés dans le Tableau 13. Notons que cette mesure à 4,2K aurait pu être effectuée aussi sur les verres du binaires SnO.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour démontrer que l'asymétrie est bien liée là aussi à la présence de deux sites. Cette mesure n'a toutefois pas été effectuée en raison du temps élevé d'enregistrement des spectres Mössbauer.

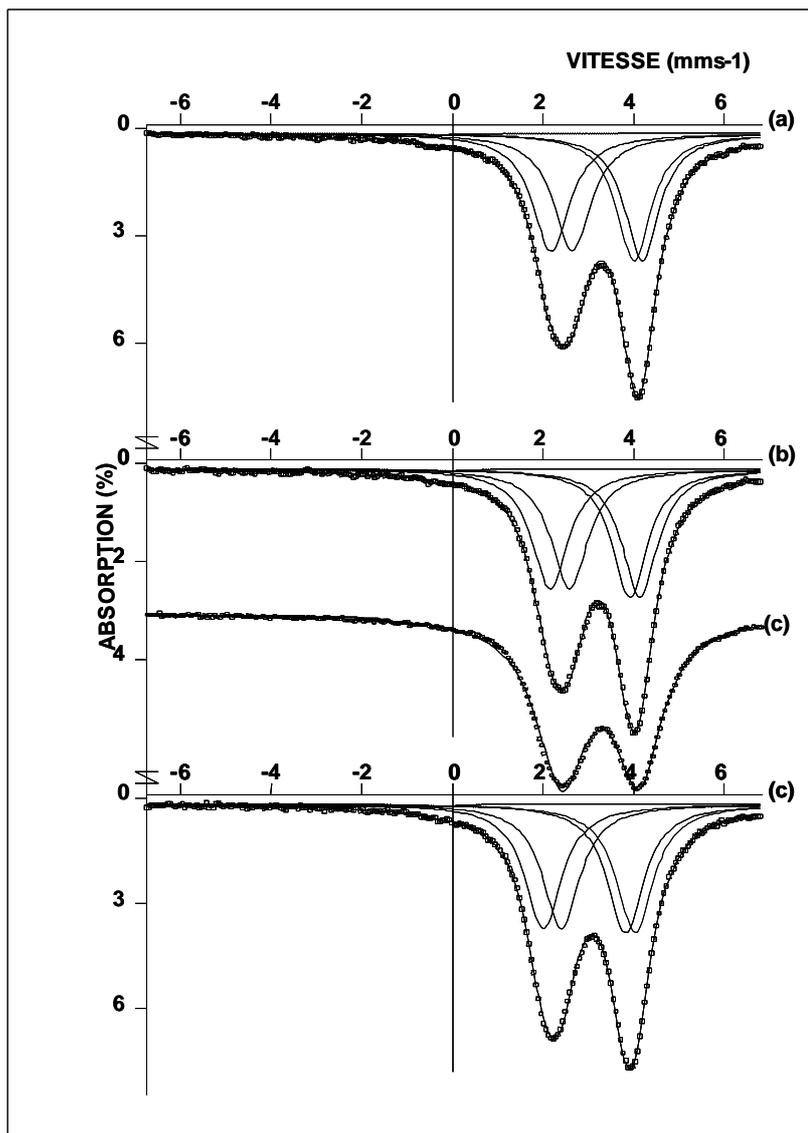


Figure 28 :Spectres Mössbauer expérimentaux et calculés relatifs aux verres  $x\text{SnO}-(100-x)\text{NaPO}_3$ . (a)15 % de SnO à 293K, (b) 30 % de SnO à 293K, (c) 30 % de SnO à 4.2K (d) 40 % de SnO à 293K (Hypothèse de l'existence de deux sites)

**Tableau 16 : Paramètres Mössbauer relatifs aux verres  $x\text{SnO}-(100-x)\text{NaPO}_3$  (hypothèse  
2 sites)**

% de SnO	Site	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma_1$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma_2$ (mm.s <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	%
15	Sn <sup>+4</sup>	-0.45	-	0.52	-	0.001	-	0.4
	Site 1 Sn <sup>2+</sup>	+3.229	2.017	1.00	0.93	0.034	0.037	49.8
	Site 2 Sn <sup>2+</sup>	+3.370	1.371	1.00	0.93	0.034	0.037	49.8

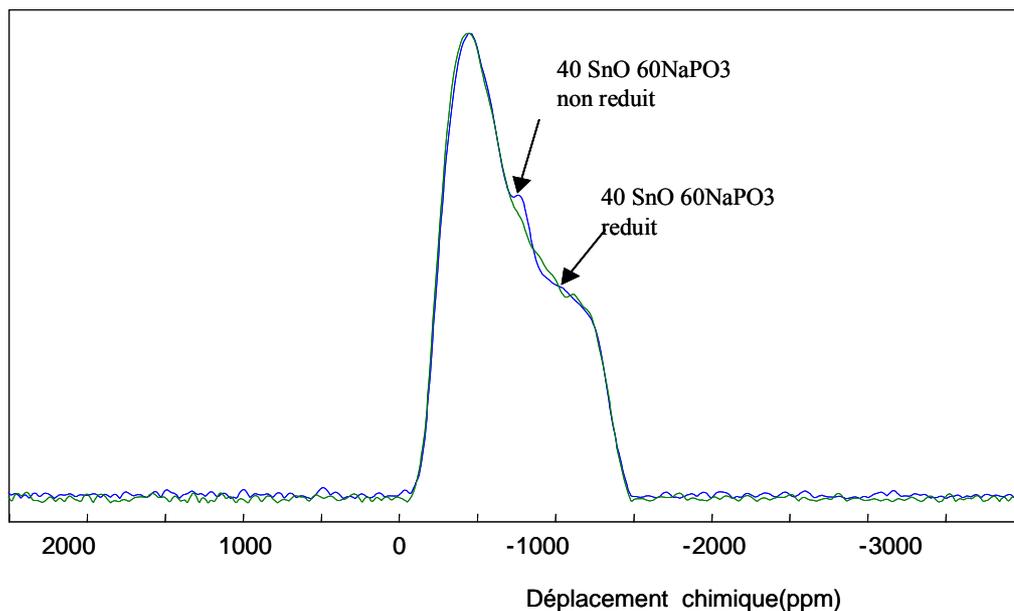
30	Sn <sup>+4</sup>	-0.35	-	0.87	-	0.000	-	$\epsilon$
	Site 1 Sn <sup>2+</sup>	+3.188	1.985	0.98	0.94	0.025	0.027	$\approx 50$
	Site 2 Sn <sup>2+</sup>	+3.296	1.338	0.98	0.94	0.025	0.027	$\approx 50$

40	Sn <sup>+4</sup>	-0.33	-	0.76	-	0.000	-	$\epsilon$
	Site 1 Sn <sup>2+</sup>	+3.062	2.036	0.98	0.99	0.057	0.059	$\approx 50$
	Site 2 Sn <sup>2+</sup>	+3.157	1.424	0.98	0.99	0.057	0.059	$\approx 50$

Nous confirmons bien la présence dans les verres pseudo-binaires de deux sites d'étain divalent de même population (44.6-44.6). Pour les deux sites, la forte valeur du déplacement isomérique est la signature d'une liaison Sn-O très ionique comme dans les fluorures. De plus, la liaison Sn-O du site 1, caractérisée par une valeur du déplacement isomérique  $\delta$  (+3.46 mm.s<sup>-1</sup>), semble moins ionique que celle du site 2 pour lequel la valeur de  $\delta$  est plus élevée.

Nous constatons que la quantité d'étain IV est très faible (à peine détectable). Ces résultats sont en accord avec nos précédents travaux montrant que l'oxydation de l'étain au sein des verres reste très faible, voir difficile à mettre en évidence pour les forts pourcentages de SnO.

### 3) Etude par RMN de $^{119}\text{Sn}$ dans les verres pseudo-binaires réduits



**Figure 15 :RMN de  $^{119}\text{Sn}$  du verre 40 SnO-60 NaPO<sub>3</sub> initial et réduit**

Les spectres RMN de l'étain-119 montrent la diminution et de la contribution de la résonance de l'étain au degré IV à -800ppm. Ce résultat est en accord avec les dosages du redox décrits dans la première partie, et permet de confirmer l'attribution de ce site dont la faible amplitude rend l'identification difficile.

### **III.2.3 Discussion**

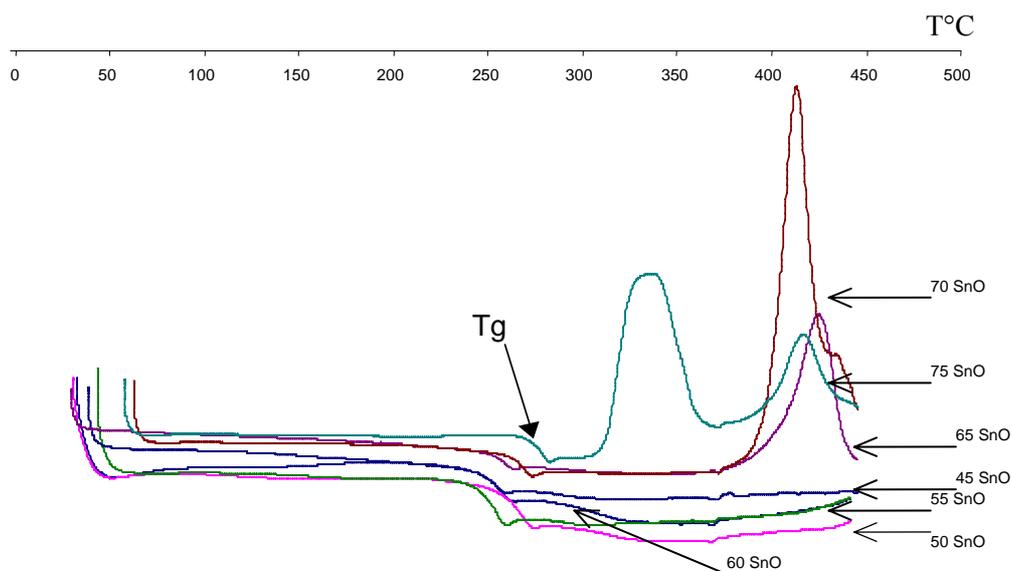
Les conclusions obtenues grâce à la RMN  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  et Mössbauer confirment les résultats publiés récemment par Holland et al.[3] dans le système  $x\text{SnO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ . Lors de l'ajout de SnO, nous observons la dépolymérisation du réseau phosphate et la présence de deux sphères de coordinance asymétrique de l'étain. Dans ce système, l'étain est au sommet d'une pyramide dont la base est constituée de 3 ou 4 quatre oxygènes. Lors de cette étude, Holland et al. ont pris pour hypothèse que  $\text{Sn}^{4+}$  précipite totalement sous forme de  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  et n'est donc pas présent dans le verre. Or, nous avons démontré, grâce à la RMN  $^{31}\text{P}$ , la présence de  $\text{Sn}^{4+}$  dans le réseau vitreux. En effet, le redox doit être pris en compte pour la modélisation des sites  $\text{Q}^n$  du  $^{31}\text{P}$  avec la composition et l'étude des verres oxydés par RMN DQ a confirmé la présence de  $\text{Sn}^{4+}$  dans le réseau vitreux. Dans le système  $\text{SnO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ,

$\text{Sn}^{4+}$  est présent en faible quantité dans les verres. Les spectres Mössbauer ne détectent que des traces de  $\text{Sn}^{4+}$ , mais sa présence est corroboré par la RMN  $^{119}\text{Sn}$ . Contrairement à Rao [1], le redox mesuré n'est pas constant avec la composition et la quantité de  $\text{Sn}^{4+}$  est inférieure à 5%.

L'insertion de l'étain a bien sûr une influence sur les propriétés. En effet, la présence de  $\text{Sn}^{4+}$  entraîne la formation de trois ou quatre liaisons Sn-O-P. Il est bien connu que  $\text{Sn}^{4+}$  entraîne une augmentation de la durabilité et une diminution de la température de la  $T_g$  [6]. Par contre,  $\text{Sn}^{4+}$  peut être relié à quatre chaînes métaphosphates, ce qui devrait entraîner une forte augmentation de la transition vitreuse. Toutefois, les quantités de  $\text{Sn}^{4+}$  étant faibles, il est possible que l'insertion de l'étain quatre n'ait pas d'influence mesurable sur les propriétés. Une mesure de la température de la transition vitreuse a été entreprise pour tenter d'évaluer les effets respectifs de  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ .

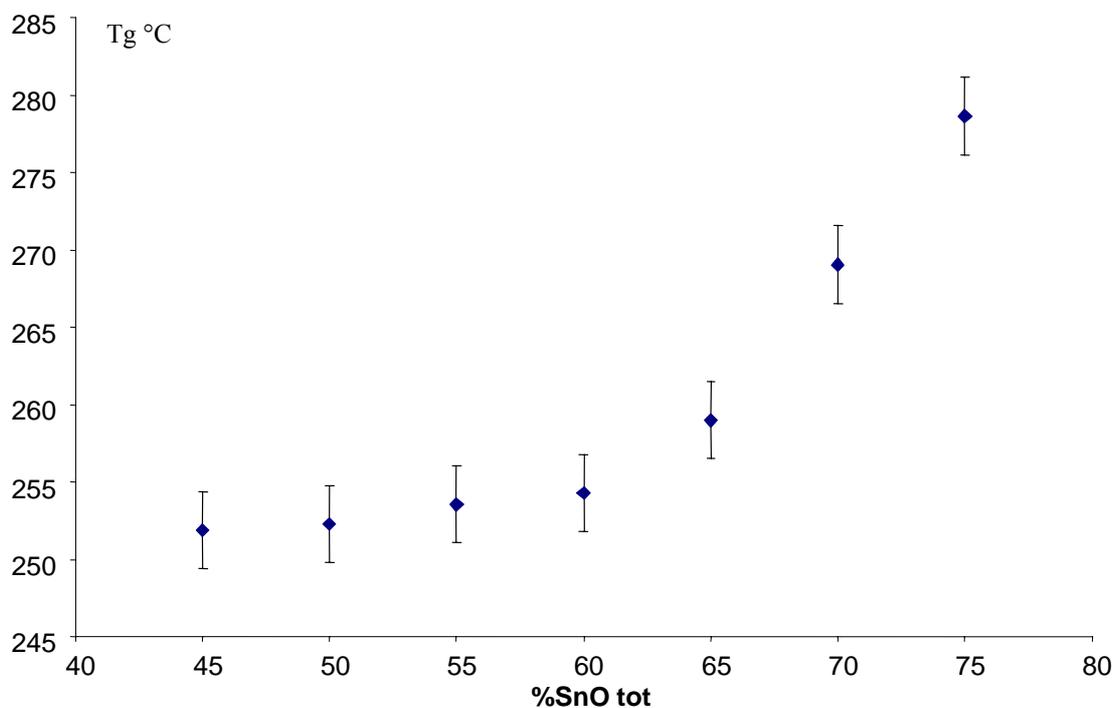
### III.2.3.1 Etude de la transition vitreuse dans le binaire $x\text{SnO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$

Les différentes compositions ont été analysées par DSC de  $20^\circ$  à  $450^\circ\text{C}$ , sous air, avec une vitesse de chauffe de 5 K par minute



**Figure 3016: Thermogrammes des binaire  $x\text{SnO}-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$**

D'après les thermogrammes (figure 30), nous pouvons constater que pour des compositions de 45 à 60 % SnO, les différents verres ne présentent pas de pic exothermique de cristallisation. Cela est en accord avec Jablczynski et Wieckowsky,[19] qui affirment que le métaphosphate d'étain n'existe que sous la forme amorphe.



**Figure 31: Effet de la teneur en SnO sur la température de transition vitreuse des verres  $x\text{SnO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ .**

La figure 31 représente l'influence de la composition sur la température de transition vitreuse (Tg). Nous pouvons constater qu'en deçà de 60%, SnO n'a pas d'effet sur le Tg, puis plus la proportion d'oxyde d'étain augmente, plus la température de Tg augmente. Cet effet est typique des verres MO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. En ce qui concerne l'étain IV, d'après une étude menée au laboratoire [20], l'ajout de TiO<sub>2</sub>, même en petite quantité, dans un verre de phosphate a une forte influence sur la Tg. Dans nos verres la concentration en étain au degré IV est faible et elle ne semble pas avoir d'influence significative sur la température de transition vitreuse. Par contre, nous pouvons affirmer que comme pour d'autres systèmes MO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, l'introduction de SnO entraîne d'abord la décondensation du réseau phosphate, puis augmente la réticulation en

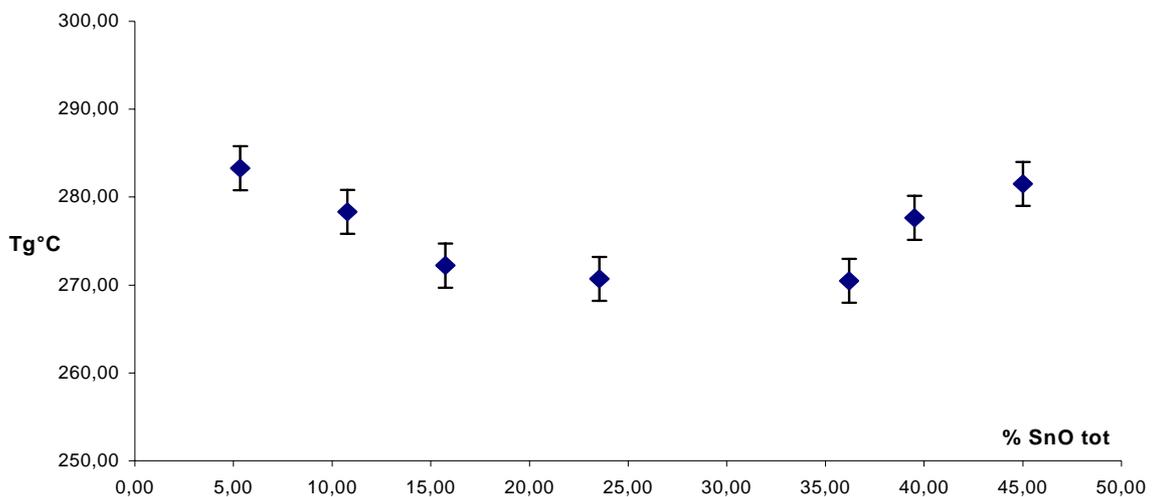
créant des liaisons entre les groupements phosphates, ce qui entraîne une augmentation de la température du Tg.

### III.2.3.2 Etude de la température de transition vitreuse dans le pseudo-binaire $x\text{SnO}-(100-x)\text{NaPO}_3$

La même étude d'analyse thermique est effectuée pour les différentes compositions de verre par DSC. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 14 et la figure 32:

**Tableau 17: Effet de la composition sur la température de Tg**

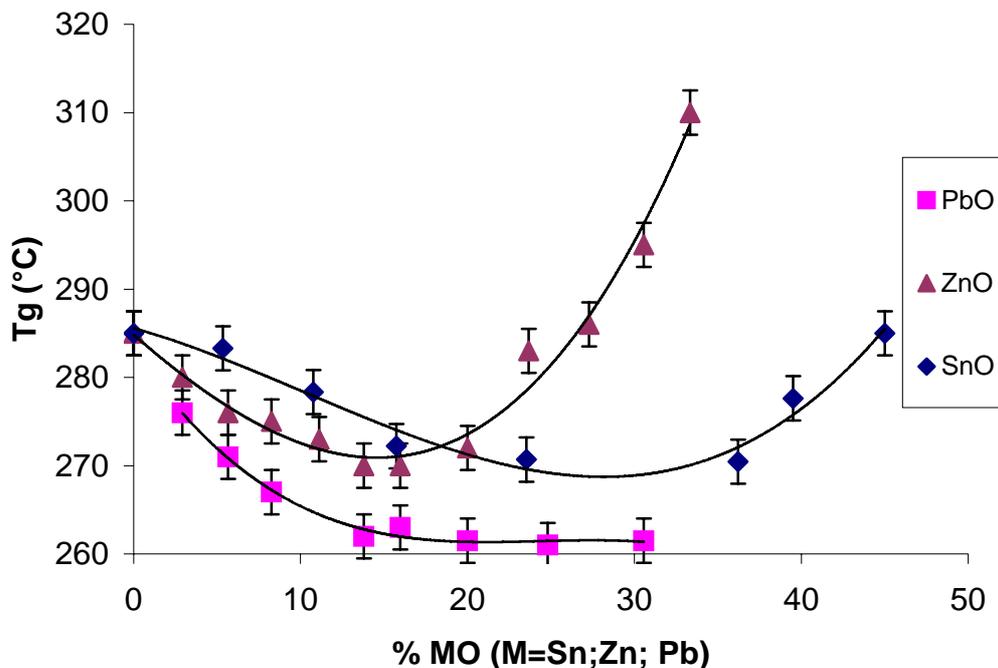
SnO $\pm 1\%$ (mol)	Na <sub>2</sub> O $\pm 1\%$ (mol)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> $\pm 1\%$ (mol)	Tg $\pm 5^\circ\text{C}$	Tc $\pm 5^\circ\text{C}$
5,34	44,97	49,69	283,28	375
10,77	42,37	46,86	278,33	375
15,74	39,79	44,47	272,21	440
23,53	40,86	35,61	270,69	420
36,20	33,08	30,72	270,46	400
39,51	30,63	29,87	277,63	380
45,00	22,50	22,50	281,52	360



**Figure 32 : Effet de la teneur en SnO sur la température de transition vitreuse de  $x\text{SnO}-(100-x)\text{NaPO}_3$ .**

La Figure représente l'influence de la composition sur la Tg. Nous pouvons séparer la courbe en deux parties. Pour des quantités d'étain  $x < 25\%$  la température de Tg diminue avec

l'augmentation de SnO, ceci est lié à la dépolymérisation des chaînes de NaPO<sub>3</sub>. Pour des quantités d'étain plus importante  $x > 30\%$ , la T<sub>g</sub> augmente. L'augmentation de l'étain tétravalent dans nos verres pourrait expliquer l'élévation de la température de T<sub>g</sub>. En effet, l'ajout de TiO<sub>2</sub>, qui est un élément tétravalent comme l'étain IV, dans NaPO<sub>3</sub> augmente fortement la température de T<sub>g</sub> [20]. Nous avons comparé l'évolution des températures de transition vitreuse dans des systèmes NaPO<sub>3</sub>-ZnO et NaPO<sub>3</sub>-PbO, pour lesquels Zn<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> restent tous les deux sous la forme (II) dans les verres. Les résultats sont présentés sur la figure 34. Par exemple, la composition correspondant à 20% MO sur la Figure 22 à un T<sub>g</sub> de 370°C pour TiO<sub>2</sub> [20] contre 270°C pour SnO.



**Figure 33 : Effet de la composition sur la transition vitreuse pour les verres  $x\text{MO}-(100-x)\text{NaPO}_3$  avec  $M = \text{Sn, Pb, Zn}$**

Nous constatons que le comportement de SnO se situe entre ces deux oxydes. La différence entre eux est liée à la valeur du champ électrostatique des cations. Le champ électrostatique  $z/a$  reflète le degré de covalence de la liaison M-O. Nous savons, d'après les tables, que pour la coordinence (+6) : Zn = 0,95 nm<sup>-1</sup>, Sn = 0,88 nm<sup>-1</sup> et Pb = 0,79 nm<sup>-1</sup>. Comme l'augmentation de la température de transition vitreuse pour Sn est intermédiaire à

celles mesurés pour ZnO et PbO, nous pouvons conclure que l'augmentation de la température de transition vitreuse est elle aussi liée à la réticulation du réseau vitreux par  $\text{Sn}^{2+}$ . Comme pour le binaire  $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ , nous ne pouvons donc pas détecter l'effet de  $\text{Sn}^{4+}$  sur la température de transition vitreuse. Ceci est surprenant, mais est intéressant à constater. En effet, l'étain (II) a conduit à la formation de verres à basse température de transition vitreuse, il est donc utile de savoir que l'oxydation partielle du verre ne conduit pas à une augmentation de température de transition vitreuse. En ce qui concerne la vitrification des métaux lourds, il serait à l'avenir utile d'évaluer l'impact du Redox sur la durabilité chimique des vitrifiats de phosphates.

---

[1] BHAT M. H. et al., *J. Non Cryst. Solids*, 291 (2001) 93.

[2] Holland D.; Smith M. E.; Poplett I. J. F.; Johnson J. A.; Thomas M. F.; Bland, *J. Non Cryst. Solids*, 293-295 (2001) 175.

[3] Holland D.; Smith M. E.; Howes A. P.; Davies T.; Barrett L., *Phys. Chem. Glass.*, 44(2) (2003) 59.

[4] Kavun V. Ya.; Merkulov E. B.; Goncharuk V. K., *Glass Phys. Chem.* 30(4) (2004) 320.

[5] Holland D, Howes A.P., Smith M.E. and Hannon A.C., *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002), 13609

[6] Morena.R., *J. Non- Cryst. Solids*, 263–264 (2000) 382.

[7] Sato Y.; Tatsumisago M.; Minami T., *Phys. Chem. Glass.* 38(6) (1997) 285.

[8] Khattak G. D.; Khawaja E. E.; Wenger L. E.; Thompson D. J.; Salim M. A.; Hallak A. B.; Daous M. A., *J. Non- Cryst. Solids* 194(1,2) (1996) 1.

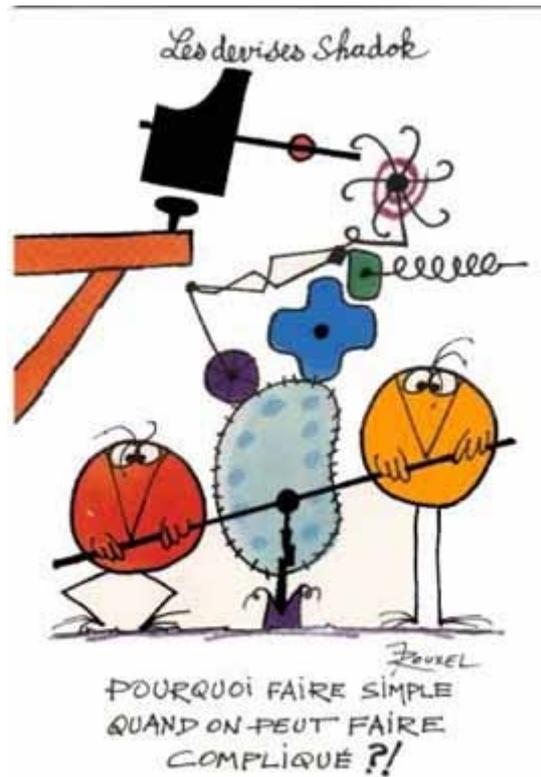
[9] MIYAMATO, (1932), ed. Pascal.

[10] Xiao Y. W.; Lee J. Y.; Yu A. S.; Liu Z. L., *J. Elec. Soc.*, 146(10) (1999) 3623.

[11] Duffy, J. A., *J. Non- Cryst. Solids* 196 (1996) 45.

[12] Averbuch-Pouchot, M. T.; Durif, A. (1996), 420 pp., (approx.)

- 
- [13] Brow R.K., Tallant D.R., Myers S.T. and Phifer C.C., *J. Non-Cryst. Solids* 191 (1995) 45
- [14] Witter R., Hartmann P., Vogel J. and Jäger C., *Solid-State Nucl. Magn. Reson.* 13 (1998) 189.
- [15] Turner G.L. ;Smith K. A. ;*J. Mag Res.* 70 (1986) 408.
- [16] Fayon F., Thèse de doctorat, University d' Orléans, France, (1998).
- [17] MIRAMBET Cristine, Thèse de doctorat, Université de bordeaux, France, (1991).
- [18] Cruz L.P., Savariault J., Rocha M., Jumas J., Pedrosa de Jesus J.D., *J. Solid-State Chem.*, 156, (2000) 349.
- [19] Jablczybski et Wieckowsky, Ed Pascal (1926)
- [20] KISHIOKA A., ROUSSELOT C., MALUGAN and MERCIER R, *Phos. Res. Bul.*, 1 (1991) 387

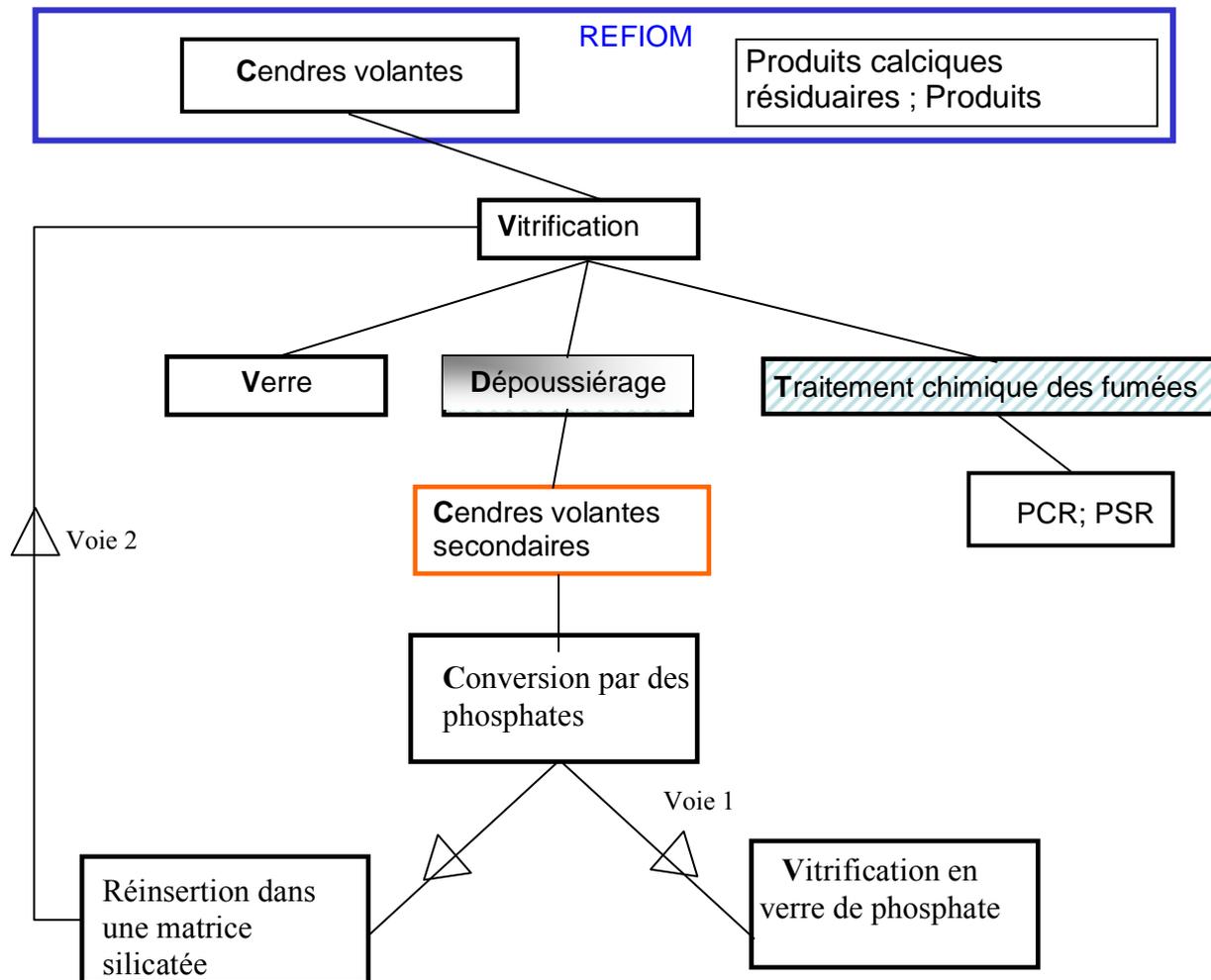


**Chapitre IV :**  
**Stabilisation**  
**des produits de conversion**  
**par réinsertion**  
**dans**  
**un verre de silicate**

<b>Chapitre IV : Stabilisation des produits de conversion par réinsertion dans un verre de silicate</b>	<b>167</b>
<b>IV.1 L'étain dans les verres de silicates</b>	<b>168</b>
IV.1.1 L'étain dans le verre Float	168
IV.1.2 L'Etain dans les verres SnO-SiO <sub>2</sub>	169
IV.1.3 L'étain dans les autres verres silicatés	169
<b>IV .2 Phosphate dans les silicates</b>	<b>170</b>
IV.2.1 Influence des phosphates sur la structure et les propriétés des verres de silicates	171
2.1.1 Additions de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dans les silicates alcalins ou alcalino-terreux.	171
a) Addition de faibles quantités de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1 à 8 moles %)	171
b) Addition de fortes quantités de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (>10 moles %)	172
c) Interaction entre P <sup>5+</sup> et les cations de forts champs électrostatiques	173
2.1.2 Influence du phosphate sur les propriétés des verres de silicate	174
a) Effet de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur la viscosité à haute température	174
b) Effet de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur le liquidus	175
c) Effet de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur la durabilité chimique.	175
<b>IV.3 Stabilisation dans un verre de silicate</b>	<b>176</b>
IV.3.1. Insertion de phosphate d'étain dans un vitrifiat industriel	176
3.1.1 Procédure expérimentale	177
3.1.2 Bilan de matière	177
IV.3.2 Choix des systèmes de verres " simplifiés "	178
3.2.1 Système SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O	178
3.2.2 Système SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180
IV.3.3. Insertion des phosphates d'étain dans le verre 70 SiO <sub>2</sub> -30Na <sub>2</sub> O	181
3.3.1 Procédure expérimentale	181
3.3.2 Bilan de matière et Redox	182
3.3.3 Ordre à courte distance des verres SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SnO	185
a) RMN- MAS 29Si :	185
b) RMN- MAS 31P	187
c) RMN- MAS 119Sn	192
d) Conclusion :	193
IV.3.4. Insertion des phosphates d'étain dans le verre simplifié SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O/CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	193
3.4.1 Procédure expérimentale	193
3.4.2 Bilan de matière et Redox	194
3.4.3 Ordre à courte distance des verres SiO <sub>2</sub> -CaO-Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SnO	197
a) RMN- MAS 29Si :	197
b) RMN- MAS 31P	198
c) RMN 119Sn	200
d)Conclusion	200



# Chapitre IV : Stabilisation des produits de conversion par réinsertion dans un verre de silicate



**Figure 1: Schéma de la stratégie adoptée lors de notre étude sur l'inertage des cendres volantes secondaires**

La stabilisation des produits de conversion peut être effectuée selon deux voies qui sont représentées de façon schématique sur la Figure 1. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, la stabilisation des produits de conversion phosphatés peut être effectuée par une vitrification en verre de phosphate. Cette fusion conduit à la formation de verres de phosphate contenant les métaux lourds. L'autre voie de stabilisation est la réinsertion des produits de conversion obtenus dans un verre silicaté. Cette solution pourrait être avantageuse

par rapport à celle conduisant aux verres de phosphate car elle conduit à un verre de silicate dont les caractéristiques sont mieux connues. Pour rester en phase avec notre travail, nous avons conservé l'étain comme métal modèle. L'objet est donc de vérifier quantitativement s'il est possible de réintégrer le produit de conversion (dans notre cas : le phosphate d'étain) dans un verre de silicate, et ceci sans perte. Une étude structurale sera présentée pour définir sous quelle forme le phosphate est intégré dans le silicate. Au préalable, un rappel sur la structure et les propriétés de l'étain d'une part et des phosphates d'autre part dans les verres de silicates est exposé.

## **IV.1 L'étain dans les verres de silicates**

### ***IV.1.1 L'étain dans le verre Float***

L'étain n'est pas un constituant important des verres industriels, mais il est trouvé à des concentrations élevées par exemple à la surface des verres industriels plats obtenus par le procédé Float. L'étain ne diffuse pas en profondeur dans le verre, mais sa concentration et le redox sont suffisants pour modifier le comportement physique et chimique de celui-ci. La surface en contact avec l'étain présente des propriétés différentes de celles des surfaces supérieures, telles que la durabilité chimique [1] et les propriétés d'adsorption [2et3]. Cet étain peut également présenter un problème quand le verre est soumis à un traitement thermique pendant le recuit : des cristaux (appelés "fleur") peuvent apparaître sur la surface du verre. Ce phénomène est associé au redox de l'étain dans le verre. Les profils de la diffusion de l'étain dans le verre float par analyse par microsonde ont prouvé qu'elles s'étendent jusqu'à une profondeur d'environ 20  $\mu\text{m}$ , et qu'il y a un maximum de concentration en étain à environ 6-7  $\mu\text{m}$  dans le verre. Les spectres de Mössbauer en transmission ont

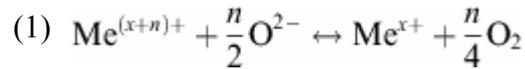
prouvé qu'en général 20-40% de cet étain est dans l'état  $\text{Sn}^{4+}$  et que ce rapport ( $\text{Sn}^{4+}/(\text{Sn}^{2+} + \text{Sn}^{4+})$ ) change avec la profondeur en surface de verre [4].

### ***IV.1.2 L'Étain dans les verres SnO-SiO<sub>2</sub>***

Williams et al. ont décrit le rôle structural de l'étain dans un système binaire SnO-SiO<sub>2</sub>. Dans ce système, l'étain est principalement trouvé sous forme  $\text{Sn}^{2+}$  [5]. Le système de silicate stanneux peut former un verre pour des concentrations en SnO supérieures à 67% mol, ce qui suggère que SnO s'insère dans le réseau vitreux en tant que modificateur pour de faibles concentrations d'étain et en tant que formateur de verre pour des concentrations élevées. Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) et les études Mössbauer mettent en évidence que l'étain dans ces matrices est dans un environnement asymétrique, semblable à celui trouvé dans plusieurs composés cristallisés [5, 6, 7]. Cependant, le système SiO<sub>2</sub>-SnO ne possède aucune phase cristalline stable et seulement une phase cristalline métastable, le métasilicate stanneux SnSiO<sub>3</sub>, dont la structure est jusqu'ici inconnue [8,9]. Dans ces systèmes,  $\text{Sn}^{2+}$  prend le rôle d'un formateur pour toutes les compositions étudiées. Pour cette coordination d'étain, Sn est au sommet d'une pyramide à base triangulaire [SnO<sub>3</sub>], bien qu'une minorité de  $\text{Sn}^{2+}$  soient dans un environnement de type pyramide à base carrée [SnO<sub>4</sub>]. La fraction de  $\text{Sn}^{2+}$  dans l'environnement pyramide à base carrée [SnO<sub>4</sub>] diminue à mesure que la concentration en étain augmente.

### ***IV.1.3 L'étain dans les autres verres silicatés***

L'étain s'insère dans les matrices silicates sous forme  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$ . Dans des conditions fortement réductrices, l'étain métallique pourrait également être formé. Comme nous l'avons déjà décrit, le redox des éléments polyvalents influence beaucoup les propriétés des fontes de verre, ainsi que des verres. Leurs équilibres redox dépendent de la composition du verre et de la température selon l'équation. (1):



Dans les verres des systèmes  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  est incorporé dans le réseau sous forme d'octaèdres oxygénés dont la charge est compensée par des ions alcalins.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est incorporé sous forme tétraédrique  $[\text{AlO}_4]^-$  dont les charges sont compensées par  $\text{Na}^+$ . Dans le cas où  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] > 1$ ,  $[\text{SnO}_6]^{2-}$  sous forme d'octaédrique sont moins stabilisés, parce qu'une partie croissante de  $\text{Na}^+$  est utilisée pour la stabilisation de  $[\text{AlO}_4]^-$ . Si  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] < 1$ , l'alumine en excès ne peut plus être incorporée dans le réseau en coordinence tétraédrique mais sous forme octaédrique.  $\text{Al}^{3+}$  en coordinence octaédrique n'a pas d'influence sur le redox de Sn, contrairement à ce qui est observé pour le fer [10]. Dans le cas de verres contenant à la fois  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la charge de  $[\text{FeO}_4]^-$  sous forme tétraédrique peut plus facilement être compensé par des cations de charges plus élevées et par exemple, comme pour  $[\text{AlO}_4]^-$ , une stabilisation par des ions de  $\text{Ca}^{2+}$  est possible. En résumé, un changement de la concentration en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a un effet bien plus prononcé sur l'équilibre de  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ -redox qu'un changement de la concentration de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

## IV .2 Phosphate dans les silicates

$\text{P}_2\text{O}_5$  est formateur de réseau des verres de phosphates et  $\text{SiO}_2$  est formateur de réseau des verres de silicate. Lors de l'insertion de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans un verre de silicate, le résultat supposé est un réseau vitreux possédant un mélange de deux formateurs ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Hors,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ne s'insère pas en formateur dans le réseau silicate [11]. Les atomes de phosphore s'organisent en entités orthophosphate et pyrophosphate. En effet, le champ électrostatique ( $z/a^2$ ) du phosphate est plus grand que celui du silicium. Il en résulte que le phosphate attire plus les modificateurs que le silicium et ne s'insère donc pas dans le réseau vitreux silicate

## ***IV.2.1 Influence des phosphates sur la structure et les propriétés des verres de silicates***

### ***IV.2.1.1 Additions de $P_2O_5$ dans les silicates alcalins ou alcalino-terreux.***

Le rôle de  $P_2O_5$  dans la structure de ces verres dépend fortement du rapport des pourcentages molaires ( $M_2O$  ou  $MO$ )/  $P_2O_5$ . L'effet de  $P_2O_5$  sur la structure à courte distance du réseau silicate est décrit en suivant une logique d'addition croissante de  $P_2O_5$ .

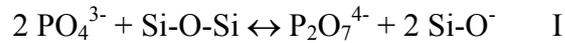
#### **a) Addition de faibles quantités de $P_2O_5$ (1 à 8 moles %)**

$P_2O_5$  a été ajouté en faible quantité dans des silicates de sodium [12], des disilicates alcalins [13], des tétrasilicates de potassium [14], des sodocalciques (ou des silicates alcalino-terreux.)[<sup>15</sup>]

Nelson et al [12], Dupree et al [13] et lockyer et al [14] ont tous mis en évidence une polymérisation du réseau silicaté lors des additions de  $P_2O_5$  dans un verre. Dans chacune de ces études,  $P_2O_5$  est ajouté dans la composition aux dépends de tous les autres oxydes présents. Pour expliquer cette polymérisation, ces auteurs proposent l'hypothèse suivante : les charges négatives des entités orthophosphate ou pyrophosphates formées sont compensées par des cations prélevés parmi les ions modificateurs du réseau silicaté. Cette hypothèse est confortée par les travaux d'Hélène Grussaute [11]. Ces travaux ont montré que lors de l'addition de phosphates avec des ions modificateurs qui compensent les charges négatives dans des verres de silicate (par exemple ajout de  $(3 Na^+; PO_4^{3-})$ ). Le phosphate s'insère comme un dopant dans les interstices du réseau silicate et il n'y a pas de polymérisation du réseau silicate.

$P_2O_5$  forme des entités orthophosphate et pyrophosphate dont la répartition varie avec la nature du cation alcalin. Dans les verres binaires de silicates alcalins, les charges négatives des orthophosphates et des pyrophosphates sont compensées par la charge positive du cation modificateur présent dans les verres.

Dans les verres SiO<sub>2</sub>-CaO-NaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et à partir d'une certaine teneur en CaO, le pourcentage d'orthophosphate formé est supérieur à celui attendu compte tenu de la basicité du verre selon la relation I.



Le déplacement de l'équilibre I vers la droite peut s'expliquer par une complexation des ions Ca<sup>2+</sup> par les orthophosphate PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Nous utilisons la notion de complexe au sens défini dans les solutions aqueuses : les complexes sont des composés formés par l'union de plusieurs ions ou molécules) [11].

#### **b) Addition de fortes quantités de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (>10 moles %)**

Que ce soit dans des silicates de sodium [12,13]) ou de potassium [15], l'organisation structurale de ces verres est fortement modifiée lorsque P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est ajouté en quantité croissante.

A partir de 10 % moles, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s'organise sous forme d'entités de plus en plus polymérisées : pyrophosphates puis métaphosphates dont la longueur de chaîne augmente avec le pourcentage de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [14]. Parallèlement, le réseau silicaté se polymérise. Lorsqu'il est totalement polymérisé, de structure similaire à celle de la silice vitreuse (Q<sup>4</sup>), les additions supplémentaires de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entraînent l'apparition de liaisons Si-O-P joignant le réseau silicate et les chaînes de phosphates.

En effet, des additions croissantes de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (40 moles % dans le cas de disilicate de sodium ou de 30 mol % dans le cas du tétrasilicate de potassium) entraînent l'apparition d'un nouveau pic sur les spectres RMN du <sup>29</sup>Si, vers -212 ppm. Ce pic prouve la présence dans ces verres d'un silicium octaédrique (Si(VI)) dont l'environnement est proche de celui des atomes de silicium dans les cristaux SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ce résultat est cohérent avec la présence dans ces mêmes verres d'atomes de phosphore présentant un environnement proche de celui observé pour cet élément dans les cristaux SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (déplacement chimique de -35 ppm)

### c) Interaction entre $P^{5+}$ et les cations de forts champs électrostatiques

Les cations de forts champs électrostatiques sont par exemple l'aluminium, le bore, le fer, etc.... L'introduction de  $P_2O_5$  dans les aluminosilicates et les borosilicates a été longuement étudiée. Nous nous intéresserons tout particulièrement aux résultats concernant les aluminosilicates puisque ce sont des verres utilisés pour la vitrification.

Dans les verres présentant un excès de modificateur par rapport à la quantité nécessaire à la compensation de charge du tétraèdre  $[AlO_4]^{5-}$ , Toplis et al. [16] montrent que  $P_2O_5$  est présent non seulement sous forme d'orthophosphates et de pyrophosphates de sodium (seules entités détectées par Gan et al.[17]), mais aussi sous forme d'orthophosphates liés à un ou deux atomes d'aluminium.

Dans les verres méta-alumineux ( $M_2O = Al_2O_3$ ), d'après Toplis et al., seuls sont présents des orthophosphates liés à trois tétraèdres d'aluminium. L'introduction de  $P_2O_5$  ne jouerait pas sur la stabilité des complexes formés par  $[AlO_4]^{5-}$  et  $Na^+$ .

Dans les verres peralumineux ( $M_2O < Al_2O_3$ ), les liaisons les moins fortes rompues par  $P_2O_5$  sont Si-O-Al et Al-O-Al (Al(IV) isolés ou disposés en tricluster). Le complexe entre Al(IV) et  $Na^+$  n'est pas altéré. Toplis et al. argumentent alors en faveur d'une présence conjointe dans ces verres d'entités  $AlPO_4$  et  $(Na,Al)PO_4$ . Dans les verres plus riches en  $Al_2O_3$ , Gan et al. ont mis en évidence seulement la formation des entités  $AlPO_4$ .

Dans les verres  $SiO_2-CaO-Na_2O-TiO_2-P_2O_5$ , H. Grussaute [11] a mis en évidence que l'environnement des entités phosphates formées dépend fortement du type de cations présents.  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$ , cations de faibles champs électrostatiques, se répartissent de façon uniforme autour de toutes les entités phosphates formés.  $Ti^{4+}$  et  $Al^{3+}$ , cations de forts champs électrostatiques, sont présents dans l'environnement de seulement une partie des entités phosphates. Les caractéristiques des entités phosphates formées dans les verres  $SiO_2-Na_2O-$

TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> témoignent en faveur de liaisons P-O-Ti à caractère covalent plus élevé que P-O<sup>-</sup>Na.

#### ***IV.2.1.2 Influence du phosphate sur les propriétés des verres de silicate***

##### **a) Effet de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la viscosité à haute température**

L'effet de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la viscosité diffère selon la nature du verre initial. Non seulement l'introduction de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans un verre engendre des modifications structurales qui dépendent du réseau accepteur, mais les différentes entités alors formées peuvent présenter des forces de liaisons moyennes inférieures ou supérieures à celles du réseau silicaté originel.

Dans le cas du système vitreux xNa<sub>2</sub>O-(1-x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (0,44<x<0,7) et suivant la valeur de x, l'addition de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entraîne une polymérisation du réseau, la formation de complexes de phosphate de sodium, ou l'apparition d'entités AlPO<sub>4</sub>. Or les trois types d'entités formées, de forces de liaison moyenne, modifient de façon opposée la viscosité à haute température : la polymérisation du réseau silicaté augmente la viscosité entre 1050°C et 1650°C, la présence de complexes phosphate de sodium de faible force de liaison par rapport à celle du verre initial (avec Na/P = 1) diminue la viscosité. La formation des entités AlPO<sub>4</sub>, de forces moyenne de liaison du même ordre que celle du verre initial, laisse par contre la viscosité quasiment invariante [16].

Dans les deux systèmes, SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> la présence de dopants phosphates diminue la viscosité du verre à haute température. Cette baisse varie linéairement avec la quantité de dopants introduits dans le verre. Elle semble indépendante de la nature chimique des dopants phosphate et de la température considérée. Lors d'une substitution de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par SiO<sub>2</sub> dans un verre SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO, l'évolution de la viscosité est faible. Les deux effets dus à la présence de dopants phosphates et la polymérisation du réseau, sont antagonistes mais du même ordre de grandeur. Cette invariance de la viscosité lors de la

substitution de  $\text{SiO}_2$  par  $\text{P}_2\text{O}_5$  a également été constatée sur les verres d'isolation lors de tests industriels. [11]

#### **b) Effet de $\text{P}_2\text{O}_5$ sur le liquidus**

Selon les verres étudiés et les quantités  $\text{P}_2\text{O}_5$  ajoutées, l'introduction de phosphates dans les verres provoque deux effets antagonistes : la diminution ou l'augmentation des températures de liquidus. La baisse de la température du liquidus ( $T_L$ ) suite à l'addition de phosphate a été constatée aussi bien sur des verres float [18] que sur des verres  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O}$  [19]. Dans les deux cas, les compositions sont riches en oxydes modificateurs. L'addition d'une très faible proportion de phosphate sous forme d'apatite (0,3 % massique) dans un verre plat a en fait un double effet sur le liquidus. Elle baisse le liquidus de 20 à 30 K et elle diminue la vitesse de croissance des cristaux. De même l'addition de 4 % massique de phosphate dans un verre  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O}$  diminue parallèlement  $T_L$  de 100 K et la vitesse de croissance des cristaux d'un facteur 20. Dans ce cas de verre simple, les auteurs ont noté que les caractéristiques du liquidus sont davantage modifiées par des additions de phosphate que par des additions de titane ou de zirconium. Ce résultat serait dû à une dispersion uniforme des entités phosphates dans le verre

#### **c) Effet de $\text{P}_2\text{O}_5$ sur la durabilité chimique.**

Peu d'études concernent l'effet de faibles ajouts de phosphate sur la durabilité chimique de verres de silicates. Les phosphosilicates les plus étudiés dans ce domaine sont des bioverres développés par Hench et dont la gamme de composition la plus fréquente est la suivante : système  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ , %  $\text{SiO}_2 < 60$  mole %, 35 % en  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  et de rapport  $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$  élevé (typiquement égal à cinq) [20]. Lors de leur attaque chimique in situ et pour une durée relativement courte ( $< 1$  heure), il se forme en surface du verre un gel de silice.

Par ailleurs, Luo et al[21] ont mené une étude montrant l'effet de  $P_2O_5$ , sur la dissolution d'un verre complexe à onze oxydes. La dissolution a lieu à pH acide (pH. = 5,5). Ces auteurs constatent que le taux de PbO en solution suit une évolution non linéaire en fonction du taux de  $P_2O_5$  introduit : il croît lorsque le taux de phosphate est inférieur à 1 % mol puis décroît lorsqu'il atteint 2 % mol.

L'addition de dopants phosphate dans un verre de silicate de sodium favorise par deux actions la lixiviation des alcalins. D'une part, elle accélère l'hydrolyse du verre desalcalinisé et d'autre part, elle diminue le caractère protecteur du gel de silice formé en surface des verres altérés. Lors d'une substitution de  $SiO_2$  par  $P_2O_5$ , l'effet dopant sur la vitesse d'hydrolyse semble atténué par l'influence de la polymérisation du réseau silicate [11].

## **IV.3 Stabilisation dans un verre de silicate**

Ce chapitre décrit la démarche suivie lors de l'étude de l'insertion des phosphates d'étain dans un verre industriel. Il se décompose en trois parties.

Insertion de phosphate d'étain dans un vitrifiat industriel

Insertion de phosphate d'étain dans  $SiO_2-Na_2O$

Insertion de phosphate d'étain dans  $SiO_2-Na_2O-CaO-Al_2O_3$

### ***IV.3.1. Insertion de phosphate d'étain dans un vitrifiat industriel***

Nous aborderons l'insertion des phosphates d'étain dans un vitrifiat industriel fourni par Europlasma. Cette étude a pour but de vérifier la faisabilité de l'insertion des métaux lourds convertis en phosphate dans un vitrifiat industriel qui nécessite un traitement thermique à haute température (1350°C).

### **IV.3.1.1 Procédure expérimentale**

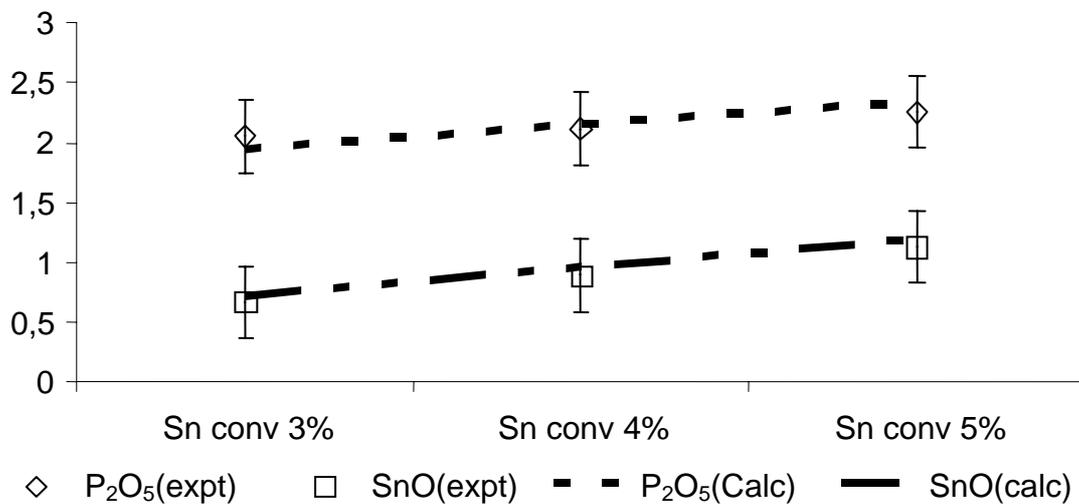
Le phosphate d'étain, obtenu d'une conversion préalable, est pesé puis mélangé au verre industriel. Le produit résultant est mélangé pendant 30 minutes à l'aide d'un mélangeur mécanique. Les ajouts de phosphate d'étain sont respectivement 3, 4, et 5 % en masse de verre industriel. Les produits sont placés dans un creuset de Pt puis mis dans un four à moufle à 1350 °C pendant 45 minutes. Les verres sont ensuite coulés sur une plaque de laiton. Les produits obtenus sont des verres de couleur noire liée à la teneur élevée en fer II (2 %). Nous constatons que l'ajout de phosphate entraîne une diminution de la viscosité, ce qui est en accord avec les résultats bibliographiques.

Des analyses ICP sont utilisées pour doser les vitrifiats obtenus. Afin d'éviter l'utilisation de l'acide fluorhydrique, les vitrifiats ont été dissout dans un borate et carbonate de sodium. Ce borate peut-être ensuite dissout pour l'obtention de solution pour les analyses ICP. Le protocole expérimental se déroule de la façon suivante : les échantillons sont pesés puis mélangés et broyés avec du borate de sodium et du carbonate de sodium. Le mélange ainsi obtenu est placé dans un creuset en Pt puis mis au four à 1100 °C. Après une demi-heure de fusion, le mélange est coulé sur une plaque de laiton. Le produit obtenu est un verre de borate qui est soluble. Les différents échantillons sont dissous dans 100 ml d'eau distillée.

### **IV.3.1.2 Bilan de matière**

Un premier bilan de matière est effectué par pesée des creusets avant et après le traitement thermique. Les résultats montrent que les pertes de masse sont inférieures à 1 % ce qui laisse supposer qu'il n'y a pas de volatilisation à cette température de fusion. Pour confirmer ce résultat, une analyse par ICP des éléments majeurs présents est entreprise.

Les résultats des analyses sont reportés dans le graphique suivant



**Figure 2: Résultat des analyses ICP**

Sur la Figure 2, les résultats calculés (voir la composition au 3.2.2) et les résultats expérimentaux obtenus sont très proches. Le dosage ICP montre que nous retrouvons les éléments introduits.

### ***IV.3.2 Choix des systèmes de verres “ simplifiés ”***

Comme le verre industriel a une composition complexe, il n'est pas aisé de réaliser des bilans ; c'est pourquoi nous avons préparé des verres de compositions simplifiées. La démarche de simplification de la composition doit permettre de mettre en évidence une relation structure et propriété, mais doit aussi être représentative du verre industriel.

Dans ce but deux systèmes modèles ont été choisis.

- SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O
- SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### **IV.3.2.1 Système SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O**

Ce système de verre silicate est le plus simple possible. Il a donc été choisi comme référence dans notre étude. Il comprend :

- L'oxyde formateur majoritaire dans les vitrifiats de REFIOM :  $\text{SiO}_2$ ,

- Un oxyde modificateur :  $\text{Na}_2\text{O}$ .  $\text{Na}_2\text{O}$  est préféré à  $\text{CaO}$ , même si  $\text{Ca}^{2+}$  est le cation modificateur le plus abondant dans les REFIOM et les vitrifiats en raison de l'utilisation de la chaux lors des traitements des fumées. La RMN du  $^{29}\text{Si}$ , et du  $^{31}\text{P}$  présentent sur ces verres  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  une bonne résolution.

Pour pouvoir comparer ces verres simplifiés aux verres industriels, il faut rester au même degré de polymérisation de ceux-ci. Pour cela, nous calculerons le nombre d'oxygène non pontant ( $\frac{NBO}{T}$ ) du verre industriel en utilisant les éléments majeurs (>1%). Le taux moyen de condensation (ou polymérisation) d'un réseau silicaté, est représenté par le rapport  $\frac{NBO}{T}$  (Non Bridging Oxygen per Tetrahedron). Ce rapport est utilisé pour évaluer la condensation (c'est à dire la polymérisation) d'un réseau silicate. Cette valeur calculable à partir de la composition molaire du verre varie entre 0 et 4.

Avant tout calcul il faut classer les oxydes présents dans la composition chimique en oxydes formateurs ou modificateurs. Ce classement permet d'identifier les oxydes qui créent des oxygènes non-pontant et donc de les positionner dans l'équation.

Pour des verres de silicates qui contiennent des alcalins  $\text{M}_2\text{O}$  et des alcalino-terreux MO :

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2 * \left[ \sum_{alc.ter.} MO + \sum_{alcalins} M_2O \right]}{SiO_2}$$

Où  $\text{M}_2\text{O}$ , MO et  $\text{SiO}_2$  représentent les pourcentages molaires respectifs de ces oxydes.

Pour des aluminosilicates qui contiennent des alcalins  $\text{M}_2\text{O}$  et des alcalino-terreux MO, lorsque l'aluminium est un oxyde formateur (soit  $\text{MO} + \text{M}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3$ ) on a :

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2 * \left[ \sum_{alc.ter.} MO + \sum_{alcalins} M_2O - Al_2O_3 \right]}{SiO_2 + 2 * Al_2O_3}$$

Où  $M_2O$ ,  $MO$ ,  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  représentent les pourcentages molaires respectifs de ces oxydes.

Les calculs réalisés à l'aide de la composition industrielle (figure 3 ) nous donnent un

$\frac{NBO}{T} = 0,857$ . Nous pouvons en déduire le système binaire simplifié  $70 SiO_2 - 30 Na_2O$

#### IV.3.2.2 Système $SiO_2-Na_2O-CaO-Al_2O_3$

Les vitrifiats de REFIOM contiennent simultanément des alcalins ( $K^+$ ,  $Na^+$ , ...) et des alcalino-terreux ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ...). Il est donc nécessaire dans un deuxième temps d'étudier des compositions en présence simultanée d'alcalins et d'alcalino-terreux. Pour cela, le rapport Si/Al est identique au verre industriel, les alcalins sont additionnés et mis sous la forme de  $Na_2O$ . Il en est de même pour les alcalino-terreux qui seront mis sous forme de  $CaO$ . À partir de ces hypothèses, nous pouvons en déduire la composition simplifiée du verre en pourcentage massique et pourcentage molaire.

Verre industriel		Composition Modèle		
	Fraction% mas		% mass	% mol
Si	13,7			
Fe	1,21			
Al	6,84			
Ca	18,6	RO	37,306	39,596
Mg	1,56		19,359	12,086
Na	2,31		34,586	38,9565
K	2,79	R <sub>2</sub> O	8,749	8,987
Ba	0,11			
P	0,76			
Zn	0,71			
Mn	0,071			
Ti	0,96			
S	2,38			
Cl	3,4			
Cr	0,042			
Ni	0,008			
Cu	0,055			
As	0,002			
Cd	0,01			
Sn	0,110			
Sb	0,03			
Pb	0,183			
O	44,161			

Tableau 3: Composition du verre industriel et sa simplification en un verre à quatre oxydes

### IV.3.3. Insertion des phosphates d'étain dans le verre 70 SiO<sub>2</sub>-30Na<sub>2</sub>O

#### IV.3.3.1 Procédure expérimentale

Les synthèses des verres simplifiés 70/30 (Si/Na) ont été effectuées dans un four à moufle. Les matières premières utilisées sont : Silice (SiO<sub>2</sub> : 99,9 % mass), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Na<sub>2</sub>O : 57,85% mass). La fusion est réalisée dans un creuset en alliage 90 % Pt -10 % Rh. La température de fusion est choisie de façon à obtenir un fondu d'une viscosité d'environ 10<sup>2</sup> P (1450°C). Les matières premières sont mélangées mécaniquement pendant 30 minutes à l'aide d'un mélangeur. Elles sont introduites gramme par gramme toutes les 30 minutes. Une fois toute la préparation introduite, le fondu est homogénéisé 45 minutes 50°C au-dessus de la

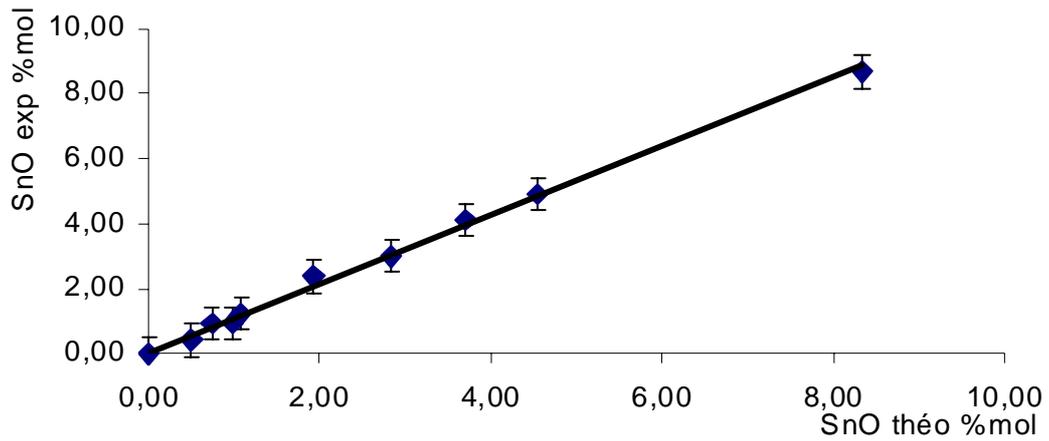
température de fusion (1500 °C). Les verres sont ensuite broyés puis mélangés avec le phosphate d'étain dans le mélangeur. La composition de phosphate d'étain ajouté est 55SnO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui représente la composition obtenue par conversion du chlorure d'étain pour un ajout stoechiométrique de phosphate d'ammonium. Les produits obtenus sont ensuite refondus à une température de 1350 °C. Les compositions sont reportées dans le tableau 2. Après 30 minutes de fusion, les produits sont coulés sur une plaque de laiton. Nous observons l'apparition d'un précipité blanc homogène pour les produits VM2Sn15 et VM2Sn20.

	%mol		
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	SnO.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (55/45)
VM2Sn1	69.31	29.70	0.99
VM2Sn2	68.63	29.41	1.96
VM2Sn3	67.96	29.13	2.91
VM2Sn4	67.31	28.85	3.85
VM2Sn5	66.67	28.57	4.76
VM2Sn10	63.64	27.27	9.09
VM2Sn15	60.87	26.09	13.04
VM2Sn20	58.33	25.00	16.67

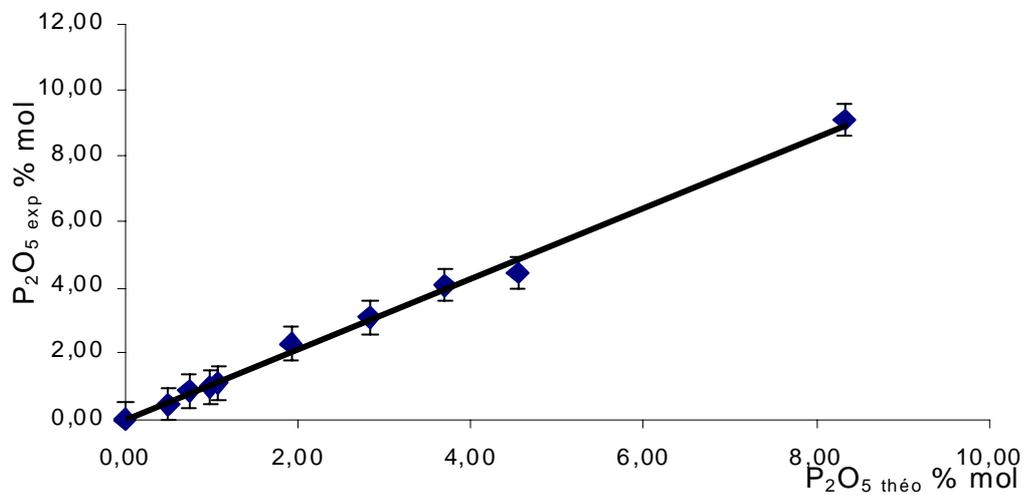
**Tableau 1: Composition molaire des verres de SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO**

#### IV.3.3.2 Bilan de matière et Redox

Les bilans de matière ont été établis par analyses élémentaires en ICP, et le Redox par mesure Mössbauer. Après fusion avec le phosphate d'étain (55/45), nous constatons une perte de masse inférieure à 1 %. Les analyses ICP ont été effectuées sur les produits VM2Sn1 à VM2Sn10. La procédure expérimentale de mise en solution des produits est identique à celle décrite dans le chapitre précédent.



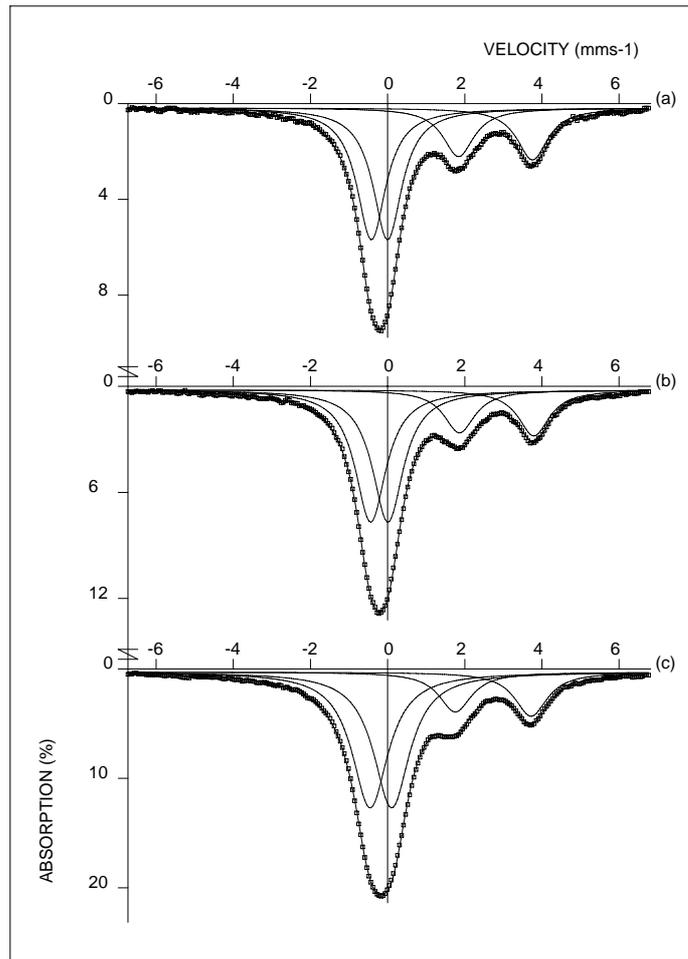
**Figure 4 : Dosage de l'étain par ICP**



**Figure 5 : Dosage du phosphore par ICP**

Les figure 4 et figure 5 représentent les résultats expérimentaux en fonction des valeurs calculées. Les deux figures ont une pente de 1, nous pouvons en conclure qu'il n'y a pas de perte d'étain ni de phosphate lors de leurs additions dans le verre 70 SiO<sub>2</sub>-30 Na<sub>2</sub>O.

Les mesures par spectroscopie Mössbauer ont été réalisées sur le VM2Sn5, VM2Sn10 et VM2Sn15.



**Figure 6: Spectres Mössbauer expérimentaux et simulés relatif aux verres  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$**

**(a) VM2Sn5, (b)VM2Sn10 et (c)VM2Sn15.**

Les spectres peuvent être décrits par un pic attribué au doublet quadripolaire de  $\text{Sn}^{4+}$ , ainsi que par un doublet quadripolaire symétrique attribué à  $\text{Sn(II)}$ . Cette décomposition est représentée sur la figure 6, et les paramètres dans le tableau 2. Sur la base de cette attribution, un calcul de Redox est réalisé. Nous constatons que dans ces verres  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ , l'étain s'insère préférentiellement en étain quatre.

**Tableau 2 : Paramètres Mössbauer relatif aux verres SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O**

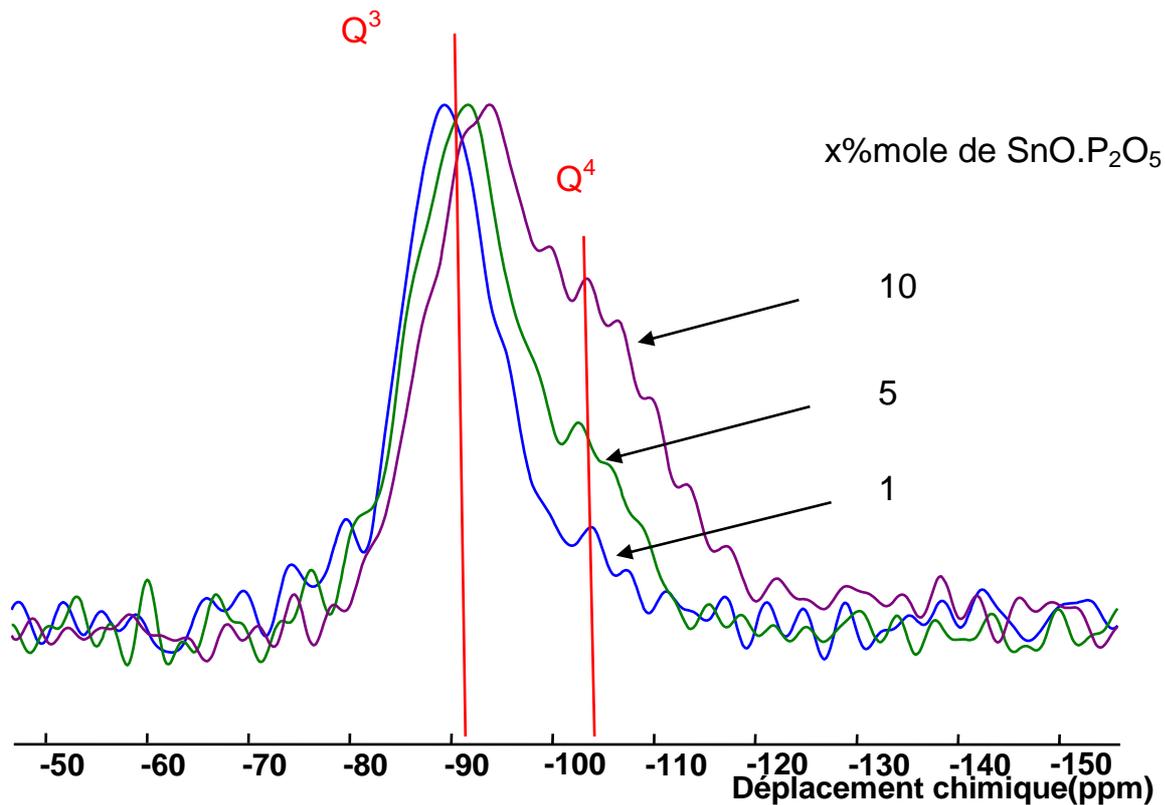
% de SnO	Site	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ 1 (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ 2 (mm.s <sup>-1</sup> )	%1
<b>VM2Sn5</b>	Sn <sup>+4</sup>	- 0.185(5)	-0.420(5)	0.92(1)	-	71
	Sn <sup>2+</sup>	2.835	1.924	-	0.98(1)	29
<b>VM2Sn10</b>	Sn <sup>+4</sup>	- 0.189(5)	-0.449(5)	0.98(1)	-	74.8
	Sn <sup>2+</sup>	2.865	1.937(20)	-	0.98(1)	25.2
<b>VM2Sn15</b>	Sn <sup>+4</sup>	- 0.193(5)	-0.470(5)	1.02(1)	-	77.2
	Sn <sup>2+</sup>	2.915	1.950(20)	-	1.00(1)	22.8

#### IV.3.3.3 Ordre à courte distance des verres SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO

Nous avons montré par les bilans de matière que le phosphate d'étain (55/45) peut être incorporé sans perte au verre de silicate. Nous nous sommes ensuite intéressés à la manière dont il s'insère dans le verre en enregistrant les spectres RMN des noyaux Si, P et Sn. Notre objectif est d'évaluer l'effet de l'addition du phosphate d'étain (55/45) sur la polymérisation du silicate et de définir les spéciations du phosphore et de l'étain.

##### a) RMN- MAS <sup>29</sup>Si :

Les spectres enregistrés sur les verres sont présentés sur la figure 7.



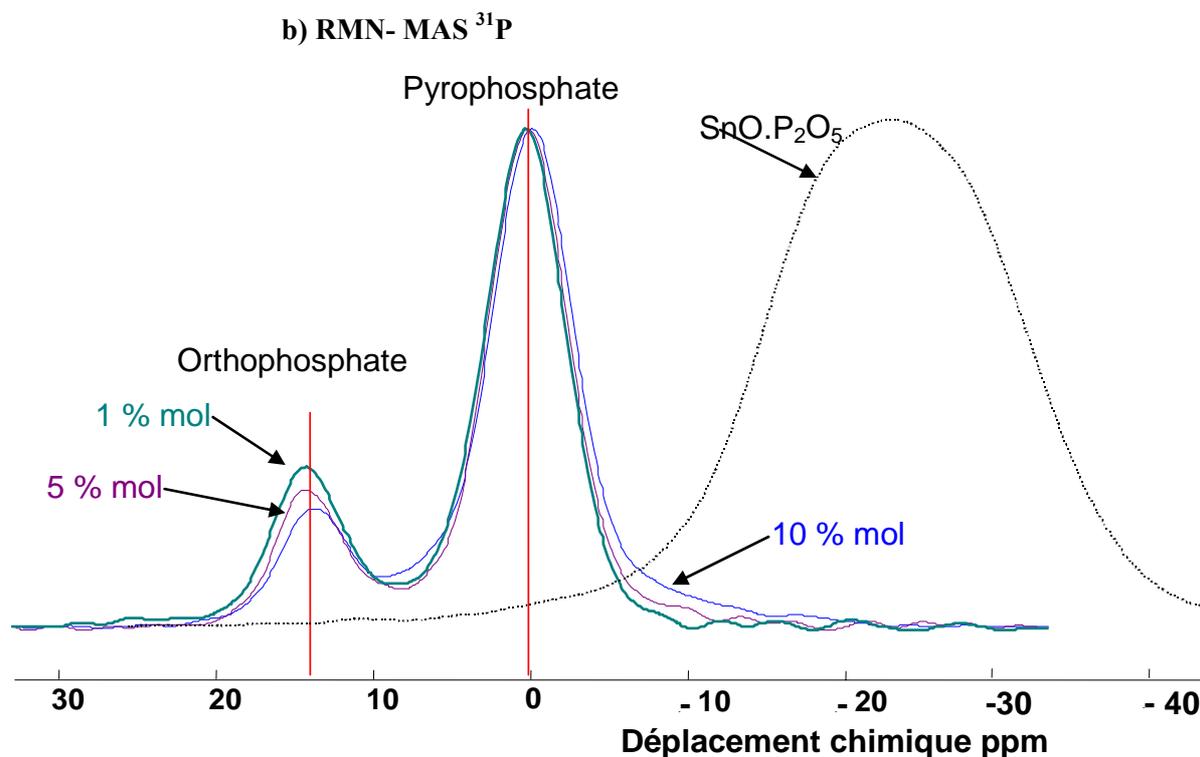
**Figure 7: Spectres RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$  des verres  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-SnO-P}_2\text{O}_5$**

Le spectre du verre  $x = 1\%$  mol  $55\text{SnO-45P}_2\text{O}_5$  est constitué d'un massif situé vers  $-90$  ppm. Lorsque le pourcentage de phosphate augmente, l'épaule vers  $-105$  ppm devient de plus en plus intense. La résonance centrée vers  $-90$  ppm se décale peu à peu vers les déplacements chimiques les plus négatifs.

Dans les verres de silicate de sodium, les signaux situés vers  $-80$  ppm,  $-90$  à  $-95$  ppm et  $-100$  à  $-105$  ppm caractérisent respectivement la présence dans les verres d'entités  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^4$  (Grimmer 1984, Dupree 1984, Maekawa 1991a). Nous avons pris la précaution de fixer un délai suffisamment long entre deux acquisitions pour permettre la relaxation du noyau  $^{29}\text{Si}$ , ce qui nous autorise à analyser quantitativement le spectre. Nous pouvons donc conclure que l'augmentation de l'épaule vers  $-105$  ppm (caractéristique des  $\text{Q}^4$ ) traduit la polymérisation du réseau silicate lorsque le pourcentage de phosphates augmente. Cette polymérisation peut être schématisée par



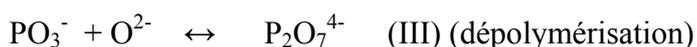
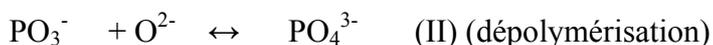
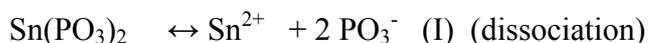
Comme nous le verrons plus loin, la polymérisation est induite par la dissolution des phosphates qui consomment les  $O^{2-}$  et les  $Na^+$  produits.



**Figure 8: Spectres RMN-MAS du  $^{31}P$  des verres obtenus par insertion croissante de phosphate d'étain dans le verre de 70  $SiO_2$ -30 $Na_2O$**

Le phosphate d'étain présente un spectre très large centré sur -22ppm. Il est caractéristique d'un phosphate amorphe, avec un degré de polymérisation proche d'un métaphosphate, en accord avec la composition ( $55SnO-45P_2O_5$ ). Les spectres  $^{31}P$  RMN-MAS obtenus sur les verres dans lesquels  $SnO-P_2O_5$  a été dissout présentent 2 résonances bien définies de déplacements chimiques égaux à  $15 \pm 0,3$  ppm et  $2,9 \pm 0,2$  ppm (figure 8). Ces deux résonances sont respectivement caractéristiques des orthophosphates de sodium et des pyrophosphates de sodium [13]. Le métaphosphate d'étain présenterait, quant à lui, un seul pic large à un déplacement chimique de -20 ppm.

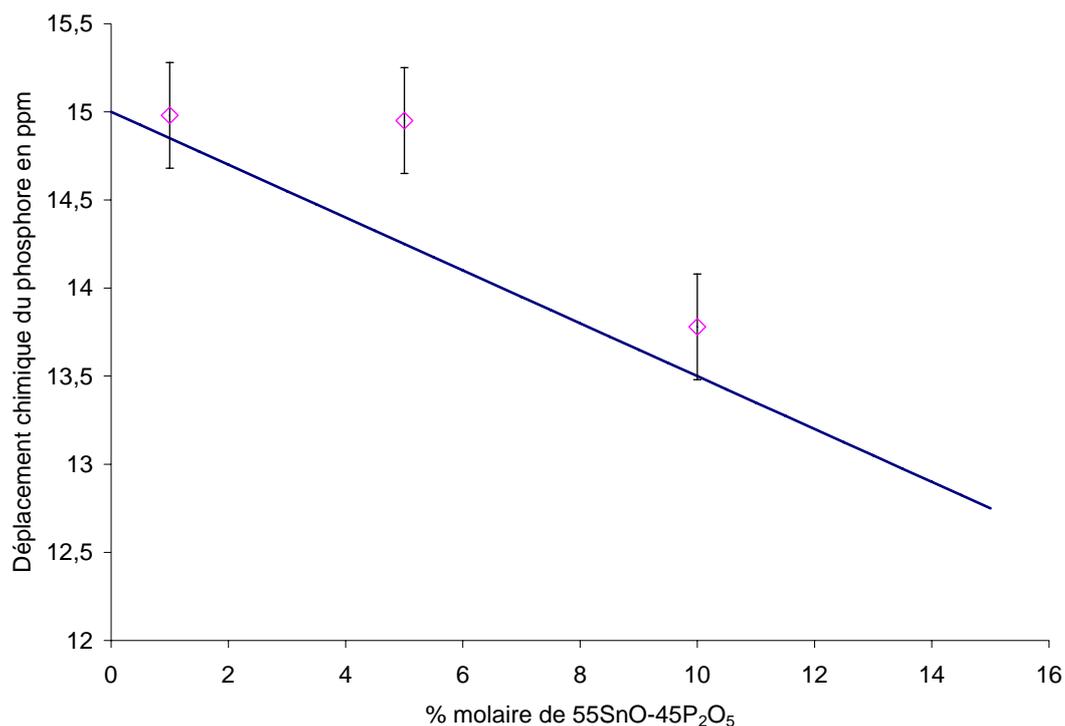
Les spectres indiquent donc qu'il se produit une dissociation du phosphate d'étain (55/45), et que les chaînes (sites Q<sup>2</sup>) sont dépolymérisées. On peut schématiser par les réactions, en simplifiant la composition du phosphate d'étain (55/45) en métaphosphate :



Nous noterons que les O<sup>2-</sup> proviennent du réseau silicate comme il a été montré avec la RMN <sup>29</sup>Si.

Le fait que l'on n'observe plus aucun signal du site Q<sup>2</sup> après ajout dans le vitrifiant confirme que la dépolymérisation du phosphate d'étain est complète. On notera l'absence de signal dans la plage des déplacements chimiques caractéristiques de liaison Si-O-P (-33 ppm à -39 ppm pour des liaisons Si-O-P dans des composés du cristal SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et dans les verres SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Dupree 1987a et Weeding 1985). Ceci indique qu'il n'y a pas de liaison entre les phosphates et les silicates.

L'examen qualitatif des spectres de RMN du <sup>31</sup>P suggère donc que le phosphate d'étain se dissocie en orthophosphate et pyrophosphate. Nous pouvons alors nous demander si l'étain, majoritairement sous forme (IV), reste lié aux phosphates. Pour y répondre, nous discuterons de la valeur des déplacements observés pour les espèces orthophosphates. Nous avons reporté, sur la Figure , l'évolution du déplacement chimique observé en fonction du taux de phosphate d'étain (55/45) introduit. La figure 9 montre que le déplacement chimique observé des orthophosphates change légèrement lorsque la quantité de SnO augmente.



**Figure 9 : Evolution du déplacement chimique du site orthophosphate en fonction du pourcentage molaire de phosphate d'étain introduit dans le vitrifiat. (La droite représente le déplacement chimique calculé en supposant une distance statistique des cations).**

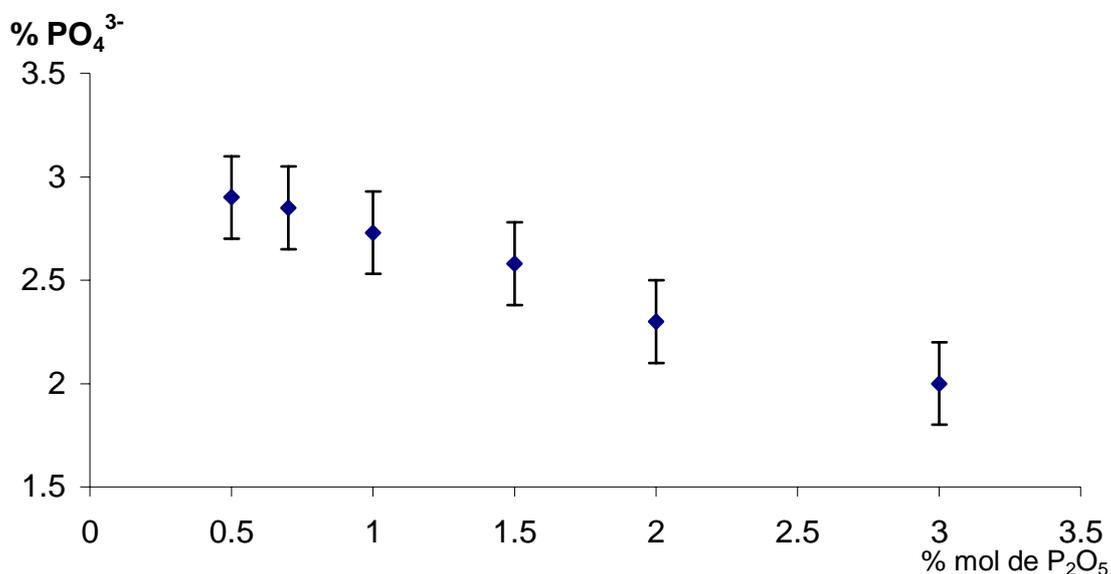
Il est connu que le déplacement chimique du  $^{31}\text{P}$  varie en fonction du champ électrostatique moyen des cations présents. Nous pouvons donc calculer le déplacement chimique moyen en fonction du pourcentage de SnO introduit en supposant une distribution statistique de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  autour des orthophosphates. Cette droite est tracée sur la Figure. L'évolution n'est pas importante, mais il faut souligner que la quantité de  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  restent faibles par rapport à  $\text{Na}^+$ . Toutefois, le fait que les points expérimentaux restent situés au-dessus des valeurs calculées semble indiquer que les ions  $\text{Na}^+$  restent majoritaires pour compenser les charges des oxygènes et des phosphates. Nous pouvons donc en conclure qu'il n'y a pas d'association préférentielle (de type complexe) entre les phosphates et l'étain dans nos vitrifiats. Pourtant la présence de complexes  $\text{Sn(IV)-PO}_4$  pouvait être envisagée car en présence de cation à champ électrostatique élevé (par exemple  $\text{Al}^{3+}$  [16] ou  $\text{Ti}^{4+}$  [11]). Il se forme des complexes qui se manifestent par des résonances distinctes sur le spectre  $^{31}\text{P}$ . Si

$\text{Sn}^{2+}$  a un champ électrostatique ( $z/a^2$ ) modéré,  $\text{Sn}^{4+}$  a un champ électrostatique plutôt élevé, qui aurait pu donc conduire à la formation de complexes (tableau 3). Or nous n'observons pas de résonances distinctes des orthophosphates et pyrophosphate, ce qui confirme qu'il n'y a pas de complexe de type  $\text{Sn(IV)-P}$  dans le verre.

**Tableau 3 : Champ électrostatique des éléments Ti, Sn, Al et Na.**

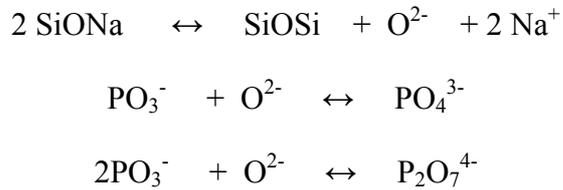
	$z/a^2$
$\text{Ti}^{4+}$ (coordinance 6)	1,05
$\text{Sn}^{4+}$ (coordinance 6)	0,96
$\text{Sn}^{2+}$ (coordinance 6)	0,38
$\text{Al}^{3+}$ (coordinance 4)	0,99
$\text{Na}^+$ (coordinance 6)	0,42

Nous pouvons quantifier à partir de spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$ , les proportions des atomes de phosphore constituant les entités orthophosphates et pyrophosphates. La figure 10 montre que la proportion d'entités orthophosphates diminue lorsque la quantité de phosphate d'étain (55/45) introduite dans le verre augmente.



**Figure 10 : Proportion d'atomes de phosphore formant une entité orthophosphate en fonction du % mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les verres 70 SiO<sub>2</sub>- 30Na<sub>2</sub>O**

La RMN du  $^{29}\text{Si}$  montre que l'introduction du phosphate d'étain, simplifié par  $\text{PO}_3^-$ , induit une polymérisation du réseau silicate suite à la formation des unités orthophosphates et pyrophosphates, selon les réactions :



Globalement l'introduction de  $\text{PO}_3^-$  revient donc à un échange de  $\text{O}^{2-}$  entre le phosphate et le silicate.

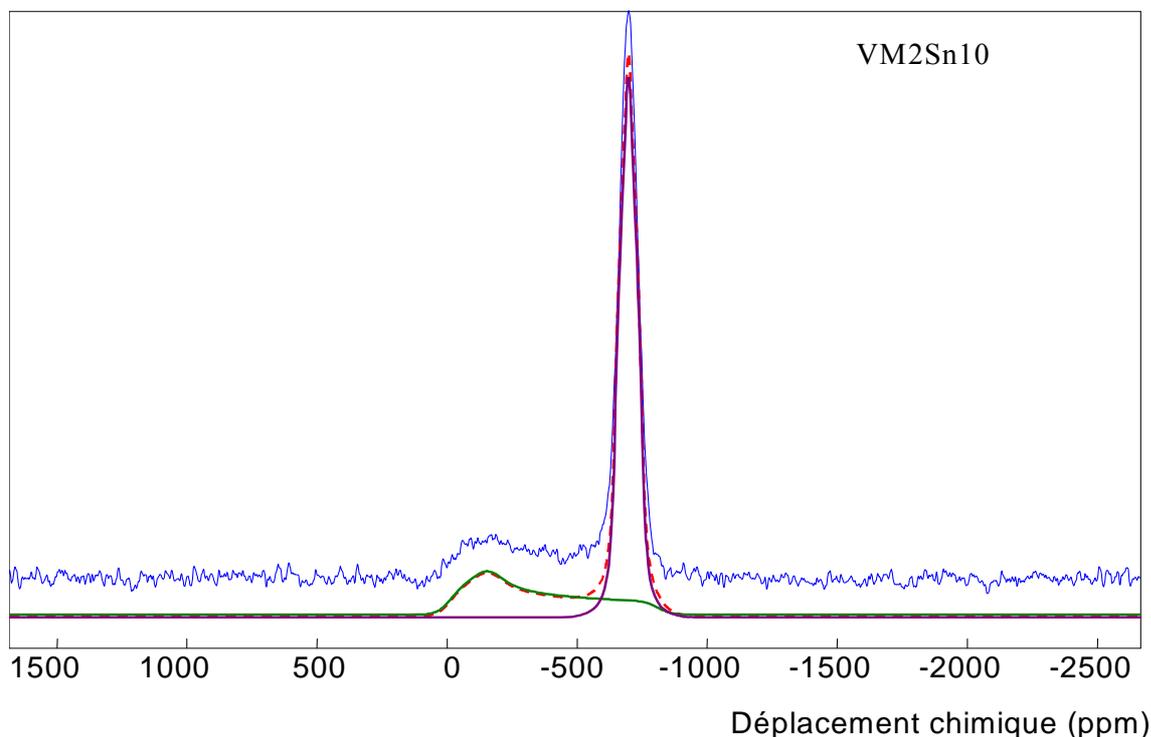


Au fur et à mesure de l'addition de  $\text{PO}_3^-$ , le réseau silicate se polymérise, ce qui provoque une augmentation de l'acidité du milieu. Le réseau est plus accepteur de  $\text{O}^{2-}$ , donc l'activité de  $\text{O}^{2-}$  diminue. Or le rapport orthophosphate sur pyrophosphate est relié à l'équilibre :



La diminution de l'activité de  $\text{O}^{2-}$  induit donc par compensation une diminution de la proportion des unités orthophosphates.

c) RMN- MAS  $^{119}\text{Sn}$



**Figure 17 : Spectre RMN Statique de  $^{119}\text{Sn}$  enregistré sur un verre  $30\text{Na}_2\text{O}-70\text{SiO}_2$  dans lequel 10 % de phosphate d'étain (55/45) a été introduit.**

Les spectres RMN ont été enregistrés en statique pour les raisons déjà évoquées dans le chapitre de stabilisation des produits de conversion dans une matrice phosphate (CSA très élevé). La Figure 17 présente le spectre statique de l'étain après l'insertion de 10% mol de phosphate d'étain (55/45) dans le verre  $70\text{SiO}_2-30\text{Na}_2\text{O}$ .

Le spectre montre l'existence de deux résonances que l'on peut attribuer à l'étain IV et à de l'étain II, comme attendu d'après le redox qui vaut 0,75 pour ce verre. La résonance correspondant à  $\text{Sn}^{4+}$  est caractérisée par un faible CSA et un déplacement chimique de -700ppm.  $\text{Sn}^{2+}$  est caractérisé par une forte anisotropie qui s'étend sur 1000 ppm et d'un déplacement chimique de -300 ppm. La déconvolution du spectre conduit à une proportion de  $\text{Sn}^{4+}$  de 80 % en accord avec le redox dans le réseau vitreux. Deuxièmement, d'après les paramètres RMN de la résonance de  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\Delta = 51.45$  ppm et  $\delta_i = -727.25$  ppm), nous pouvons en conclure à une coordinence octaédrique. Les caractéristiques des résonances sont

différentes de  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  ( $\Delta = 40,39$  ppm et  $\delta_i = -848$  ppm) et  $\text{SnO}_2$  ( $\Delta = 137$  ppm et  $\delta_i = -603$  ppm). Cela indique que l'étain IV est localisé dans le réseau silicate et non plus connecté aux phosphates. Par ailleurs, les caractéristiques d'anisotropie de déplacement chimique de la résonance de  $\text{Sn}^{2+}$  sont similaires à celles de  $\text{SnO}$  où l'étain est au sommet d'une pyramide d'oxygène dans une matrice silicate.

#### **d) Conclusion :**

A partir de l'étude RMN multinucléaire ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ), nous pouvons avancer les arguments suivants :

- L'introduction du phosphate d'étain (55/45) conduit à une polymérisation du réseau silicate.

- La dissociation du phosphate d'étain en unités orthophosphates et pyrophosphates est complète

- Les charges des tétraèdres  $\text{PO}_4$  sont compensées par la moyenne des cations présents dans le verre. Il n'y a pas de complexation préférentielle de l'étain par les phosphates. En particulier, nous n'observons pas de résonances spécifiques à la formation d'un complexe avec l'étain quatre.

- Les déplacements chimiques isotropes de  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  indiquent que ces deux espèces sont bien dispersées dans le réseau silicate. En particulier  $\text{Sn}^{4+}$  est présent sous une forme différente de  $\text{SnO}_2$  et de  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ , qui sont réputés pour être peu solubles dans les verres. Le spectre de  $\text{Sn}^{2+}$  est caractéristique de l'étain au sommet d'une pyramide à base d'oxygène.

### **IV.3.4. Insertion des phosphates d'étain dans le verre simplifié $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

#### **IV.3.4.1 Procédure expérimentale**

Les matières premières utilisées pour les synthèses des verres  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$  sont : Silice ( $\text{SiO}_2$  : 99,9 % masse),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  : 57,85% masse),  $\text{CaCO}_3$  (99.9 % masse)

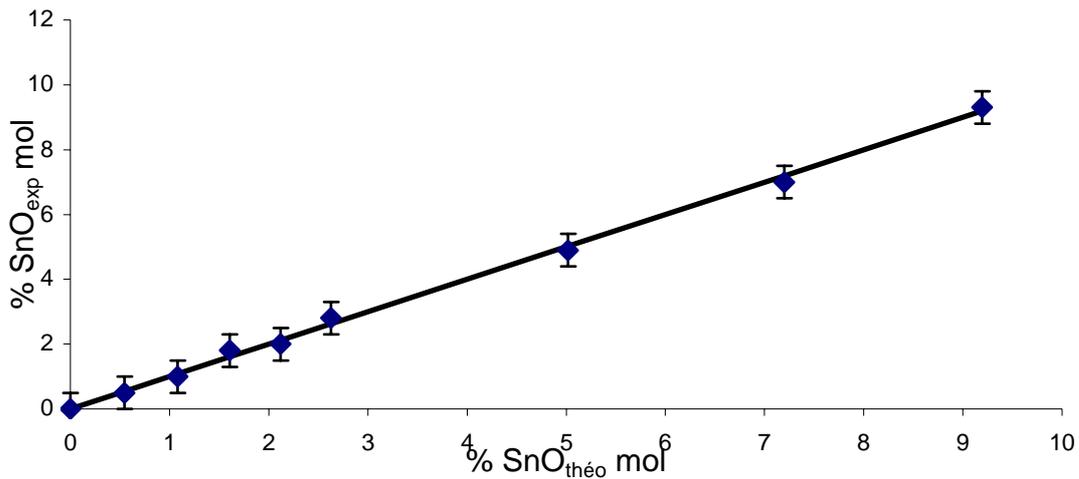
et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 99,9 % masse). Le verre modèle a été préparé dans un four à moufle à une température de  $1450^\circ\text{C}$ . La fusion est effectuée dans un creuset en alliage 90 % Pt -10 % Rh. Comme pour le système  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ , la température de fusion est choisie de façon à obtenir un fondu d'une viscosité d'environ  $10^2$  P ( $1450^\circ\text{C}$ ). Après un mélange mécanique pendant 30 minutes, les matières premières sont introduites gramme par gramme toutes les 30 minutes puis le fondu est homogénéisé 45 minutes  $50^\circ\text{C}$  au-dessus de la température de fusion ( $1500^\circ\text{C}$ ). Les verres sont ensuite broyés puis mélangés avec le phosphate d'étain, obtenu d'une conversion préalable. Le mélange obtenu est agité pendant 30 minutes. Il est ensuite refondu à une température de  $1450^\circ\text{C}$ . Les compositions sont reportées dans le Tableau 4. Les produits sont coulés sur une plaque de laiton, après 30 minutes de fusion. Nous observons l'apparition d'un précipité blanc homogène pour les produits VM4Sn10, VSn15 et VM4Sn20.

**Tableau 4:Composition molaire des verres de  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SnO}$  (dosage ICP)**

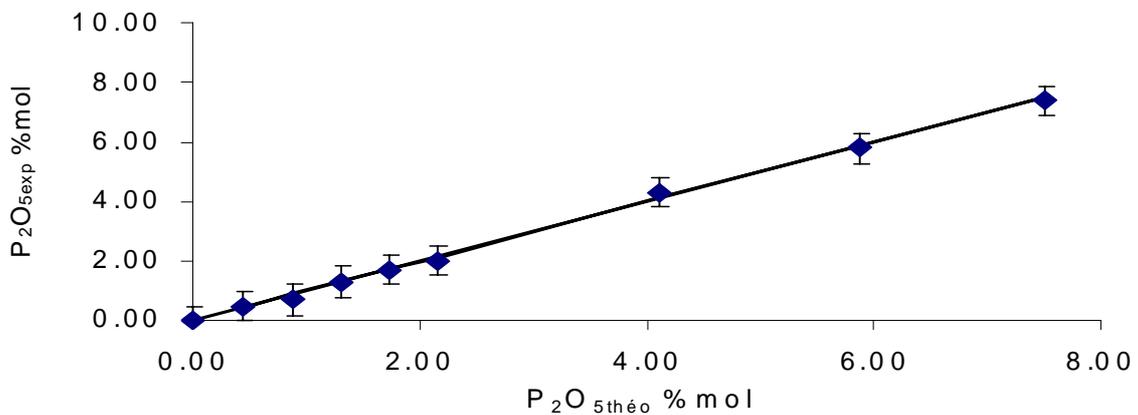
	%mol				
	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SnO.P}_2\text{O}_5$ (55/45)
VM4Sn1	39,4	38,7	12,0	8,9	1,0
VM4Sn2	39,0	38,3	11,9	8,8	2,0
VM4Sn3	38,6	38,0	11,8	8,8	2,9
VM4Sn4	38,2	37,6	11,7	8,7	3,9
VM4Sn5	37,8	37,2	11,6	8,6	4,8
VM4Sn10	36,1	35,5	11,0	8,2	9,1
VM4Sn15	34,5	34,0	10,6	7,8	13,1
VM4Sn20	33,1	32,6	10,1	7,5	16,7

#### IV.3.4.2 Bilan de matière et Redox

A nouveau, après fusion, nous constatons une faible perte de masse inférieure à 1 %. Les analyses ICP ont été effectuées sur les produits VM4Sn1 à VM4Sn20 après mise en solution des produits suivant la procédure décrite précédemment.



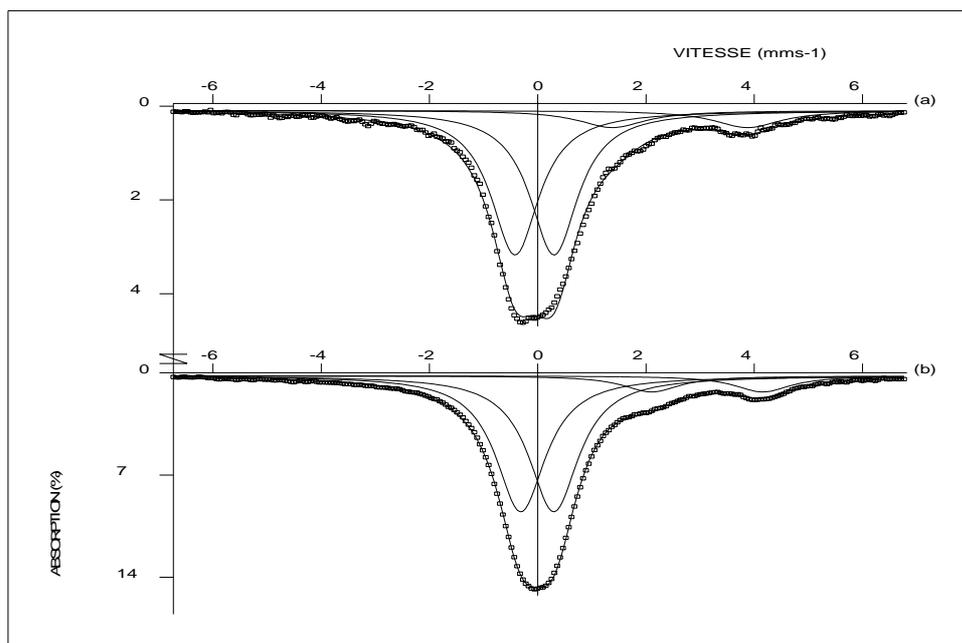
**Figure 12 : Dosage de l'étain par ICP**



**Figure 13 : Dosage du phosphore par ICP**

Les figure 12 et figure 13 présentent les résultats expérimentaux en fonction des calculs théoriques. Nous pouvons en conclure qu'il n'y a pas de perte d'étain et de phosphate lors de leur addition dans le verre SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les mesures par spectroscopie Mössbauer ont été réalisées sur le VM4Sn10 et VM4Sn20.



**Figure 14 : Spectres Mössbauer expérimentaux et calculés relatif aux verres  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$ . (a) VM4Sn20 et (b)VM4Sn10**

Pour ces compositions, l'allure du spectre peut être décrite par un seul pic attribué à  $\text{Sn}^{4+}$ , dont la décomposition est faite avec un doublet quadripolaire. Cette décomposition en doublet est visible ici en raison de la quantité plus élevée de  $\text{Sn}^{4+}$  comparée à celle des verres de phosphates dont les spectres Mössbauer ont été présentés au chapitre III. Nous noterons aussi la présence d'un doublet quadripolaire symétrique attribué à  $\text{Sn(II)}$ . Les paramètres Mössbauer pour ces deux verres sont répartis dans le Tableau . Comme dans le système  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ , l'étain s'insère majoritairement en  $\text{Sn}^{4+}$  dans le réseau vitreux. La faible quantité de  $\text{Sn}^{2+}$  ne nous permet pas d'envisager une décomposition en deux sites comme pour les verres de phosphates.

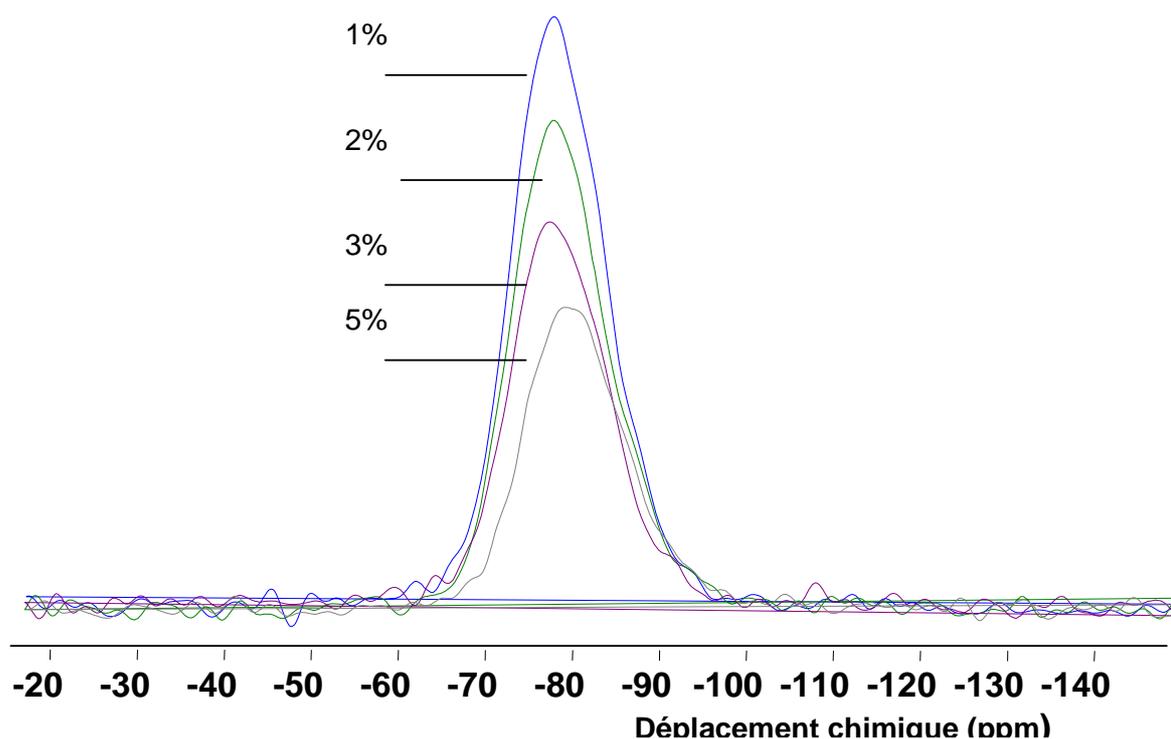
**Tableau 5 : Paramètres Mössbauer relatif aux verres SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

% de SnO	Site	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma_1$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma_2$ (mm.s <sup>-1</sup> )	%1
<b>VM4Sn10</b>	Sn <sup>+4</sup>	-0.084(20)	0.720(20)	1.03(1)	-	93.1
	Sn <sup>2+</sup>	2.70(50)	2.31(50)	-	1.40(1)	6.9
<b>VM4Sn20</b>	Sn <sup>+4</sup>	-0.026(6)	0.582(6)	1.045(5)	-	95.4
	Sn <sup>2+</sup>	3.13(14)	2.00(14)	-	1.25(10)	4.6
	Sn <sup>2+</sup>	3.13(14)	2.00(14)	-	1.25(10)	4.6

#### IV.3.4.3 Ordre à courte distance des verres SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO

a) RMN- MAS <sup>29</sup>Si :

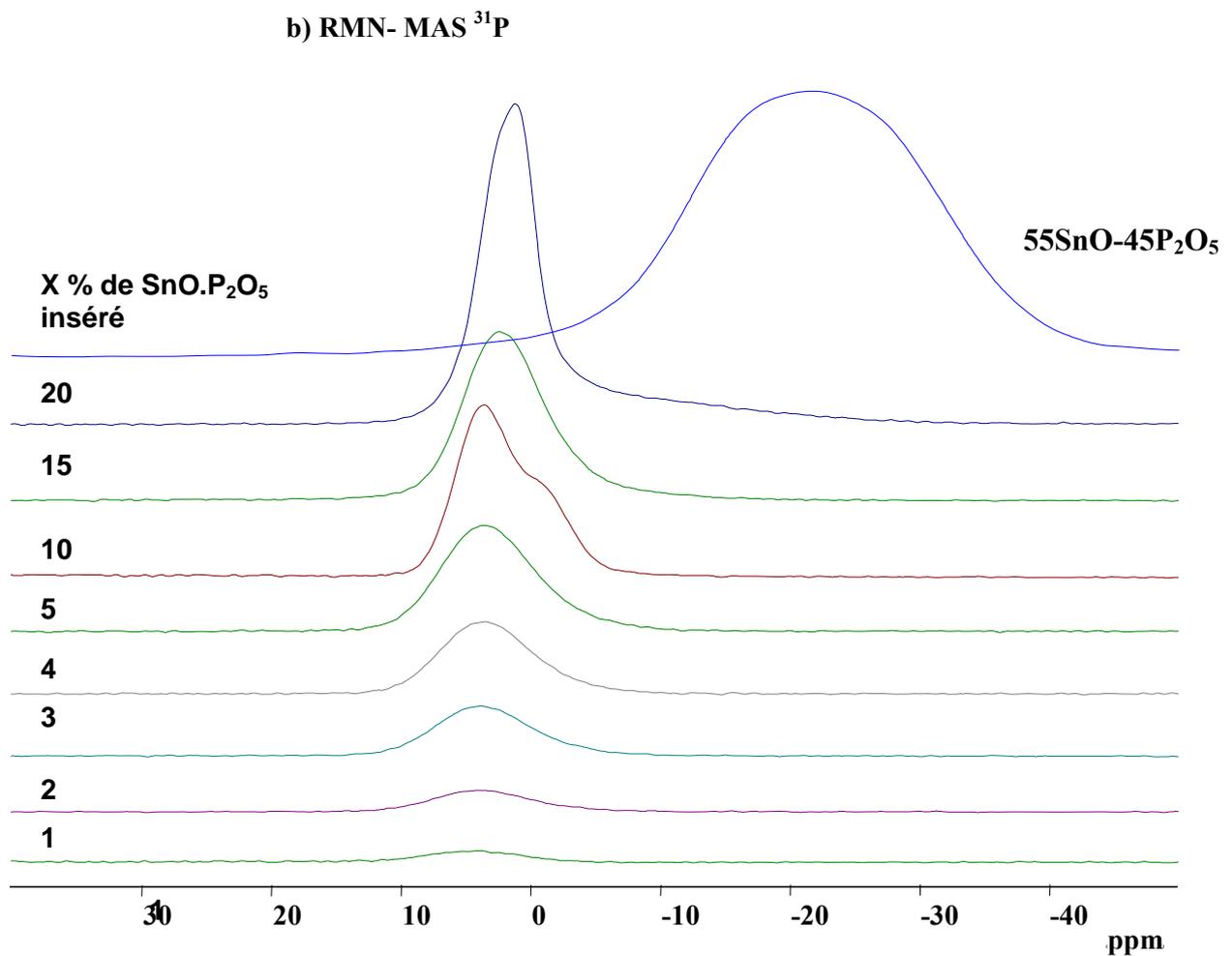
X %mol de SnO.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (55/45)



**Figure 15: Spectre RMN-MAS du <sup>29</sup>Si des verres SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO**

Les spectre de RMN-MAS du <sup>29</sup>Si des verres SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec un ajout de 1 à 5 % en mole de phosphate d'étain (55/45) sont montrés figure 13. Le signal

obtenu est la combinaison de deux sites de silicium: un site  $Q^2$  et un site  $Q^3$ , dont les déplacements chimiques sont respectivement à  $-75$  et  $-80$  ppm. Nous constatons un déplacement du signal vers les hauts champs lorsque le taux de phosphate d'étain (55/45) introduit augmente. La contribution des sites  $Q^2$  diminue au profit des sites  $Q^3$ . Le réseau silicate se polymérise donc en libérant des oxygènes non pontant et des cations. Selon un processus similaire à celui vu précédemment. Ces éléments sont captés par les phosphates, comme nous le verrons plus loin.



**Figure 13 : Spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  des verres obtenus par insertion croissante de phosphate d'étain dans les verres quaternaires**

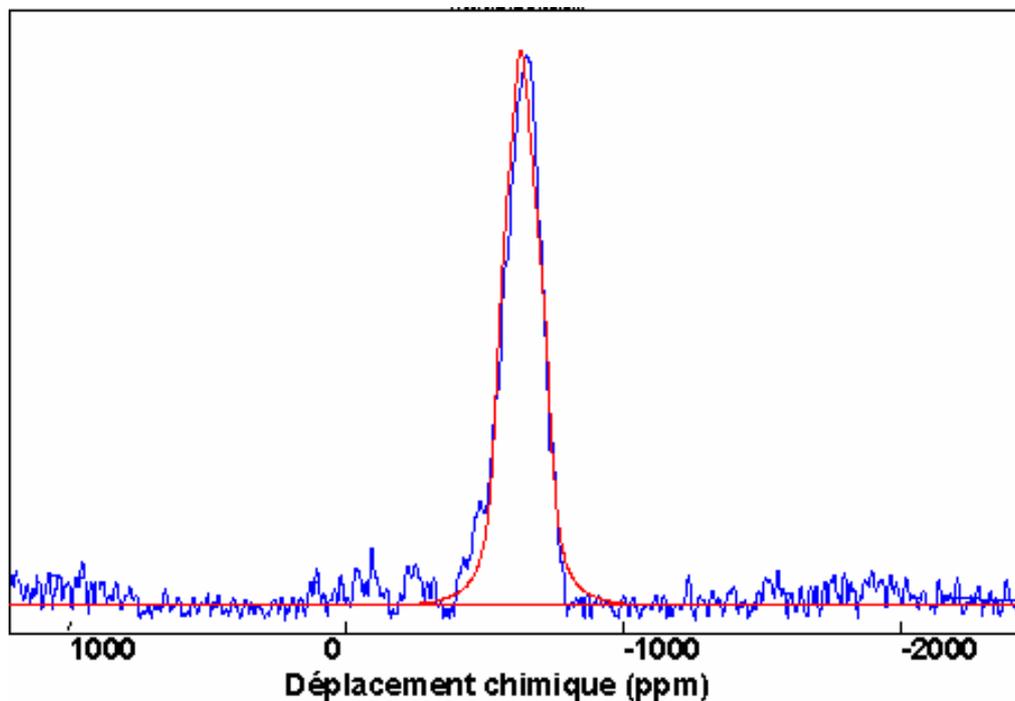
Le spectre du produit de conversion initial 55SnO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présente une résonance très large centrée sur  $-20$  ppm. La largeur est due aux distributions de déplacement chimique car le produit est amorphe. La valeur du déplacement permet d'attribuer ce massif à des sites

$Q^2(\text{Sn})$ . Les spectres jusqu'à 5 % mol présentent un seul site phosphore à 4 ppm. Celui-ci correspond à la zone des déplacements chimiques des orthophosphates sans trace de métaphosphate d'étain résiduel. Comme le déplacement de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  est de 2 ppm et  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  +15ppm, nous pouvons conclure que la valeur de 4 ppm indique que les unités orthophosphates ont leurs charges compensées par la moyenne des cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  présents dans le verre. L'effet de  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  semble négligeable. L'épaule observé vers 0 ppm est attribué aux pyrophosphates. [11].

Comme précédemment, (cf paragraphe 3.3.2) nous pouvons schématiser la transformation du phosphate d'étain par les réactions (I), (II) et (III), en simplifiant la composition du phosphate d'étain (55/45) en métaphosphate. Le fait que l'on n'observe plus aucun signal du site  $Q^2$  confirme que la dépolymérisation du phosphate d'étain est complète. Nous noterons, comme auparavant, l'absence de signal dans la plage des déplacements chimiques caractéristiques de liaison Si-O-P vers -35 ppm qui indiquerait qu'il existe une liaison entre les phosphates et les silicates.

Pour la composition à 20% de phosphate d'étain (55/45) introduit, un épaulement se manifeste à 2 ppm. Une analyse par diffraction des rayons X de ce verre VM4Sn20 indique l'existence d'une phase cristallisée de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Cet épaulement est donc attribuable à une précipitation.

### c) RMN $^{119}\text{Sn}$



La figure 16 présente le spectre statique de l'étain-119 après l'insertion de 5 % mol de phosphate d'étain (55/45) dans le verre quaternaire. Il montre l'existence d'une seule résonance que l'on peut attribuer à l'étain IV. La résonance correspondant à  $\text{Sn}^{4+}$  est en effet caractérisé par un faible CSA et un déplacement chimique de -680 ppm. Ces paramètres indiquent que  $\text{Sn}^{4+}$  est présent en coordinance octaédrique dans le réseau vitreux. Dans ces verres,  $\text{Sn}^{2+}$  n'a pas pu être détecté en raison de sa faible quantité.

### d) Conclusion

L'étude de la structure locale a montré que le phosphate d'étain se dissocie complètement lors de son insertion dans le verre de silicate. Il en résulte une polymérisation du réseau silicate et l'apparition d'entités de types orthophosphate de calcium et d'une quantité mineure de pyrophosphates. Nous pouvons conclure que les phosphates ne sont pas connectés aux silicates. En effet, il n'y a aucune apparition de liaisons Si-O-P. Les

déplacements chimiques isotropes de  $\text{Sn}^{4+}$  indiquent qu'ils sont liés au réseau silicate dans un environnement différent de celui de  $\text{SnO}_2$  et de  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ .

- 
- [1] FRANZ. H., *J. Non-Cryst. Solids* **42** (1980) 529
- [2] HAYASHI Y., MATSUMOTO K. and KUDO M., 282, Issues 2-3 (2001) 188.
- [3] HAYASHI Y., YONEDT. A and MATSUMOTO K., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **102** (1994) 206.
- [4] WILLIAMS K.F.E., JOHNSON C.E., GREENGRASS J., TILLEY B.P., GELDER D., JOHNSON J.A., *J. Non-Cryst Solids* 211 (1997)14.
- [5] WILLIAMS K.F.E., Johnson C.E., Johnson J.A., Holland D., Karim M.M.A., *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 9485
- [6] KARIM M.M.A., PhD thesis, Warwick University, England,(1995).
- [7] HOLLAND D., KARIM M.M., JOHNSON C.E., WILLIAMS K.F.E., JOHNSON J.A., *Fundamentals of glass Science and Technology*, vol XXIII, (1993) 223.
- [8] CARBÓ NÓVER J., WILLIAMSON J., *Phys. Chem. Glasses* 8 (1967) 164
- [9] ISHIKAWA T., AKAGI S ., *Phys. Chem. Glasses* 19 (1978) 108
- [10] DUFFY J.A. and INGRAM M.D., *J. Am. Ceram. Soc.* **211** (1997), p. 164
- [11] GRUSSAUTE H., thèse de doctorat univ. Lille1, (1998).
- [12] NELSON C.; TALLANT, DAVID R.; SHELNUTT, J.A., *J. Non-Cryst Solids*, 68(1), (1984) 87-97.
- [13] DUPREE R., HOLLAND D. and MORTUZA M.G., *Phys. Chem Glasses.*, 29(1)(1988) 18.
- [14] LOCKER M.W.G., HOLLAND D. and DUPREE R., *J. Non-Cryst Solids*; 188, (1995) 207.
- [15]LOCKER M.W.G., HOLLAND D. and DUPREE R, *Phys. Chem Glasses.*, 36(1)(1995)

- 
- [16] TOPLIS M.J. and SCHALLER T., *J. Non-Cryst Solids*; 224 (1998) 57.
- [17] GAN H. and HESS P.C., *Amer. Mineral.*, 77(1992) 495.
- [18] VARSHAL B.G. and RAEVSKAYA E.I., *Steklo. Keram.*, 5 (1990) 7.
- [19] MORIMOTO S. and KURIYAMA N., *Ceram. Soc. Japan*, 104(5)(1996) 466.
- [20] HENCH L.L., *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(7) (1991) 1487.
- [21] LUO W., BUECHELE C. and FU S.S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(8) (1997) 2148.

Les dérives Shadok

JE DIS DES CHOSES  
TELLEMENT  
INTELLIGENTES  
QUE, LE PLUS  
SOUVENT, JE  
COMPRENDS PAS  
CE QUE  
JE DIS.

à la  
Laby  
Zomeur



**CONCLUSION :**

# CONCLUSION

Le but de notre étude était triple :

- La conversion préalablement décrite du chlorure de plomb en phosphate de plomb est-elle « généralisable » aux chlorures de métaux lourds plus volatils.
- L'atmosphère, réductrice ou oxydante, a-t-elle une influence sur l'ensemble du procédé ?
- Est-il possible de réinsérer les produits de conversion (les phosphates de métaux lourds) dans un procédé de vitrification industriel (verre de silicate), ce qui offrirait l'avantage d'utiliser un procédé industriel déjà implanté au lieu de devoir en développer un nouveau (vitrification en verre de phosphate) ?

Afin de répondre à ces différentes questions, nous nous sommes proposés d'étudier un modèle à base d'étain. Ce modèle a été choisi pour plusieurs raisons : Tout d'abord, l'étain est un métal lourd présent dans les cendres secondaires. Son chlorure est plus volatil ( $T_{\text{vap}}=652^{\circ}\text{C}$ ) que celui du plomb ou du cadmium. Enfin, il possède plusieurs degrés d'oxydation permettant d'évaluer les effets liés au redox.

A travers des bilans de matière de la conversion de  $\text{SnCl}_2$  et  $\text{SnCl}_2/\text{NaCl}/\text{KCl}$  par les phosphates, un minimum de 45 % en phosphate a été déterminé comme valeur au delà de laquelle la conversion des chlorures est pratiquement complète. De plus, on peut constater que pour les différentes compositions étudiées le procédé converti jusqu'à 100 % des chlorures et incorpore dans les phosphates plus de 95% d'étain. Cela confirme la faisabilité de traiter des sels très volatils. Nous avons montré que la valence de l'étain (II) varie peu au cours de la conversion, bien que le traitement thermique s'effectue sous atmosphère oxydante. Ce résultat nous a conduit à simuler les conditions des vitrification en utilisant comme verres modèles le

système SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puis SnO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nous avons constaté que la présence de Cl<sup>-</sup> résiduels dans le mélange entraîne une augmentation de Sn<sup>4+</sup> dans le verre. Nous avons démontré également qu'il est possible de convertir le chlorure d'étain en présence d'une charge inerte (silice) ou d'une charge active (SiO<sub>2</sub>-CaO). L'efficacité de la conversion sur des cendres réelles a été testée, mais une réponse définitive nécessiterait d'optimiser les paramètres de procédé, notamment au niveau du mélange dans le réacteur.

La deuxième partie de l'étude concernait la stabilisation des produits de conversion en verre de phosphate. Deux systèmes représentatifs ont été abordés : SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Na<sub>2</sub>O-SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pour les deux systèmes, nous avons mesuré le redox de l'étain en fonction de plusieurs paramètres (température, composition). Les verres préparés sous atmosphère inerte possèdent un redox élevé donc une prédominance de Sn<sup>2+</sup>. Contrairement à ce qui est cité dans la littérature [1], l'oxydation en Sn(IV) reste très limitée. Par contre, l'étude du redox des verres soumis à un traitement thermique sous air montre une oxydation rapide de Sn(II) en Sn(IV), accompagnée de précipitation. Les mesures de redox ont été corrélées à une étude structurale des réseaux vitreux. Un aspect original de nos travaux a été de démontrer que le redox (donc la proportion en Sn(II) et Sn(IV)) doit être pris en compte pour comprendre l'évolution des sites Q<sup>n</sup> avec la composition. En raison de l'absence de données bibliographique sur le déplacement chimique de <sup>119</sup> Sn, une étude préalable de l'environnement de l'étain dans les phases cristallisées a été réalisée par la RMN de <sup>119</sup> Sn. Cette étude a été complétée par la spectroscopie Mössbauer. Nous avons montré que l'étain (II) possède deux sphères de coordinances asymétriques. En effet, l'étain(II) se situe au sommet d'une pyramide dont la base est constituée de trois ou quatre oxygènes. Nous avons aussi suivi par RMN le processus d'oxydation des verres. Nous avons montré qu'il conduit à la formation de cristaux de Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. En exploitant les possibilités de la RMN 2D à double quanta dipolaires, nous avons pu démontrer que Sn(IV) existe dans les verres oxydés sous

forme liée au réseau vitreux à la fois par les extrémités de chaînes phosphates et par des dimères  $P_2O_7^{4-}$ .

La dernière partie de l'étude abordait la stabilisation des produits de conversion en verre de silicate. Bien que la volatilité de Sn soit très importante, nous avons montré que l'insertion de phosphate d'étain convertit dans un vitrifiat industriel à 1300 °C peut se faire sans perte. Nous avons mis en évidence que le phosphate d'étain est dissocié en orthophosphate et pyrophosphate de sodium dans le système binaire  $SiO_2-Na_2O$  et en orthophosphate mixte de calcium et sodium dans les verres  $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ . Cette voie nous paraît donc intéressante car elle ouvre la possibilité d'intégrer les produits de conversion par des phosphates dans un procédé de vitrification industriel existant.

Il reste, bien sur, à valider la faisabilité de la conversion-stabilisation par des tests à l'échelle pilote. De plus, une étude devrait être menée sur l'impact de l'ajout de produits de conversion (des phosphates de métaux lourds) sur la propriété des produits vitrifiés. Nous pouvons citer par exemple la durabilité chimique des vitrifiats et vérifier qu'elle n'est pas affectée par la présence des phosphates.

---

[1] M. HARISH BHAT ET AL., *J. Non Crystalline Solids*, (2001), 291, 93-106

Les devises Shadok



LA NOTION DE PASSOIRE  
EST INDEPENDANTE DE  
LA NOTION DE TROU.

**Annexes :**

# ANNEXE I : RMN du SOLIDE, principe et démarche expérimentale

## 1. Le magnétisme nucléaire

Le spin est une propriété quantique intrinsèque de toute particule. Certains noyaux ont un spin nucléaire non nul, caractérisé par un moment de spin  $\vec{I}$ . Le moment magnétique  $\vec{\mu}$  associé au noyau est alors lié au spin nucléaire par la relation :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}, \text{ où } \gamma \text{ est le rapport de gyromagnétique du noyau}$$

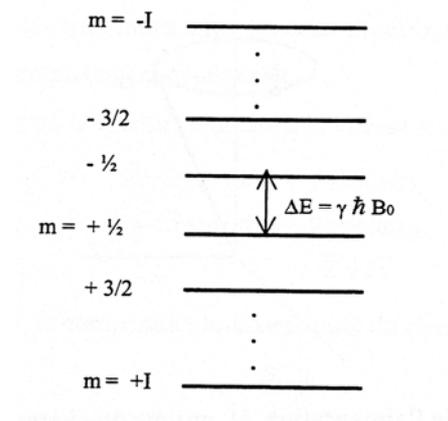
et  $\hbar$  la constante de Planck divisée par  $2\pi$ ;

En présence d'un champ magnétique statique  $B_0$ , l'énergie d'interaction du moment magnétique  $\vec{\mu}$  avec le champ  $B_0$  vaut

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

Cela donne lieu à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du système de spins conduisant à  $(2I+1)$  niveaux ayant une énergie :

$$E_i = -\gamma \hbar m_i B_0 \quad m_i \text{ étant le nombre quantique magnétique ; } m_i \in [-I, +I]$$



**Figure 1 : Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie d'un spin  $I$  par application d'un champ magnétique statique  $B_0$**

Dans le cas d'un système de spins 1/2, les populations de spins se répartissent entre 2 états notés  $\alpha = +1/2$  et  $\beta = -1/2$ . A la température T, la différence de population entre les niveaux est donnée par la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\gamma \hbar B_0}{kT}\right)$$

Où  $N_\alpha$  et  $N_\beta$  représentent la probabilité que le spin soit dans l'état, respectivement,  $\alpha$  ou  $\beta$ .  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre les deux niveaux.

A l'équilibre thermique, il y a un léger excès de population dans le niveau fondamental  $\alpha$ . Macroscopiquement, il en résulte une aimantation nucléaire  $M_0$  due à la polarisation de tous les spins de l'échantillon, colinéaire au champ magnétique  $B_0$ :

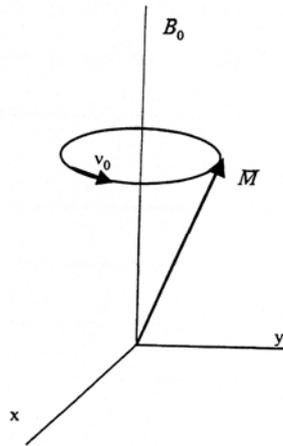
$$\vec{M}_0 = \frac{N\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} B_0$$

Où N est le nombre de spins de l'échantillon.  $M_0$  est donc proportionnel au nombre de spins et au champ  $B_0$ .

Si l'on écarte l'aimantation  $\vec{M}$  de sa position d'équilibre, le long de  $B_0$ , à l'aide d'une perturbation appropriée,  $\vec{M}$  est alors animé d'un mouvement de rotation autour de l'axe du champ magnétique, appelé précession de Larmor, dont la fréquence angulaire est :

$$\omega_0 = -\gamma \cdot B_0 \quad \text{avec} \quad \omega_0 = 2\pi\nu_0$$

Où  $\nu_0$  est la fréquence de Larmor.



**Figure 2 : Précession de l'aimantation  $M$  autour du champ statique  $B_0$**

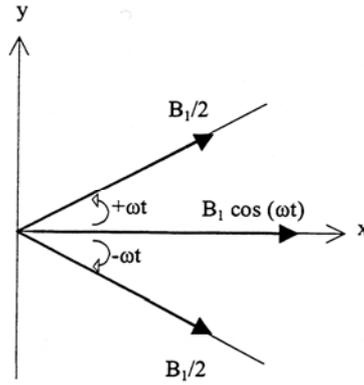
## 2. La Résonance Magnétique Nucléaire

Pour induire des transitions entre les niveaux d'énergie, on applique un petit champ magnétique oscillant à la fréquence  $\omega$ , proche de  $\omega_0$ , et qui est perpendiculaire au champ magnétique  $B_0$  ( $B_0$  étant orienté dans la direction  $z$  d'un repère fixe :  $\vec{B}_0 = B_0 \cos(\omega t)\vec{x}$ ):

$$\vec{B}_1 = B_1 \cos(\omega t)\vec{x}$$

Ce champ peut se décomposer en deux champs dits tournant (Figure 3) : l'un tournant à la vitesse angulaire  $+\omega$ , et l'autre à la vitesse angulaire  $-\omega$  :

$$\vec{B}_1 = \frac{B_1}{2}(\cos(\omega t)\vec{x} + \sin(\omega t)\vec{y}) + \frac{B_1}{2}(\cos(\omega t)\vec{x} - \sin(\omega t)\vec{y})$$



**Figure 3: Décomposition du champ oscillant à la fréquence  $\omega$  en deux Composantes tournantes**

Seule l'une des composantes (celle tournant dans le même sens que l'aimantation) va induire des transitions entre les deux niveaux d'énergie. A champ fort, l'effet de la seconde est complètement négligeable.

Si on se place dans un référentiel tournant à la vitesse  $\omega$  autour de  $\vec{z}$  :

$$\begin{aligned}\vec{X} &= \vec{x} \cos(\omega t) + \vec{y} \sin(\omega t) \\ \vec{Y} &= -\vec{x} \sin(\omega t) + \vec{y} \cos(\omega t) \\ \vec{Z} &= \vec{z}\end{aligned}$$

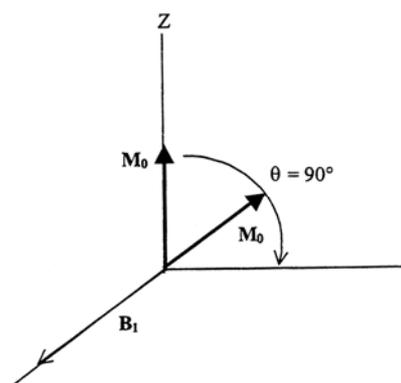
Dans ce référentiel, la composante tournante utile du champ oscillant s'écrit :

$$\vec{B}_1 = \frac{B_1}{2} \vec{X}$$

Ainsi,  $\vec{B}_1$  agit comme un champ statique le long de  $\vec{X}$  dans le référentiel tournant: l'aimantation précesse autour de  $\vec{B}_1$ . En ajustant la durée de l'irradiation de telle sorte que:

$$\theta = 2\pi\nu_1 \tau = \omega_1 \tau = \gamma B_1 \tau = \frac{\pi}{2}$$

L'aimantation bascule complètement dans le plan transverse (Figure 4).



**Figure 4 : Mouvement de l'aimantation  $M_0$  pendant une impulsion de  $90^\circ$**

Après l'impulsion, le mouvement de précession de Larmor de chacun des spins va induire un signal électrique dans une bobine placée autour de l'échantillon. Ce signal est composé d'une superposition de sinusoïdes dont on obtient le spectre par la transformée de Fourier. Ces sinusoïdes sont en fait amorties par le processus de relaxation. Plusieurs constantes de temps caractérisent ce phénomène :

\*  $T_1$ , le temps de relaxation longitudinal ou spin-réseau. Il définit le temps de retour à l'équilibre de l'aimantation  $M_0$  le long de l'axe Oz. Le temps d'attente entre deux expériences successives doit être suffisamment long (environ 3 à 5  $T_1$ ) pour que le système de spins soit presque totalement revenu à l'équilibre afin d'obtenir un spectre quantitatif.

\*  $T_2$ , le temps de relaxation transversal ou spin - spin. Il définit le déclin de la précession dans le plan (xy). En pratique, le signal de précession libre décroît exponentiellement avec une constante de temps  $T_2^*$ , appelée  $T_2$  apparent. Il est différent du véritable  $T_2$  étant donné la dépendance de la décroissance de la relaxation transversale avec les paramètres expérimentaux (i.e. vitesse de rotation) et la contribution due à l'inhomogénéité du champ  $B_0$

$$1/T_2^* == 1/T_2 + \text{inhomogénéité de } B_0$$

### **3. HAMILTONIEN D'INTERACTIONS DE SPINS**

Dans le cas d'un spin isolé, la fréquence de précession de l'aimantation après irradiation est égale à la fréquence de résonance du noyau  $\omega_0$ . En réalité, le noyau est dans un certain environnement électronique. Sa fréquence de précession est alors légèrement

différente car le spin du noyau interagit avec cet environnement. L'ensemble des interactions est décrit par un hamiltonien total qui est la somme de deux contributions :

$$H_{\text{total}} = H_Z + H_{\text{int}}$$

Où  $H_Z$  est l'interaction Zeeman et  $H_{\text{int}}$  les différentes interactions entre le spin du noyau et son environnement.

En RMN à champ fort, l'interaction Zeeman est généralement comprise entre  $10^6$  et  $10^9$  Hz. Elle résulte du couplage entre le moment magnétique nucléaire  $\mu$ , du spin avec le champ magnétique statique  $B_0$  :

$$H_Z = -\gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \cdot I_z$$

C'est l'interaction dominante et la totalité des autres interactions agissent comme des perturbations. On «tronque» ces interactions au premier ordre (au deuxième ordre dans le cas de l'interaction quadrupolaire qui est généralement une interaction très forte) afin de ne conserver que la partie effective.

Nous allons détailler chacune de ces interactions en ne traitant que leur partie séculaire. On en distingue quatre :

$$H_{\text{int}} = H_{\text{déplacement chimique}} + H_{\text{dipolaire}} + H_{\text{scalaire}} + H_{\text{quadrupolaire}}$$

#### 4. Interaction de déplacement chimique

En présence d'un champ magnétique  $B_0$ , la précession de Larmor des électrons produit à l'emplacement du noyau un champ  $B_{\text{ind}}$  qui vient se superposer au champ appliqué. Cette interaction peut être vue comme l'effet d'écrantage du cortège électronique sur le noyau. Elle est proportionnelle au champ  $B_0$ :

$$\vec{B}_{\text{ind}} = -\overline{\sigma} \vec{B}_0$$

où  $\overline{\sigma}$  représente le tenseur d'écrantage.

Le champ statique réel qui agit sur le noyau devient donc  $(1 - \overline{\sigma}) B_0$ . Si l'on ne conserve que la partie séculaire de l'interaction, l'hamiltonien s'écrit de la façon suivante:

$$H_{\text{déplacement chimique}} = -\hbar\gamma B_0 \sigma_{zz} I_z$$

$\sigma_{zz}$  Représente l'écrantage électronique mesuré dans une direction parallèle au champ. En considérant que le facteur d'asymétrie est nul (cas simplifié d'un composé ayant une symétrie axiale), alors :

$$\sigma_{zz} = \bar{\sigma} + \frac{1}{2} \Delta\sigma (3 \cos^2 \theta - 1)$$

L'écrantage électronique se décompose en une partie isotrope  $\bar{\sigma}$ , donnant la position de la raie, et un terme anisotrope  $\Delta\sigma$ , fonction de l'orientation de la molécule par rapport au champ  $B_0$ , induisant l'élargissement des raies :

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{zz} - \bar{\sigma}$$

Le déplacement chimique isotrope  $\bar{\sigma}$  se traduit par un déplacement de la résonance par rapport à une raie de référence. Généralement, on exprime le déplacement chimique de la raie en ppm (parties par million) :

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \cdot 10^6$$

Où  $\nu$  et  $\nu_{\text{ref}}$  représente, respectivement, la fréquence de Larmor de l'échantillon et celle du composé de référence. Conventionnellement, les spectres sont présentés de sorte que les déplacements chimiques soient croissants vers la gauche, ce qui correspond à un champ plus faible

Le déplacement chimique isotrope est utilisé pour identifier les espèces chimiques. Par ailleurs, il peut apporter des informations sur les liaisons chimiques du noyau. En effet, plus la liaison que forme le noyau avec d'autres espèces est ionique, plus son déplacement chimique est faible : l'effet d'écran est plus important pour les résonances situées le plus à droite. A l'inverse, un proton très acide aura un déplacement chimique élevé.

On peut remarquer que l'interaction de déplacement chimique est proportionnelle au champ magnétique. Ainsi, l'augmentation du champ  $B_0$  peut conduire à une meilleure résolution c'est-à-dire à une meilleure séparation des résonances.

### 1) Interaction dipolaire magnétique

Cette interaction résulte du couplage magnétique entre deux dipôles  $i$  et  $j$  identiques ou différents. Le dipôle  $i$  crée à l'emplacement du second dipôle  $j$  un champ local s'ajoutant (ou se retranchant) au champ magnétique statique  $B_0$ .

Dans le cas de l'interaction dipolaire homonucléaire, la partie séculaire est:

$$H_{d,II} = \frac{\gamma_I^2 \hbar \mu_0}{4\pi r_{ij}^3} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) (3I_z^i I_z^j - I^i I^j)$$

où  $r_{ij}$  correspond à la distance entre les deux spins  $I_i$  et  $I_j$ ;

$\theta_{ij}$  est l'angle que fait le champ  $\vec{B}_0$  avec le vecteur internucléaire  $\vec{r}_{ij}$ ;

$I_z^i$  et  $I_z^j$  sont les composantes du spin selon  $z$ , respectivement,  $I_i$  et  $I_j$ .

Dans le cas d'interaction dipolaire hétéronucléaire, la partie séculaire dipolaire est de la forme :

$$H_{D,Is} = \frac{\gamma_I \gamma_s \hbar \mu_0}{4\pi r_{is}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{is}) I_z S_z$$

L'interaction dipolaire est très fortement liée à la distance internucléaire puisqu'elle est inversement proportionnelle au cube de celle-ci. Souvent, dans le cas de composés riches en protons, c'est l'interaction dipolaire homonucléaire qui est la plus importante: le rapport gyromagnétique du proton est élevé. Cela conduit à un élargissement considérable de la raie.

### 2) Interaction scalaire

L'interaction scalaire résulte du couplage indirect entre deux noyaux par l'intermédiaire des électrons. En RMN du solide, bien que cette interaction ait une partie isotrope, elle est généralement négligeable par rapport aux autres interactions puisqu'elle est de l'ordre de quelques centaines de hertz.

### 3) Interaction quadrupolaire

L'interaction quadrupolaire implique uniquement des spins  $I > 1/2$ , Elle provient du couplage entre le moment quadrupolaire du noyau et le gradient de champ électrique créé par l'environnement électronique du noyau. Elle renseigne sur la distribution des charges autour du noyau c'est à dire notamment sur sa coordinence et sa symétrie. Elle peut s'élever jusqu'à environ plusieurs dizaines -voire centaines- de MHz.

Dans le cadre de ce travail, les noyaux étudiés ont tous un spin nucléaire égal à  $1/2$ . Ainsi, les interactions auxquelles nous nous sommes principalement intéressés sont le couplage dipolaire homo et hétéronucléaire ainsi que le déplacement chimique isotrope.

## 3. RMN haute résolution dans les solides :

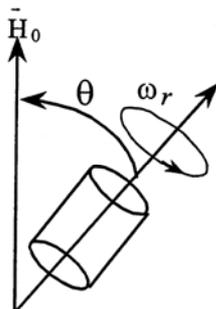
Dans les liquides, les mouvements moléculaires dus à l'agitation thermique sont suffisamment rapides pour moyenniser les interactions anisotropes. Les spectres RMN sont alors constitués de résonances fines. Dans les solides, les interactions anisotropes qui dépendent de l'orientation du cristallite par rapport au champ magnétique statique, ne sont plus moyennées par le mouvement. Or, dans le cas d'un échantillon polycristallin, toutes les orientations sont représentées. Le spectre RMN est alors constitué de raies élargies à cause de la contribution de l'anisotropie de l'effet d'écran et/ou du couplage dipolaire. Afin de moyenniser ces interactions il est possible de manipuler le système de spins. Cela se réalise soit en utilisant des séquences multimpulsionnelles adaptées (WAHUHA, MREV8, ...) qui agissent sur le mouvement des spins, soit mécaniquement en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de  $54.74^\circ$  par rapport au champ magnétique  $B_0$ .

### 1.La rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning)

L'anisotropie de déplacement chimique ainsi que l'interaction dipolaire homo et hétéronucléaire s'expriment en fonction du polynôme de Legendre :

$$P_2(\cos(\theta)) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$$

Ces interactions s'annulent à «l'angle magique» c'est-à-dire lorsque l'échantillon tourne autour d'un axe incliné de  $\theta = 54^{\circ}74$  par rapport au champ  $B_0$  (figure 5)



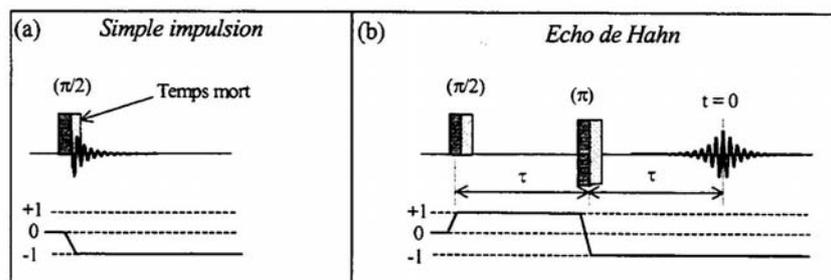
**Figure 5 : Rotation du rotor à une vitesse  $\omega_r$  autour d'un axe incliné d'un angle  $\theta$  par rapport à l'axe du champ magnétique  $B_0$ .**

Les interactions anisotropes sont moyennées par le mouvement périodique seulement lorsque la vitesse de rotation  $\omega_r$  est supérieure à la largeur de raie c'est-à-dire à l'amplitude de l'interaction. Dans le cas contraire, les effets anisotropes résiduels se manifestent par l'apparition de bandes de rotations, espacées à des fréquences multiples de  $\omega_r$ . Lorsque l'interaction dipolaire est totalement moyennée, la forme de l'enveloppe des bandes de rotation est liée à l'anisotropie de déplacement chimique.

## 2. RMN du noyaux $^{119}\text{Sn}$

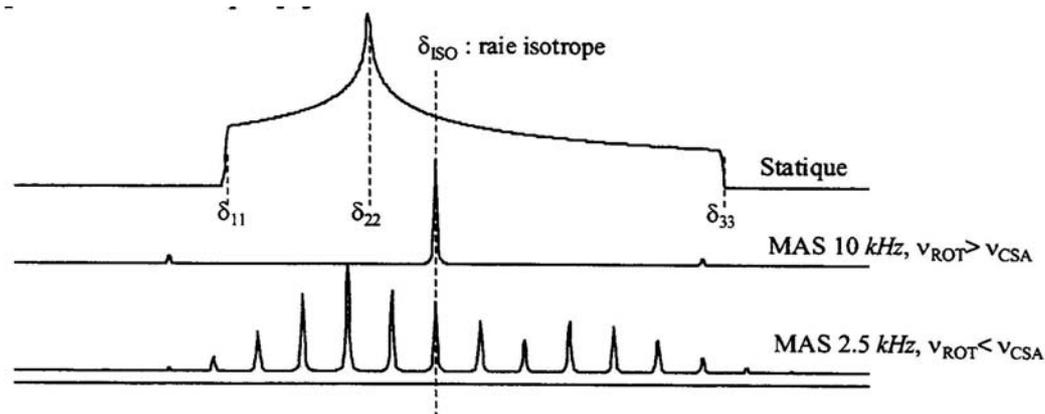
Le noyau  $^{119}\text{Sn}$  possède un spin 1/2. Dans les solides inorganiques, où les couplages J sont généralement négligeables, ces noyaux peuvent être affecté par les interactions dipolaires et d'anisotropie de déplacement chimique. Cette dernière est prépondérante en raison du nombre élevé d'électron. Cette forte anisotropie de déplacement chimique élargit les spectres de poudre acquis en condition statique, qui peuvent s'étendre sur une large gamme spectrale. Ceci conduit à une diminution de la résolution et de la sensibilité de la technique. Pour les composés possédant un site unique pour l'étain, nous pouvons déterminer le tenseur de déplacement chimique de  $^{119}\text{Sn}$  à partir du spectre statique figure II.2. Dans ces conditions, nous sommes confronté à des difficultés d'acquisition du signal qui sont liées principalement au problème de temps mort après l'impulsion RF. Le signal de précession a une durée très courte et est perdu dans le temps mort (nécessaire pour passer de l'excitation à la détection).

Pour éliminer cette difficulté et acquérir le signal, nous utilisons une séquence d'impulsion 'echo de hahn' figure II.1. Cette séquence à deux impulsions ( $\pi/2$ - $\tau$ - $\pi$ - $\tau$ -acquisition) assure également un traitement des spectres simples et particulièrement fiable (correction des phases).



**Figure II.1 :** Représentation d'une simple impulsion (a) et d'un écho de Hahn (b).

Comme nous l'avons rappelé, pour des poudres cristallines, les spectres statiques ne sont pas résolus. Dans les systèmes contenant plusieurs types d'environnements pour  $S_n$ , il est difficile de mettre clairement en évidence différentes contributions à partir des discontinuités du spectre statique. Dans ce cas, nous utiliserons le technique de rotation à l'angle magique (MAS) qui moyenne l'anisotropie du déplacement chimique. Nous obtenons un spectre constitué de raies fines de forme simple. Lorsque la vitesse de rotation de l'échantillon est supérieure à la portée de l'interaction, le spectre est constitué de raies isotropes dont les positions, indépendantes de la vitesse de rotation, donnent le déplacement chimique isotrope de chaque site.. Quand la vitesse de rotation de l'échantillon est plus faible, un peigne de bandes de rotation associé à chaque raie isotrope apparaît sur le spectre et les positions de ces bandes varient avec la vitesse (figure II.2). A partir des intensités des différentes bandes de rotation nous pourrions déterminer l'anisotropie et donc définir complètement le tenseur de déplacement chimique



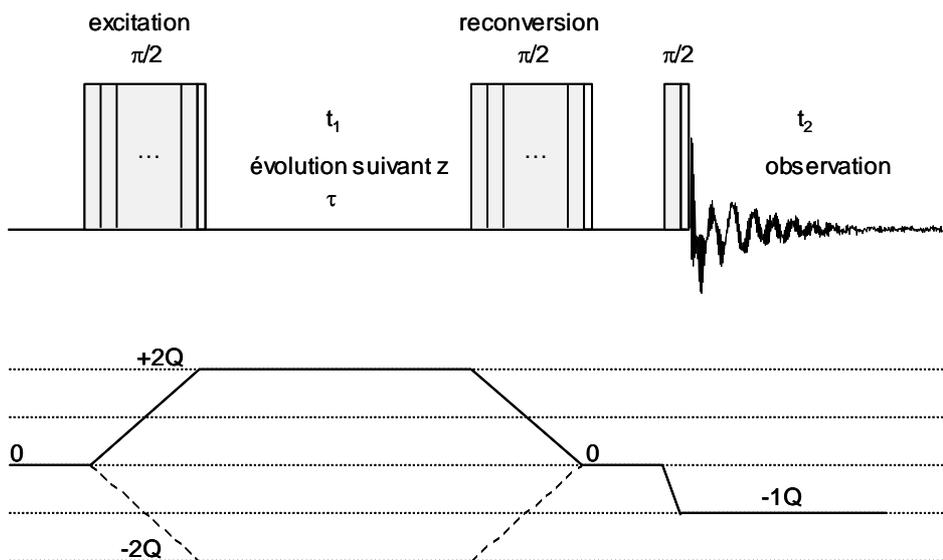
**Figure II.2** : Spectres de poudres théoriques en conditions statiques et en rotation à l'angle magique (MAS) pour une interaction d'anisotropie de déplacement chimique

### 3. Double quanta - Magic Angle Spinning (2Q-MAS)

C'est une technique qui permet de sonder les connectivités dipolaires entre noyaux de spin  $\frac{1}{2}$  qui sont couplés [1]. De même, cette technique est employée dans la détermination des distances internucléaires entre les noyaux dans les matériaux cristallins.

Le principe est de réintroduire, mais de manière sélective, les interactions dipolaires (éliminées par le MAS) via des cohérences à double quanta. Ces transitions à deux quanta d'énergie sont inobservables et elles n'existent que si les deux spins nucléaires sont couplés. L'expérience se déroule de la façon suivante (figure 6) : tout d'abord, les cohérences 2Q sont excitées par une série d'impulsions afin de réintroduire le couplage dipolaire moyenné par la rotation à l'angle magique, puis elles évoluent durant le temps d'évolution  $t_1$  avant d'être reconverties en cohérences zéro quantum à l'aide d'une séquence identique à celle utilisée lors de la création des 2Q. Enfin, après un délai, une impulsion de  $90^\circ$  transfère les cohérences 0Q en -1Q observables et qui sont détectées durant le temps d'évolution  $t_2$ .

Les spectres 2Q-MAS sont réalisés en utilisant la séquence C7 ou encore la séquence Back to Back (BABA) [2].



**Figure 6: Principe (A) et chemins de cohérences (B) de la séquence 2Q-MAS.**

[1] W.P. Aue, E. Bartholdi, R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229.

[2] M. Feike, D.E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner, H.W. Spiess, *J. Magn. Res. Ser. A* 122 (1996) 214.

## Annexe II : La spectrométrie Mössbauer :

### 1.Rappels théoriques sur la spectrométrie Mössbauer

#### A.Introduction

La résonance gamma nucléaire ou spectrométrie Mössbauer (SM) utilise la possibilité d'observer dans les solides l'absorption résonnante sans recul de photon  $\gamma$ . Depuis sa découverte en 1958, l'effet Mössbauer a connu un développement extrêmement rapide, pour devenir une méthode de recherche fructueuse, puis un instrument compétitif dans le domaine de l'application et du contrôle. Comme pour d'autre technique d'observation nucléaire (résonance magnétique nucléaire, corrélations angulaires perturbées, réactions nucléaires résonnantes...), l'intérêt primordial de l'effet Mössbauer réside actuellement dans ses applications possible en physique et chimie de la matière condensée. On peut citer en particulier la physique du solide, le magnétisme, la métallurgie physique et appliquée, la chimie de coordination, la catalyse, la minéralogie, la biologie, l'archéologie et les beaux-arts. Une vue d'ensemble des domaines d'application industrielle peut être consultée dans *Nuclear Instrument and Methods* [12].

Comme les autres sondes nucléaires, la spectrométrie Mössbauer donne des renseignements locaux sur les noyaux qu'elle affecte, en particulier sur leur état de vibration, la densité électronique locale et le moment magnétique effectif. Ce type de données fournit des renseignements précieux sur l'état de valence des atomes correspondants, les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins et leur position dans un réseau cristallin.. Comme le fer est un des noyaux les plus faciles à mettre en œuvre, la métallurgie et la minéralogie sont des domaines de choix pour l'utilisation de la technique. L'effet Mössbauer fournit des données très utiles pour l'étude fondamentale des alliages et autres composés de fer comme les carbures et les oxydes. Cette méthode non destructive sert également à tester certaines

propriétés de substances industrielles comme l'état d'agglomération du carbone ou de l'azote dans les aciers ou encore le degré d'oxydation du minerai. D'une manière générale, les possibilités de la spectrométrie Mössbauer concernent les relations entre les propriétés fondamentales des matériaux (structure électronique et magnétique, ordre structural ou chimique) et leurs propriétés moyennes massives qui sont susceptibles d'applications pratiques.

Le technique Mössbauer ne s'applique qu'à l'état solide de la matière. Elle est de plus limitée à un certain nombre d'éléments, ou plus exactement à certains isotopes de ces éléments. Dans le domaine appliqué, il n'y a lieu de retenir que le fer et l'étain à cause de l'importance technologique de ces éléments et de leur relative simplicité expérimentale en SM. La technique est non destructive et s'adapte à des analyses in situ à haute et basse température, mais il faut signaler l'emploi de sources radioactives relativement intenses (par exemple : 1 à 3 GBq).

Le principe de la spectrométrie Mössbauer, traité simplement, peut être abordé sans connaissance approfondie en physique nucléaire et aura pour but de définir les grandeurs physiques accessibles par SM. La seconde partie consacrée à la mise en œuvre expérimentale de la technique. Nous distinguerons successivement le cas de l'effet Mössbauer en transmission, puis le cas de l'effet Mössbauer en réflexion en privilégiant la technique des électrons de conversion (CEMS). Nous traiterons également les méthodes d'analyse des spectres à l'ordinateur. La troisième partie le domaine des applications de l'effet Mössbauer sur nos échantillons.

## **B.Principe de la spectrométrie Mössbauer**

### **1.Phénomène de résonance Gamma nucléaire . Facteur de Lamb-**

#### **Mössbauer**

Le phénomène de résonance gamma nucléaire se produit quand un photon gamma émis par un noyau émetteur S lors de la désexcitation de ce noyau est absorbé par un noyau absorbeur A identique, qui passe alors dans un état excité(figure 1.) La distribution spectrale des photons émis et absorbés  $N(E_\gamma)$  est une lorentzienne de largeur énergétique  $\Gamma$  appelée largeur naturelle du niveau nucléaire excité :

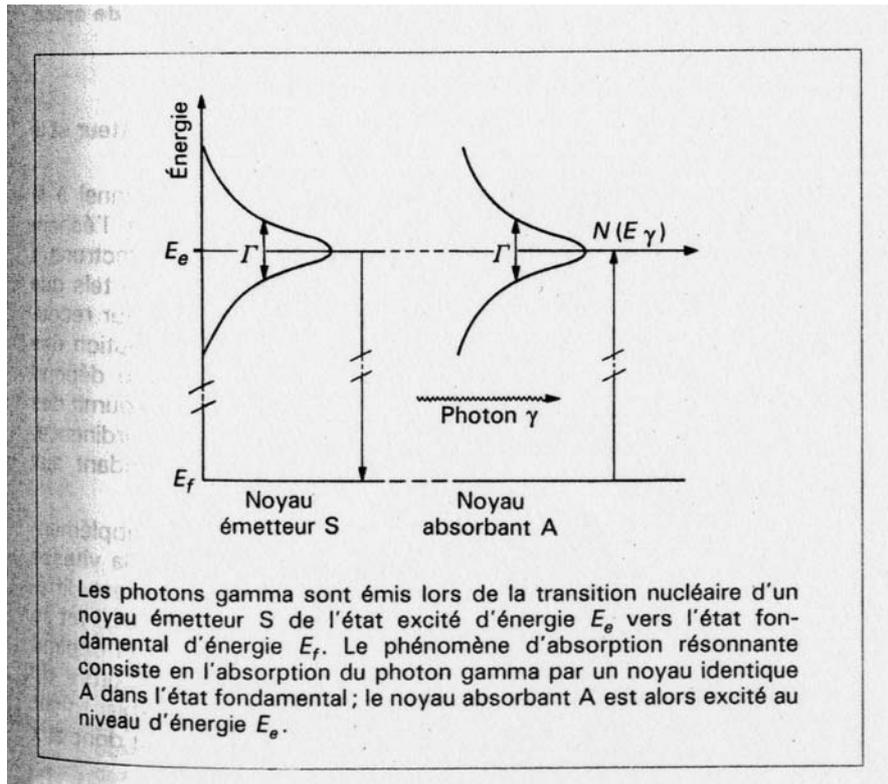
$$N(E_\gamma) = \frac{1}{4} \left[ \frac{\Gamma^2}{(E_\gamma - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \right]$$

Avec  $E_0 = E_e - E_f$

$E_e$  énergie de l'état excité,

$E_f$  énergie de l'état fondamental.

Pour une valeur typique de  $E_0 = 100 \text{ keV}$ ,  $\Gamma$  est de l'ordre de  $10^{-8} \text{ eV}$ . La largeur relative  $\Gamma/E_0$  est donc de l'ordre de  $10^{-13}$ , faisant de ce rayonnement un des rayonnements les mieux définis et conduisant à une sélectivité énergétique extrême qui permet de différencier les très faibles valeurs d'énergie correspondant aux interactions hyperfines.



**Figure 1 : schéma d'absorption et d'émission d'un photons gamma**

Pour des atomes libres ou faiblement liés, l'effet de recul du noyau associé à l'émission ou l'absorption d'un photon  $\gamma$  et l'élargissement par effet Doppler associé au mouvement thermique des atomes diminuent très fortement cette résonance. Pour certains noyaux (noyaux Mössbauer), il existe, en phase solide, une fraction  $f$  de noyaux pour lesquels ces perturbations sont négligeables. Ce sont ceux pour lesquels la transition nucléaire s'effectue sans modification de l'état vibratoire du réseau (processus à zéro phonon). Les photons  $\gamma$  possèdent alors l'énergie de la transition nucléaire (à  $\Gamma$  près). Dans le cas d'un solide isotrope, la fraction  $f$  de noyaux résonnants, appelée facteur de Lamb-Mössbauer, s'écrit[2] :

$$f = \exp \left[ - \frac{E_0^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2} \right]$$

Avec  $\langle x^2 \rangle$  amplitude quadratique moyenne de vibration de l'atome résonnant,

$c$  vitesse de la lumière,

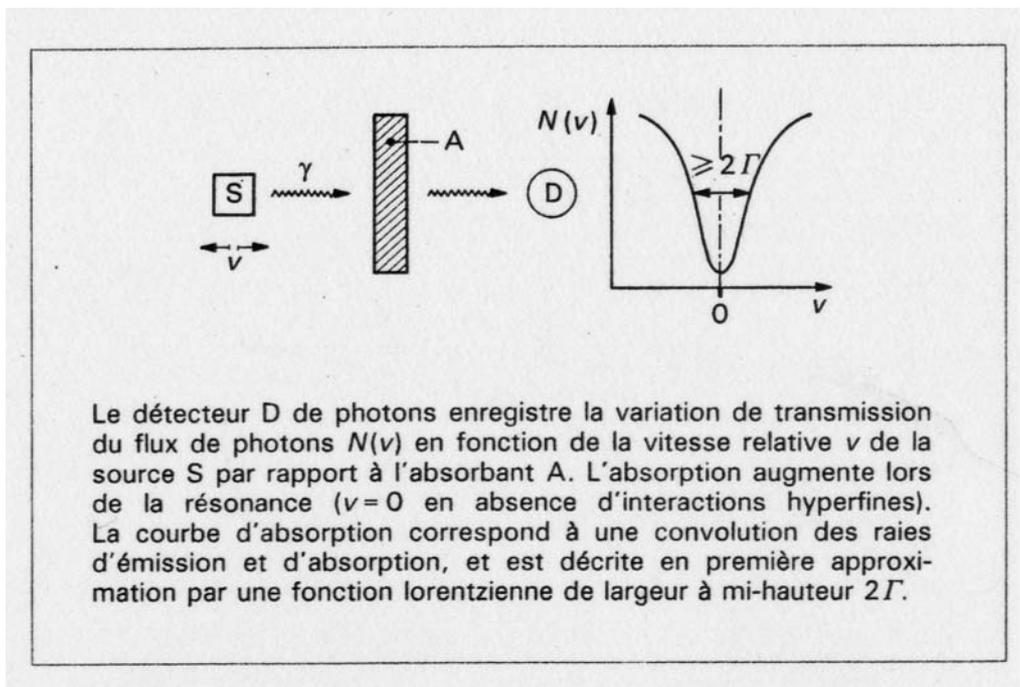
$\hbar = h/2\pi$  ( $h$  étant la constante de Planck =  $6,626 \times 10^{-34}$  J.s)

Cette résonance (facteur  $f$ ) diminue quand  $E_0$  ou  $\langle x^2 \rangle$  augmente. Elle n'est appréciable que pour l'état solide et augmente quand la température diminue. Elle n'est observée que pour les noyaux présentant des transitions de l'état excité vers l'état fondamental d'énergie  $E_0 < 100 \text{ keV}$ . Il existe une cinquantaine d'isotopes utilisables en SM. Les isotopes usuels sont  $^{57}\text{Fe}$  ( $f \approx 0,8$  à température ambiante),  $^{119}\text{Sn}$  et des isotopes d'éléments de terres rares, mais sont aussi utilisés Sb, I, Au... Quand l'énergie de la transition dépasse une trentaine de keV, l'étude expérimentale n'est possible qu'à très basse température pour augmenter le facteur  $f$  (cas des terres rares à l'exception de Eu). Certaines sources non usuelles peuvent être difficiles à fabriquer et de temps de vie très court (quelques heures à quelques jours).

Dans la matière, un noyau est soumis à des champs électrique et magnétique créés par son environnement, qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire (translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux). Ces perturbations, appelées interactions hyperfines, sont de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  eV et peuvent donc être résolues par SM ( $\Gamma$  de l'ordre de  $10^{-8}$  eV).

## 2. Dispositif expérimental

L'investigation des niveaux d'énergie du noyau Mössbauer dans l'absorbant nécessite donc de modifier l'énergie  $E_\gamma$  des photons émis par l'émetteur (généralement une source radioactive contenant l'isotope Mössbauer dans un état excité). La variation d'énergie est obtenue en déplaçant la source à une vitesse relative  $v$  par rapport à l'absorbant (fig 2). Par effet Doppler du premier ordre, le changement d'énergie du photon est  $\Delta E = (v/c) E_\gamma$  (où  $c$  est la vitesse de la lumière). Les vitesses requises pour les isotopes Mössbauer usuels sont de l'ordre du  $\text{mm.s}^{-1}$ . En SM, les énergies sont exprimées en unités de vitesse.



**Figure 2 : schémas d'un appareil Mössbauer**

La décroissance nucléaire étant un phénomène aléatoire, les spectres Mössbauer possèdent une incertitude statistique intrinsèque, de l'ordre de  $\sqrt{N}/N$ ,  $N$  étant le nombre de photons détectés à une énergie donnée. Il y aura ainsi une certaine dispersion des points expérimentaux autour du spectre théorique. Le spectre sera d'autant plus précis que le taux de

comptage (dépendant de l'épaisseur d'absorbant, de l'activité de la source et de l'appareillage) ou le temps de comptage sera grand. Un spectre de  $^{119}\text{Sn}$  nécessite ainsi typiquement plusieurs jours de comptage.

### **C.Interactions Hyperfines**

Mais un spectre Mössbauer ne consiste pas toujours en une seule raie comme nous l'avons vu jusqu'ici. La finesse de la résonance permet en effet de détecter de légers changements d'énergie des niveaux excité  $E_e$  et fondamental  $E_f$  qui modifient  $E_0$  et par conséquent la condition de résonance. De tels changements peuvent être provoqués par les interactions hyperfines, c'est à dire les couplages électromagnétiques entre le noyau et son environnement, principalement les électrons de l'atome considéré.

Il est ainsi possible de mesurer des paramètres hyperfins qui apportent ensuite une quantité d'informations précieuses sur les propriétés magnétiques et électroniques du matériau mesuré, comme par exemple l'état de charge de l'ion considéré ou le moment magnétique ordonné.

Les interactions hyperfines, dues aux perturbations créées par l'environnement du noyau Mössbauer, observables par SM sont [2] :

- L'interaction monopolaire électrique,
- L'interaction quadripolaire électrique,
- L'interaction dipolaire magnétique.

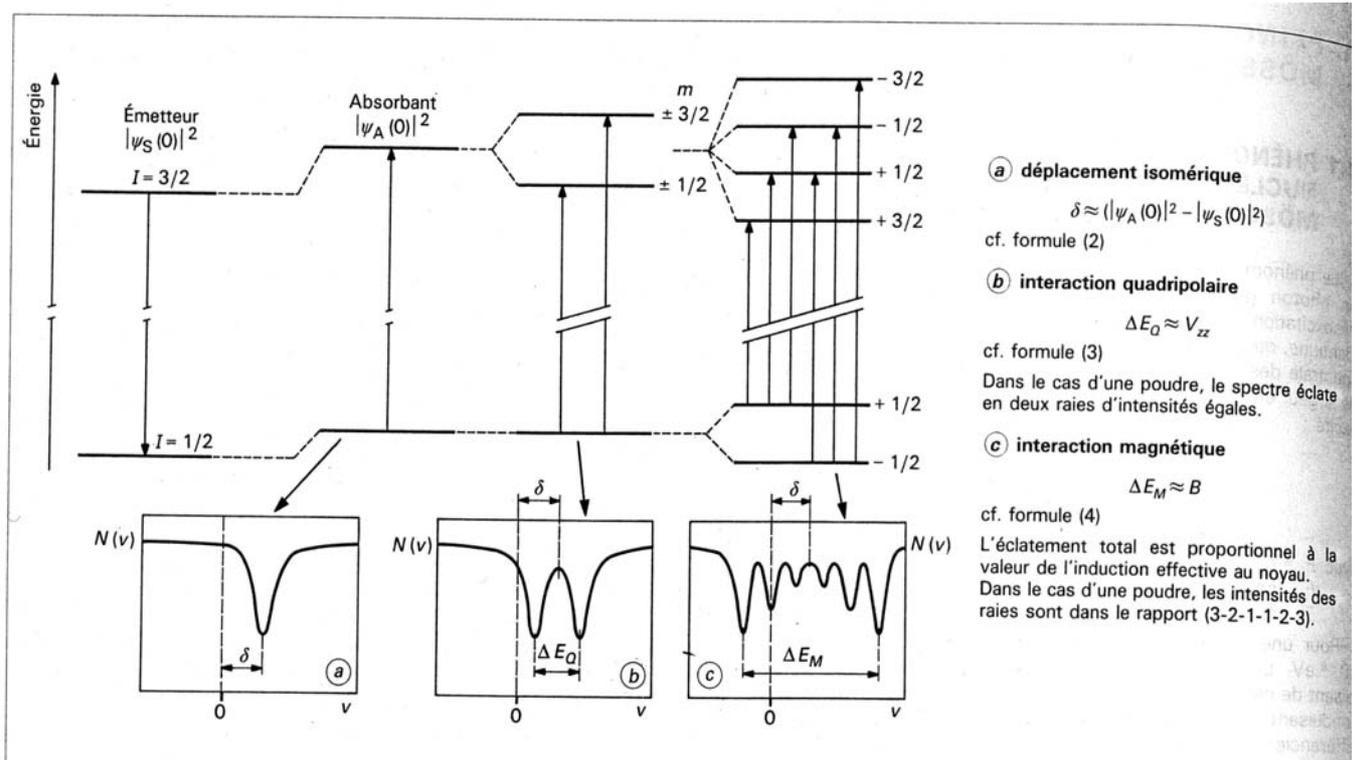


Figure 3 - Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines dans le cas d'une transition entre des états de spin 3/2 et 1/2 : effets sur le spectre Mössbauer.

## 1. Interaction monopolaire électrique : paramètre de déplacement isomérique

C'est l'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire.

C'est interaction translate les niveaux nucléaires fondamental et excité de quantités  $\Delta E_f$  et  $\Delta E_e$  (fig 3a). Il en résulte un changement d'énergie du photon  $\gamma$  tel que [2] :

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_f = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle)$$

Avec  $\epsilon_0$  permittivité électrique du vide

$Ze$  charge nucléaire

$\psi(0)$  fonction d'onde électronique au site nucléaire

$\langle r_e^2 \rangle$  et  $\langle r_f^2 \rangle$  rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans

l'état excité et dans l'état fondamental (constants pour un noyau donné)

Les raies d'absorption sont cependant affectées du même décalage que les raies d'émission et la résonance se produit donc toujours à  $E_0 = E_e - E_f$ . Mais en général, la source et l'absorbant sont constitués d'éléments chimiques différents, les raies d'absorption et d'émission sont décalées l'une par rapport à l'autre d'une quantité :

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2)$$

$\delta$  est appelé déplacement isomérique entre le noyau émetteur et le noyau absorbeur.

Pour un noyau est une source donnés,  $\delta$  est proportionnel à la densité électronique au noyau de l'isotope Mössbauer de l'échantillon étudié. Dans l'hypothèse relativiste, seuls les électrons s peuvent pénétrer le noyau. Cependant, les électrons non s tels que les électrons de valence influent indirectement sur  $\delta$  via le recouvrement avec les électrons s (effet d'écran). Cette contribution des électrons de valence à la densité d'électrons s au noyau dépend fortement de la structure électronique et, par conséquent, coordinence, covalence.

Un autre phénomène, l'effet Doppler du second ordre, décale également le spectre Mössbauer. Cet effet est fonction de la température. Le décalage obtenu provient du fait que la vitesse quadratique moyenne de déplacement des atomes  $\langle v_{at}^2 \rangle$  est différente de zéro (effet Doppler relativiste du second ordre). L'étude de la variation du déplacement isomérique avec la température permet d'accéder à  $\langle v_{at}^2 \rangle$  et donc aux propriétés dynamiques des noyaux. Mais dans le cas où les noyaux sont suffisamment lourds, cette contribution relativiste devient tout à fait négligeable.

## 2.L'interaction quadripolaire électrique :

Lorsque le spin nucléaire  $I$  est supérieur ou égal à 1, le noyau n'est pas sphérique et la distribution de charges nucléaires est alors caractérisée par un tenseur de moment quadripolaire nucléaire de composantes  $Q_{ij}$ . Par ailleurs, si la distribution des charges électriques extérieures au noyau (électrons de l'atome, ions du réseau) est anisotrope, elle crée un gradient de champ électrique (gce) caractérisé par un tenseur de composantes  $V_{ij}$ .

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2 \partial x_j^2}$$

Avec  $V$  potentiel électrique créé au noyau par la distribution de charges,

$x_i, x_j$  directions  $x, y$  ou  $z$ .

Le couplage du moment quadripolaire et du gradient de champ électrique donne lieu à l'interaction quadripolaire. L'hamiltonien d'interaction a pour valeurs propres [2] :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

avec  $V_{zz}$  composante du gce suivant l'axe principal  $Oz$  du gce,

$\eta$  paramètre d'asymétrie du gce

$$\left(\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \text{ avec la convention } |V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|\right),$$

$I$  spin nucléaire

$m_I$  composante du spin suivant l'axe  $Oz$

$$(m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I).$$

L'interaction quadripolaire a donc pour effet de lever en partie la dégénérescence du niveau  $I$ , éclaté par effet Stark en sous niveaux dont l'énergie est donnée par les valeurs

propres de l'Hamiltonien  $E_Q$ . Cet éclatement se produit pour le niveau fondamental et le niveau excité. De ce fait, il n'y a plus une mais plusieurs transitions possibles (données par les règles de sélection appropriées) et le spectre Mössbauer se compose donc d'autant de raies qu'il y a de transitions permises

Cette interaction reflète la symétrie de l'environnement et la structure locale dans le voisinage de l'atome Mössbauer (fig 3). Elle donne des informations sur la nature des différents niveaux électroniques de l'atome, sur la population des différentes orbitales, les phénomènes d'isomérisation, les structures des ligands, les intermédiaires de réaction à vie courte, les propriétés semi-conductrices et les structures de défauts des solides.

### **3. Interaction dipolaire magnétique : paramètre champ magnétique effectif**

Cette interaction est due à l'induction magnétique  $B$  créée au noyau par son environnement électronique [appelée induction magnétique hyperfine ( $B_{hf}$ )] à laquelle peut s'ajouter une induction magnétique extérieure ( $B_{app}$ ). L'induction totale est appelée induction magnétique effective. L'interaction du moment magnétique nucléaire  $\mu$  avec cette induction  $B$  est appelée interaction dipolaire magnétique.

Pour un état de spin  $I > 0$ , cette interaction lève totalement la dégénérescence des multiplets fondamental excité par effet Zeeman et  $(2I+1)$  sous niveaux apparaissent, donnant lieu à un certain nombre de transitions permises et donc à autant de raies sur le spectre Mössbauer, qui est symétrique. Les transitions permises entre sous niveaux de l'état fondamental et de l'état excité doivent satisfaire aux règles de sélection (fig 3c). Les intensités des raies Mössbauer, proportionnelles au carré des probabilités de transition, donnent une information sur l'orientation de l'induction magnétique au noyau.

L'induction magnétique hyperfine au noyau provient des spins non appariés de l'atome et dépend donc de l'état d'oxydation et de l'état de spin de l'atome. Elle est observée dans les spectres Mössbauer de systèmes magnétiques ordonnés, ou de systèmes paramagnétiques quand les temps de relaxation des spins électroniques sont suffisamment longs.

Les données obtenues à partir de cette interaction peuvent être utilisées pour étudier l'ordre magnétique et la structure de systèmes magnétiquement ordonnés ainsi que la nature du moment magnétique d'atomes particuliers. La possibilité d'appliquer une induction magnétique extérieure apporte un facteur additionnel d'investigation puisqu'elle permet de modifier cette interaction de façon contrôlée (induction résultante au noyau  $B_{\text{eff}} = B_{\text{hf}} + B_{\text{app}}$ ).

#### **4. Interactions hyperfines combinées**

Dans le cas général, les trois types d'interactions agissent simultanément sur le noyau. Le schéma des niveaux nucléaires et les intensités relatives des raies sont alors déterminés par la résolution de l'hamiltonien total.

Quand l'interaction quadripolaire est petite par rapport à l'interaction magnétique (cas fréquent pour les matériaux magnétiquement ordonnés rencontrés en métallurgie), les niveaux initialement équidistants du spectre magnétique sont décalés d'une quantité  $^+\epsilon$  ( le signe dépend de  $I_z$ ) aboutissant à un spectre asymétrique. Le sens de l'asymétrie peut fournir le signe de  $V_{zz}$ . La quantité  $\epsilon$  est appelée déplacement quadripolaire et son expression analytique est connue.

## **5. Phénomènes de relaxation**

La configuration électronique de l'entourage de l'atome résonnant a jusqu'à présent été supposé statique. Dans ce cas la fréquence de relaxation de cet environnement est très inférieure à la fréquence de précession du noyau entre ses états hyperfins (précession de Larmor). Quand cette condition n'est pas vérifiée, la forme des spectres Mössbauer est modifiée. Les études de spectres dits alors <<en relaxation>> [2 et 4] permettent d'accéder à la nature des phénomènes dynamiques (relaxation spin-spin, relaxation spin-réseau, superparamagnétisme, conversion de spin, transferts électroniques, fluctuations critiques...). En particulier, le superparamagnétisme apparaît quand la taille des grains magnétiques devient très petite (<50nm), conduisant à des particules monodomains magnétiques dont l'aimantation peut fluctuer entre les différentes directions de facile aimantation. L'étude Mössbauer permet d'accéder à la distribution de taille de grains [2].

## **6. Synthèse**

Les principales données obtenues par SM sont :

- les paramètres d'interactions hyperfines, qui permettent généralement de caractériser nature et proportion des phases présentes ainsi que les changements de phases éventuelles,
- le facteur de Lamb-Mössbauer  $f$  (proportionnel à l'intensité du spectre Mössbauer) qui, via le déplacement quadratique moyen, fournit des informations sur les propriétés dynamiques du réseau,
- en présence de relaxation, des renseignements relatifs à la nature des phénomènes dynamiques.

## Annexe III : Polarographie :

### 1 Description et définition

#### A. Description

La solution électrolysée doit contenir :

- un ou plusieurs composés électro-réductibles ou electro-oxydables dont la concentration est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-6}$   $\text{MI}^{-1}$ . Ces composés peuvent être sous forme ionique ou moléculaire,
- Un électrolyte indifférent, c'est-à-dire non electro-réactif à la micro-electrode et dont la concentration est environ 100 fois plus grande,

L'une des électrodes est une micro-électrode, généralement l'électrode à goutte de mercure. Elle est constituée par les gouttes de mercure délivrées par un tube capillaire de quelque 1/100 de mm de diamètre, alimenté sous une pression telle que la cadence des gouttes soit comprise entre 3 et 6 secondes. Comme on étudie des réductions, elle est polarisée à la cathode.

L'autre électrode, l'anode, doit être impolarisable. Cette condition est satisfaite avec une électrode en de référence, nous utiliserons un électrode de platine.

Nous déterminons la courbe intensité-potential  $I=f(V)$  en portant en abscisse la tension appliquée entre les électrodes et en ordonnée l'intensité du courant qui traverse la solution. Le domaine des différences de potentiel exploré est de 2 à 3 volts. Le schéma de principe du montage est représenté sur la figure 1.

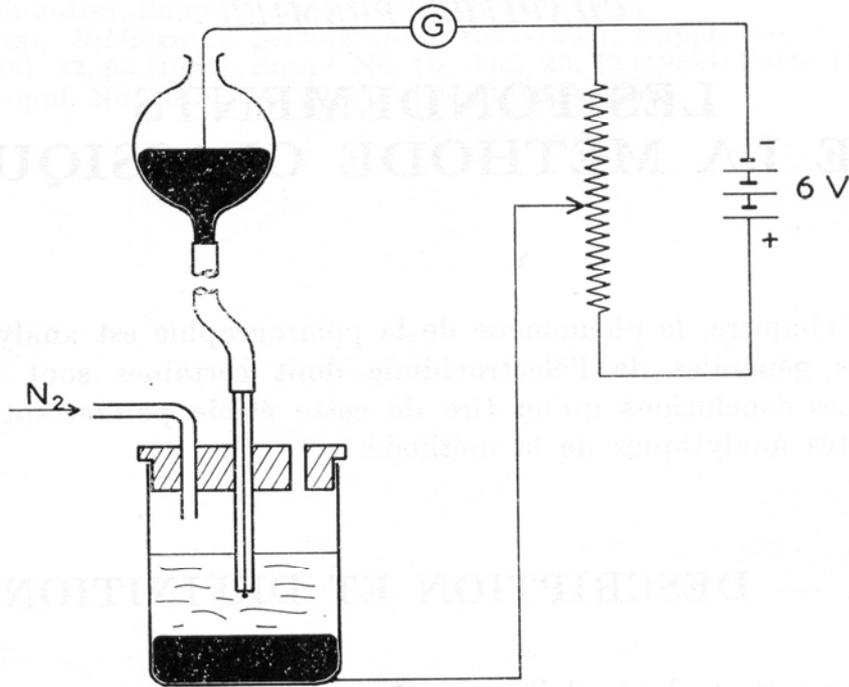


FIG. 1.

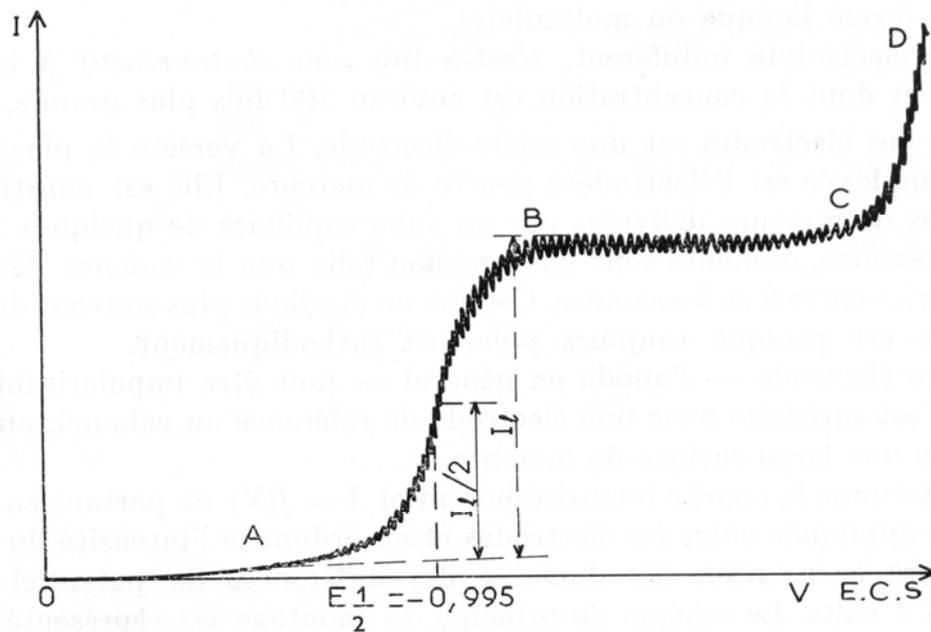


Figure 1 : Schémas de principe et polarogramme

C'est une condition essentielle de la méthode que la tension soit constante pendant la mesure de l'intensité. Si pour une question de technique expérimentale elle varie, ce doit

être assez lentement pour que le résultat ne soit pas affecté. La méthode doit être donc rangée parmi les méthodes à potentiel constant.

La courbe  $I=f(V)$  est appelée polarogramme. Elle permet de déterminer les grandeurs caractéristiques de la méthode.

### **B.Analyse quantitative**

L'application de la polarographie à l'analyse quantitative est fondée sur la formule qui relie l'intensité du courant de diffusion limite à la concentration du composé qui se réduit :

$$I_l = kC$$

Le courant mesuré est toujours un courant moyen. Le coefficient  $k$  est explicité par la formule d'Ilkovic mais comme il est difficile à déterminer numériquement, la concentration ne peut être directement connue à partir d'une mesure absolue d'intensité.

Pour déterminer la concentration inconnue  $C$  d'un composé dissous dans un certain milieu, nous devons comparer les intensités obtenues avec cette concentration et une composition  $C'$  connue du même composé dissout dans le même milieu. Les conditions expérimentales qui influent sur la valeur de  $k$  : caractéristique du capillaire, température- par l'intermédiaire du coefficient de diffusion –doivent être identique. Les intensités sont alors simplement proportionnelles aux concentrations et nous pouvons déterminer  $C$  à partir de la relation :

$$\frac{C}{C'} = \frac{I_l}{I_l'}$$

Nous savons que cette formule est valide même si  $C$  et  $C'$  sont très différents à condition que  $I$  et  $I'$  soient corrigés du courant condensateur. Pour cette dernière raison, il est plus sûr de comparer des concentrations assez rapprochées.

Sensibilité et précision :

Le domaine d'application que nous pouvons étudier va de  $10^{-2}$  M/l à  $10^{-6}$  M/l. Avec une concentration supérieure à  $10^{-2}$  M/l, l'intensité a une valeur trop élevée pour que l'on puisse négliger le transport par convection provoqué par effet Joule. On n'obtient pas de courant de limite stable. La valeur de  $10^{-6}$  M/l constitue une limite inférieure et il est difficile de descendre au-dessous de  $10^{-5}$  M/l.

Une imprécision dans la mesure de  $I_l$  semble introduite du fait que les paliers qui encadrent la vague ne sont pas exactement parallèles. Pour contourner ce problème, nous prenons la dérivée du polarogramme. L'intensité se lit directement sur le graphique.

Si le polarogramme ne présente pas d'anomalies, la précision est en réalité limitée par celle avec laquelle sont faites les solutions et nous pouvons la définir d'une manière générale à 0,005V près.

### **C.Application : étain**

Les deux états d'oxydation  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  sont utilisables pour la détermination polarographique de l'étain. Cependant, il ne faut pas oublier que les sels stanneux sont fortement oxydables à l'air.

## **Gestion des chlorures de métaux lourds volatils: Stabilisation du phosphate d'étain dans un vitrifiat silicaté**

Soumis à une haute température (supérieur à 1200°C), les déchets, sous réserve d'avoir une composition adaptée, sont fondus et présentent au refroidissement une structure vitreuse homogène. Malheureusement, les déchets riches en métaux lourds volatils (notamment sous forme chlorure) ne peuvent pas être traités directement par vitrification. Grâce à un modèle à base d'étain, nous avons exploré une autre méthode de stabilisation par les phosphates de ces chlorures de métaux lourds. Deux systèmes ont été étudiés : le système  $\text{SnO-SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  qui représente la vitrification du phosphate d'étain issu de la conversion en phosphate, et le système  $\text{Na}_2\text{O-SnO-SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  pour lequel  $\text{Na}_2\text{O}$  représente les alcalins qui constituent une part majeure de la composition des cendres volantes secondaires. Enfin une partie de ce mémoire est consacrée à la stabilisation des produits de conversion (phosphate d'étain) par réinsertion dans un procédé de vitrification en verre silicaté.

## **Management of volatile heavy metal chlorides: Stabilization of tin phosphate in a silicated vitrifiat**

Subjected to a high temperature (superior with 1200°C), waste, subject having an adapted composition, is molten and has at cooling a homogeneous vitreous structure. Unfortunately, waste rich in volatile heavy metals (in particular in form chloride) cannot be treated directly by vitrification. Thanks to a model based on tin, we explored another method of stabilization by phosphates of these heavy metal chlorides. Two systems were studied: the  $\text{SnO-SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  system which represent the vitrification of tin phosphate resulting from conversion into phosphate, and the system  $\text{Na}_2\text{O-SnO-SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  for which  $\text{Na}_2\text{O}$  represents the alkaline ones which constitutes a major share of the composition of the secondary fly-ashes. Finally part of this memory is devoted to stabilization of the products of conversion (tin phosphate) per reintegration in a process of vitrification into silicated glass.