



Université de Ghardaïa

N° d'ordre :
N° de série :

Faculté des Sciences et Technologies
Département de Génie des procédés

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : *Sciences et Technologies*

Filière : *Génie des procédés*

Spécialité : *Génie chimique*

Par :

M^{elle} : Asma BOUHADDA

M^{elle} : Asma LAIOURETTE

Thème

Etude comparative d'élimination de quelques polluants entre deux matériaux microporeux magadiite et zéolithe

Soutenu publiquement le : 17/10/2016

Devant le jury :

M. Mohamed ARIF	Maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Président
M. Mohamed Salah AGOUN	Maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Examineur
M^{me} :Kheira BOUAMEUR	Maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Examineur
M^{me}: Kerroumia MOULAI	Maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Encadreur

Année universitaire 2019/2020

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail réalisé grâce à l'aide d'ALLAH tout puissant.

À ceux qui m'ont élevé quand j'étais jeune et j'avais une balise pour éclairer mon esprit avec des conseils et des conseils dans la vieillesse, à toi mon cher père.

À ceux qui m'ont inclus avec gentillesse, m'ont aidé et motivé à avancer, à toi est ma chère mère.

Ma chère sœur Noor El-Imene et mes chers frères AbdelRahman et AbdelJalil

À tous ceux qui m'apprennent une lettre et me prennent la main pour acquérir des connaissances et des connaissances à tous, je dédie les fruits de mes efforts et les résultats de mes humbles recherches.

Et à tous mes amis que j'aime.

Asma Bouhadđa

DEDICACES

A la personne qui a sacrifié sa vie pour moi, et qui a relevé le défi d'assurer mes études, à l'homme qui a éclairé le chemin de ma réussite, à toi mon cher père.

A La prunelle de mes yeux celle qui m'a toujours soutenue pour qu'elle me voit au sommet, à toi ma chère mère.

Au Bonheur de ma vie, ma sœur fatma et mes frères Mohamed et Rabeih

A toutes mes amies : Asma, djemaa, nadjat, Mayssoune , Maroua et Messaouda

A mes enseignants de science et technologie

Asma laiourette

REMERCIEMENT

Tout d'abord, nous remercions Dieu Tout-Puissant de nous avoir accordé la santé, le courage et la volonté d'étudier et de nous permettre de faire ce travail humble.

Nos sincères remerciements et notre gratitude à notre superviseur de la mémoire M^{me} K. Moulai, Assistant Masters, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Ghardaïa, pour l'aide, les conseils nécessaires et les encouragements constants qu'elle nous a fournis. Fourni tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous remercions les professeurs qui nous ont honorés en acceptant le verdict sur nos actions.

Nous tenons à remercier les enseignants en génie des procédés spécialisés génie chimique d'université de Ghardaïa.

En fin de compte, nous remercierons tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

المخلص:

يشكل تأثير المياه المستعملة على البيئة مشاكل خطيرة، تأتي هذه الملوثات من أنواع مختلفة من التلوث مثل تسرب مواد خطرة في الهواء أو التربة أو البحيرات والأنهار المجاورة وتأثيرها الكبير على البيئة. في الوقت الحالي لدينا تحت تصرفنا تطبيقات تقنيات لإزالة هذه الملوثات. العملية المعتمدة هي الامتزاز، يقدم هذا تحليل مقارنة بين مادتين صغيرتين المسام المجاديت ، الزيوليت. يعتمد على طرق تركيبية وبعض التحليلات الفيزيائية والكيميائية.

نظرًا لظروف كوفيد-19 فإننا نستخدم نتائج أطروحتين تم إجراؤهما في عام 2017. يمكن استخدام المواد الصغيرة التي يسهل اختراقها من خلال عمليات التنشيط في إزالة التلوث الكيميائي لمياه الصرف الصحي. هذه المواد يمكن أن تحتفظ بالمعادن الثقيلة من المياه الملوثة.

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف الصحي، الامتزاز، المعادن الثقيلة، الماغاديت ، الزيوليت.

Résumé :

L'impact des eaux usées sur l'environnement impose actuellement des sérieux problèmes. Ces polluants provenant des pollutions diverses, telle que l'infiltration dans l'air, dans le sol ou dans les lacs et les rivières avoisinants de substances dangereuses et leurs impact considérable sur l'environnement.

Actuellement il y a, à notre disposition, d'appliquer des techniques d'élimination de ces polluants. Le procédé adopté est l'adsorption. Ce travail présente une analyse comparative entre deux matériaux microporeux Magadiite, zéolithes. On se basant sur les méthodes de synthèse et quelques analyses physiques et chimiques.

En raison des conditions du covid-19 ont utilisons les résultats de deux mémoires réalisés en 2017.

Les matériaux microporeux par les processus d'activation peut être utilisées dans les dépollutions chimiques des eaux usée. Ces derniers peuvent retenir les métaux lourds des eaux pollués.

Mots clés : Les eaux usées, adsorption, les métaux lourds, magadiite, zéolithe.

Abstract:

The impact of waste water brings the environment serious problems. These pollutants occasion different kinds of contamination: like hazmat seepage in the air, in the ground or in nearby rivers and lakes in addition to its weighty impact on the environment. We presently have at our disposal the techniques for eradicating these pollutants using the process of adsorption. This research presents a comparison between two microporous substances: Magadiite and zeolites.

We used synthetic methods along with some physical and chemical analyses. Considering the covid 19 conditions, we are making use of a 2017 research findings.

The microporous substances that are easily infiltrated are workable for the chemical purification of sewage. The latter can retain heavy metal from waste water.

Keywords: Waste water (sewage), Adsorption, Heavy metals, Magadiite, zeolite

Sommaire

Table des matières

Liste des figures.....	I
Liste des photos.....	II
Liste des tableaux.....	III
Liste des abréviations.....	IV
Introduction général	01

Chapitre 1 : Les matériaux microporeux

1.1. Introduction	03
1.2. Les phyllosilicates.....	03
1.3. Structure des phyllosilicates.....	04
1.3.1. La couche octaédrique.....	04
1.3.2. La couche tétraédrique	05
1.3.3. Liaison entre les couches tétraédriques et octaédriques	05
1.3.4. Les différentes familles de phyllosilicates	06
1.3.4.1.1. Les phyllosilicates simples	06
1.4. Structure et composition des polysilicates lamellaires	09
1.4.1. Classification des polysilicates lamellaires	09
1.4.1.1. Classification des polysilicates lamellaires dans le système de liebau.....	09
1.4.1.2. Classification des polysilicates lamellaires selon le type de feuillelet	10
1.5. La thermodynamique des phyllosilicates : diversité des conceptions actuelles	11

1.6.	Les propriétés des phyllosilicates.....	12
1.6.1.	Gonflement de l'espace inter foliaire	12
1.6.2.	Échange ionique et propriétés colloïdales	13
1.7.	Magadiite.....	13
1.7.1.	Généralité	13
1.7.2.	Voies de synthèses	14
1.7.3.	Morphologie	14
1.8.	Modèles structuraux de la magadiite	14
1.8.1.	Le modèle de schwieger et al. (1985)	15
1.8.2.	Le modèle de pinnavaia et al. (1986).....	15
1.8.3.	Le modèle de Garcès (1988).....	16
1.8.4.	Le modèle d'almond (1997)	16
1.9.	Application des phyllosilicates lamellaires	16
1.9.1.	Catalyse	17
1.9.2.	Echange ionique	17
1.9.3.	Adsorption	17
1.9.3.1.	Les différents types d'absorbants	17
1.10.	Les zéolithes	18
1.10.1.	Généralité	19
1.10.2.	Zéolithe et structure	20
1.10.3.	Propriété et application	21
1.10.3.1.	Echange ionique.....	21
1.10.3.2.	La séparation et l'adsorption	21
1.10.3.3.	La catalyse hétérogène	22
1.10.4.	Principaux facteurs influent sur la synthèse de zéolithe	22
1.10.4.1.	La composition du milieu de synthèse	22

1.10.4.2. L'agent minéralisateur.....	23
1.10.4.3. La température et la durée de synthèse	23
1.10.4.4. Murissement du gel	24
Conclusion.....	25

Chapitre 2 : Eau et environnement

2.1. Introduction.....	26
2.2. La pollution.....	26
2.2.1. Types de pollution	27
2.3. Les métaux lourds	27
2.3.1. Sources de rejet de métaux.....	28
2.3.2. Impact des métaux sur l'environnement	28
2.3.3. Impact des métaux sur la santé	29
2.3.4. Toxicité	31
2.3.5. Les sources des métaux	31
2.3.6. Pollution par les métaux lourds	33
2.3.7. Normes réglementation	33
2.3.8. Caractéristiques générales des métaux toxique	35
2.4. Adsorption	35
2.4.1. Définition L'adsorption.....	35
2.4.1.1. Adsorption physique.....	36
2.4.1.2. Adsorption chimique.....	36

Conclusion.....	38
-----------------	----

Chapitre 3 : Matériels et méthodes

3.1. Introduction	39
3.2. Protocole de synthèse de magadiite	39
3.2.1. Réactifs employés et leurs sources.....	42
3.3. Protocole de synthèse des zéolithes de type X et Y.....	42
3.3.1. Protocole de synthèse des zéolithes de type Y	43
3.3.2. Protocole de synthèse des zéolithes de type X	43
3.3.3. Réactifs employés	45
3.4. Protocoles d'élimination des polluants par les matériaux microporeux	46
3.5. Protocoles d'analyses physico-chimiques utilisées	47
3.5.1. Détermination du fer (Fe^{2+})	47
3.5.2. Détermination des nitrites NO_2^-	47
3.5.3. Détermination des nitrates NO_3^-	47
3.5.4. Détermination d'ammonium NH_4^+	47
3.5.5. Détermination des phosphates PO_4^{3-}	48
3.5.6. Détermination de l'acidité (potentiel hydrogène pH)	48
3.5.7. Détermination De conductivité électrique.....	48
3.5.8. Détermination de salinité totale	49

3.5.9. Détermination des métaux lourds (Cd, Pb)	49
Conclusion	50

Chapitre 4 : Etude Comparative

4.1. Introduction	51
4.2. Les analyses physico-chimiques de rejet	52
4.2.1. Les analyses physico-chimiques de rejet de magadiite	52
4.2.2. Les analyses physico-chimiques de rejet de zéolithe	53
4.3. La comparaison faite par le % d'élimination	54
4.3.1. Élimination des minéraux	54
4.3.1.1. Élimination du Fer (Fe^{2+})	54
4.3.1.2. Élimination du nitrite (NO_2^-)	54
4.3.1.3. Élimination du nitrate (NO_3^-)	55
4.3.1.4. Élimination d'ammonium (NH_4^+)	56
4.3.1.5. Élimination du ortho-phosphate (PO_4^{3-})	56
4.3.1.6. Élimination de la salinité totale	57
4.3.1.7. Élimination du plomb (Pb)	58
4.3.1.8. Élimination du cadmium (Cd)	58

4.4. Comparaison des résultats entre magadiite et zéolite.....	59
Conclusion.....	60
Conclusion générale.....	61
Référence.....	62
Annexe	69

Liste des figures

N°	Titre du figure	page
1.1	Structure générale des phyllosilicates.	04
1.2	Couche octaédrique.	04
1.3	Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique.	05
1.4	Représentation des tétraèdres et des octaèdres.	06
1.5	Feuillet de type T.O. ou 1 : 1	08
1.6	Feuillet de type T.O.T. ou 2 :1	08
1.7	Feuillet de type T.O.T. ou 2 :1 :1	09
1.8	Modèle de Schweiger	15
1.9	Modèle de Pinnavaia	15
1.10	Modèle de Garcès	16
1.11	Modèle d'Almond	16
1.12	Zéolithe naturelle.	19
1.13	Exemple de structure zéolithique : la topologie LTA.	20
1.14	Tétraèdre TO4.	21
1.15	Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A (LTA).	24
2.1	Origines des métaux traces dans le sol.	33
3.1	Protocole de synthèse de la magadiite sodée utilisée.	40
3.2	Etapas de synthèse hydrothermale.	41
3.3	Schéma de protocole de synthèse de la zéolithe X et Y	44
3.4	Protocole d'élimination des polluants par le matériau microporeux.	46
4.1	Les pourcentages d'élimination du fer des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.	54
4.2	Les pourcentages d'élimination du nitrite des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.	55
4.3	Les pourcentages d'élimination du nitrate des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.	55

4.4	Les pourcentages d'élimination d'ammonium des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.	56
4.5	Les pourcentages d'élimination d'ortho phosphate des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.	57
4.6	Les pourcentages d'élimination de salinité totale des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.	57
4.7	Les pourcentages d'élimination du plomb des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.	58
4.8	Les pourcentages d'élimination de cadmium des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.	59

Liste des photos

N°	Titre de photo	Page
1	Filtration de magadiite par pompe à vide	69
2	la masse de magadiite après le synthèse	69
3.1	Réacteur de 40 Cc et de sa chemise en téflon.	39

Liste des tableaux

N°	Titre de tableau	page
1.1	Principaux groupes de phyllosilicates	07
1.2	Classification des structures cristallines des polysilicates lamellaires dans le système de Liebau	10
1.3	Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet	11
2.1	Valeurs limitées des paramètres de rejet d'effluents dans un milieu récepteur	34
2.2	Propriété des magadiite et zéolithe	37
3.1	Les sources de réactif menant à la synthèse de magadiite	42
3.2	Principaux réactifs utilisés lors de la synthèse de la zéolithe X et Y	45
4.1	Résultats des analyses physico-chimiques de rejet avant et après traitement par magadiite	52
4.2	Résultats des analyses physico-chimiques de rejet avant et après traitement par zeolithes X et Y	53
4.3	Comparaison entre magadiite et zéolithe	59

Liste des abréviations

OC	La couche octaédrique
Ks	Constante de solubilité
Ph	Potentiel hydrogène
C°	Degré Celsius
TO4	Tétraèdres
A°	Angström
FCC	Catalyseur de craquage en lit fluidisé
HF	Fluorhydrique
SOD	Sodalité
HAP	Hydrocarbure aromatique polycycliques
PCB	Les polychlorobiphényles
EPA	Agence de protection de l'environnement
ADN	Acide nucléique
PPM	Partie par million
LUDOX	Source de silice
AS40	40 % Silice et 60 % eau
THQ	Un rapport entre la concentration mesurée et la dose de référence orale

Introduction générale

Introduction

Les rejets industriels figurent parmi les sources les plus polluantes pour l'environnement et l'eau, car ils sont devenus une préoccupation majeure parce qu'ils contiennent des produits toxiques difficiles à éliminer. Parmi ces produits, on trouve des déchets industriels liquides qui contiennent des colorants se dissolvant dans l'eau parfois difficiles à traiter car la majorité d'entre eux ont une origine artificielle formant une structure moléculaire.

Les complications et les polluants résultant de l'utilisation excessive d'engrais, de plantes, de produits pharmaceutiques et agricoles sont des causes de pollution de l'environnement, et afin d'éliminer ces déchets et polluants, l'eau doit être traitée avant d'être rejetée dans l'environnement.

Pour ce faire, de nombreux chercheurs ont découvert de nouvelles substances inoffensives et capables d'extraire les métaux lourds dans l'eau, parmi lesquels la magadiite et la zéolithe.

La magadiite est un matériau microporeux composée de phyllosilicates, qui sont des feuilles tétraédriques bidimensionnelles, ce matériau aux dispositions structurales très spécifiques et capable d'extraire les métaux lourds et les polluants.

Nos travaux dépendent de la synthèse de la magadiite au niveau du laboratoire de l'Université de Ghardaïa dans le traitement des eaux polluées et de l'environnement.

La zéolithe, elle est l'un des éléments minéraux inorganiques tétraédriques les plus importants du type X et Y, Les deux sont des formes synthétiques de composition égale. Les zéolites diffèrent dans leur composition chimique, car la zéolite de type Y a un rapport molaire Si / Al plus élevé que celui de la zéolite X.

On n'a pas pu réaliser la synthèse de zéolithe au niveau de notre laboratoire en raison des conditions du covid-19.

Le titre de notre mémoire est « Etude comparative entre deux matériaux microporeux Magadiite et zéolithe »

Introduction générale

Notre mémoire est divisée en deux parties : une partie théorique (chapitre 1 et 2) et une partie comparative (chapitre 3 et 4).

Le premier chapitre présente des généralités aux matériaux microporeux en expliquant les structures, les types et les propriétés des phyllosilicates et des matériaux microporeux tels que la magadiite et la zéolite, leurs histoires, leurs propriétés et les domaines d'utilisation.

Le deuxième chapitre, nous avons présenté la pollution et ses effets sur l'eau et l'environnement, ainsi que la pollution par les métaux lourds, leurs sources et leur impact sur l'environnement et la santé humaine.

Dans le troisième chapitre, nous avons traité les protocoles de synthèse de magadiite, zéolithe X et zéolithe Y. sont oublier les protocoles d'activation dans le but d'améliorer la surface spécifique.

En raison des conditions du covid-19 le dernier chapitre sera consacré une étude comparative entre deux matériaux microporeux ont utilisons les résultats de deux mémoires. La première « Application d'un matériau microporeux (Magadiite) dans le traitement d'un rejet d'hôpital » ; La deuxième « Synthèse et utilisation de zéolithes X et Y dans l'élimination de quelques polluants minéraux d'un rejet hospitalier ». Les deux mémoires ont été réalisés en 2017.

Matériaux microporeux

1.1. Introduction

De nos jours, les utilisations des minéraux argileux deviennent de plus en plus croissantes au vue de nombreux résultats issus des récentes recherches. En fonction de leur minéralogie, de leurs propriétés physico-chimiques et même de la nature des minéraux non-argileux (impuretés) qui leur sont associées, les minéraux argileux sont utilisés seuls ou en additifs dans de nombreuses applications industrielles [1, 2].

Les polysilicates lamellaires forment une famille composée de la magadiite, kenyaite, makatite, kanemite, silidrite et l'ilirite. Ces composés purement siliceux sont rarement trouvés dans la nature à cause de la nécessité de certaines conditions alcalines exceptionnelles. Depuis la première découverte par Eugster en 1967 dans le lac Magadi au Kenya, d'où les noms de magadiite et de kenyaite [3], les chercheurs se sont intéressés à ces matériaux essentiellement à cause de leur propriétés d'intercalation et de greffage [4].

Les zéolithes sont des matériaux microporeux cristallisés en générale de type aluminosilicates qui présentent des propriétés physico-chimiques particulières qui leur permettent de trouver des applications, dans des secteurs d'activité très variés (échange ionique, séparation, adsorption, catalyse), dues à leur porosité contrôlée et à la présence de cations de compensation échangeables ainsi qu'à leurs résistance hydrothermique élevée [5,6].

1.2. Les phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des feuilles tétraédriques bidimensionnelles avec des tétraèdres liés en partageant trois coins de chacun, et avec le quatrième coin pointant dans n'importe quelle direction. Les feuilles tétraédriques sont liées dans la structure unitaire aux feuilles octaédriques, ou à des groupes de cations coordonnés, ou à des cations individuels. Le présent la définition est basée sur la nature des parties silicatées de la structure, et ne comprend pas les exigences précédentes d'une liaison inter couche plus faible ou de certaines propriétés physiques résultantes. Ainsi, il ne nécessite pas de catégorie de « silicates pseudo-couches » pour les minéraux, comme la palygorskite et la sépiolite (sont des minéraux de silicates ils appartiennent au groupe des phyllosilicates hydratés fibreux), qui ne possèdent pas de clivages basaux marqués [7].

1.3. Structure des phyllosilicates

Les cristallites des phyllosilicates sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles. Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette [8].

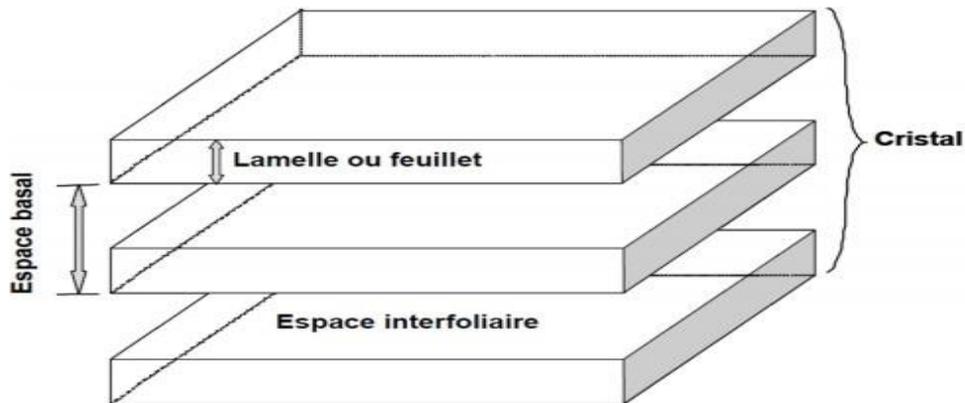


Figure 1.1 : Structure générale des phyllosilicates [9]

1.3.1. La couche octaédrique

La couche octaédrique (notée Oc) est parallèle à la couche tétraédrique et elle est formée par un arrangement d'octaèdres qui forment une couche plane. L'aluminium, est l'élément le plus courant en position octaédrique. Cette couche est reliée par les atomes d'oxygène, O^{2-} et d'hydroxyles, OH^- , mis en commun. Elle est constituée de 2 plans anioniques d' OH^- ou O^{2-} et un plan cationique central d' Al^{3+} ou Mg^{3+} (Figure 1.2). Les octaèdres et les tétraèdres sont en liaison forte grâce aux oxygènes apicaux [8].

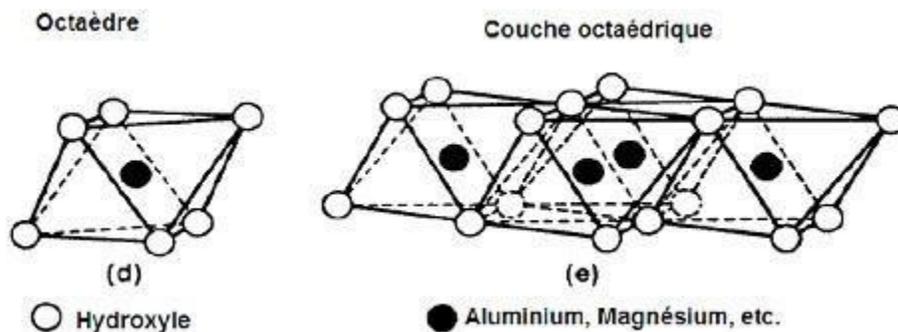


Figure 1.2 : Couche octaédrique [8]

1.3.2. La couche tétraédrique

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles. Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition 4 Si(OH) . C'est les différentes combinaisons entre les deux unités (la feuille octaédrique d'alumine et feuille tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base qui forment la gamme des minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes[9].

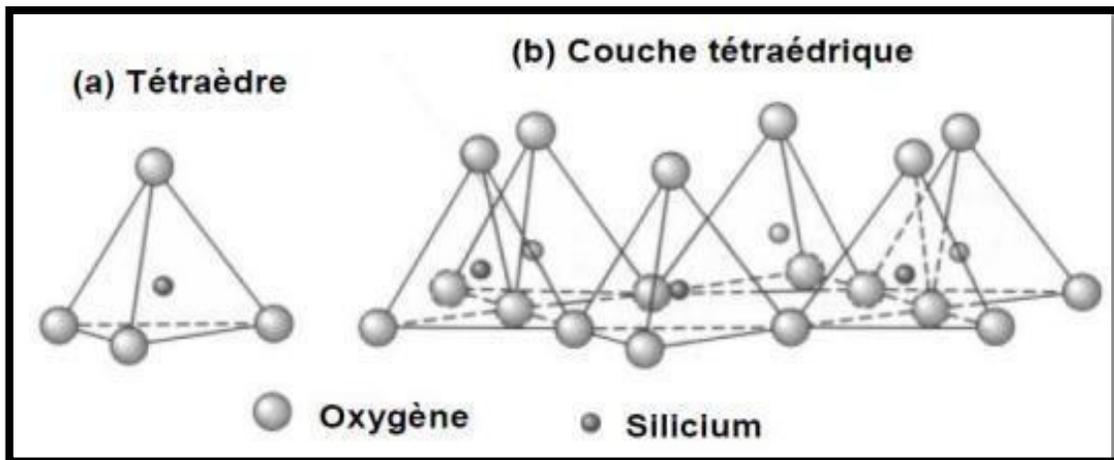


Figure 1.3 : Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique [10]

1.3.3. Liaison entre les couches tétraédriques et octaédriques

La liaison entre couches octaédrique et tétraédrique pour former les feuilletts se fait par le partage des oxygènes apicaux des tétraèdres qui remplacent autant d'hydroxyles formant les sommets des octaèdres. Les dimensions des couches tétraédriques et octaédriques ne sont pas tout-à-fait identiques ce qui induit des déformations des deux couches lors de leur liaison (Figure 1.4) [11].

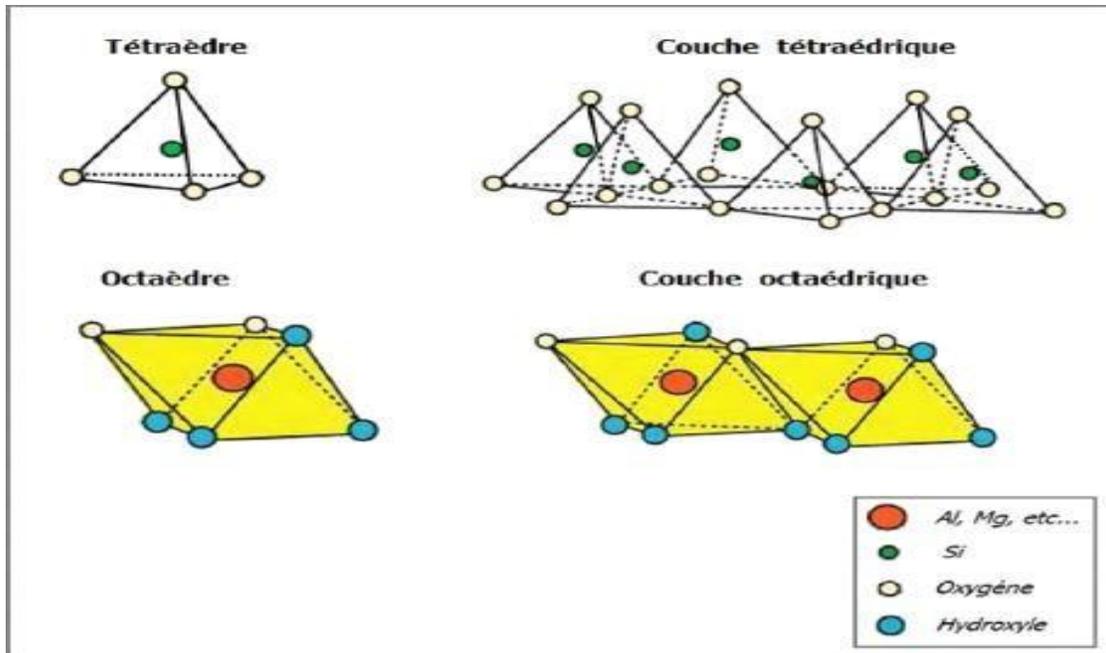


Figure 1.4 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres [12]

1.3.4. Les différentes familles de phyllosilicates

Les familles de phyllosilicates sont distinguées par le nombre de couches mises en commun dans le feuillet élémentaire et par la façon dont ces feuillets s'empilent. L'empilement peut concerner des feuillets identiques (espèces simples) ou différents (espèces inter stratifiées). La chimie des feuillets, le taux de substitution, l'occupation octaédrique et la nature des cations interfoliaires, et sont également pris en compte pour différencier les phyllosilicates [11].

1.3.4.1. Les phyllosilicates simples

Ils correspondent à l'empilement de feuillets tous identiques au sein d'une particule (Tableau 1.1). Les feuillets de type 1 :1 correspondent à la liaison entre une couche octaédrique et une couche tétraédrique. Les feuillets de type 2 :1 sont composés d'une couche octaédrique centrale liée à deux couches tétraédriques. La composition chimique du feuillet élémentaire est donnée sous la forme d'une formule unité. La composition chimique du minéral formé par un empilement de feuillets déterminant une symétrie globale est donnée par la formule structurale [11].

Tableau 1.1: principaux groupes de phyllosilicates [11]

Type de feuillets	Groupe	Sous-groupe	Espèces
1/1	Kaolinite/ Serpentinite	Kaolinite	Kaolinite, Dickite, Nacrite, Halloysite
		Serpentinite	Chrysotile, Lizardite
2/1	Pyrophyllite/ Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite
		Talc	Talc
	Mica	Mica dioctaédrique	Muscovite, paragonite, Illite
		Mica trioctaédrique	Phlogopite, Biotite
	Smectites	Smectite dioctaédrique	Beidellite, Montmorillonite
		Smectite trioctaédrique	Saponite, Hectorite
2/1/1	Chlorites	Chlorite dioctaédrique	Donbassite Chlinochlore (Mg)
		Chlorite trioctaédrique	Chamosite (Fe) Sudoite

A-Phyllosilicate de type T.O. ou 1 :1

Chaque feuillet des minéraux TO ou 1 :1 est constitué de deux couches respectivement tétraédrique et octaédrique. L'épaisseur de l'espace basal est comprise entre 7 et 7,4 Å. La kaolinite $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ dioctaédrique et la chrysotile $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Mg}_3(\text{OH})_4$ trioctaédrique (Figure 1.5). Sont des exemples de structure TO [12].

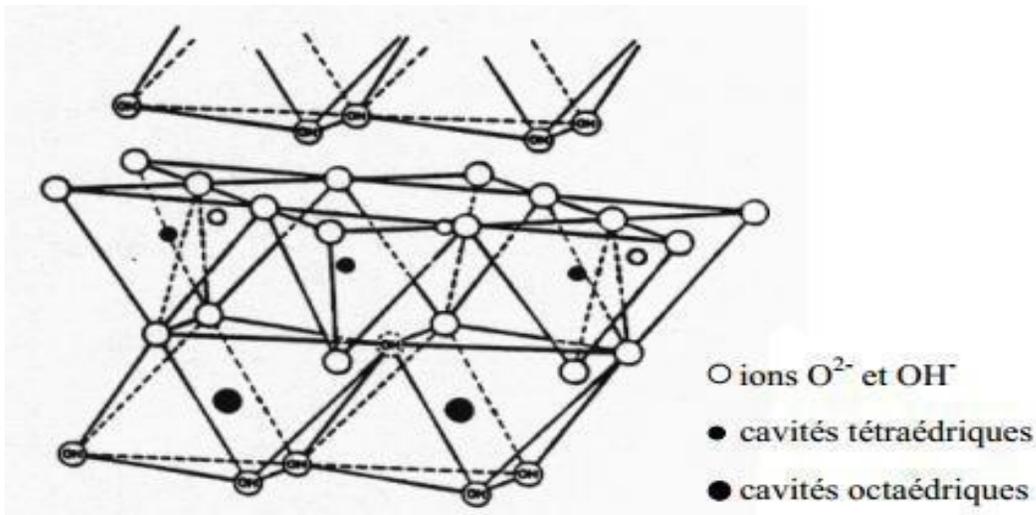


Figure 1.5 : Feuillet de type T.O. ou 1 : 1 [13]

B-Phyllosilicate de type T.O.T. ou 2 : 1

Les minéraux TOT ou 2 : 1 se caractérisent par la présence de deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique. L'épaisseur de l'espace basal est comprise entre 10 et 16 Å. Les smectites (ex : montmorillonite dioctaédrique et saponite trioctaédrique) et les micas sont des minéraux TOT couramment utilisés notamment dans les abrasifs [12].

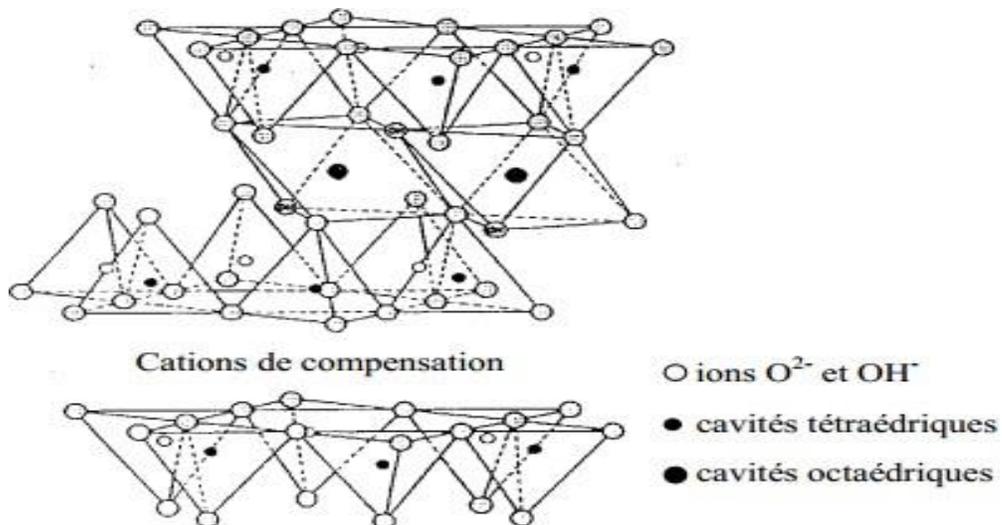


Figure 1.6 : Feuillet de type T.O.T. ou 2 : 1 [13]

C-Phyllosilicates de type TOTO ou 2 : 1 : 1

Une couche octaédrique est associée aux couches caractérisant un motif TOT. Les minéraux ainsi formés sont dits TOTO ou 2 : 1 : 1. L'épaisseur de l'espace basal est d'environ 14 Å [14].

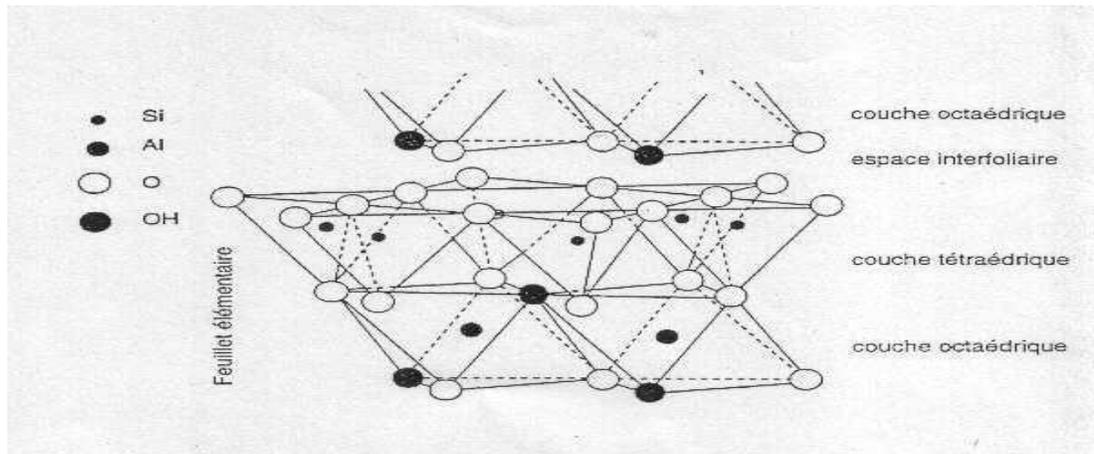


Figure 1.7 : Feuillet de type T.O.T.O ou 2 : 1 : 1 [13]

1.4. Structure et composition des polysilicates lamellaires

1.4.1. Classification des polysilicates lamellaires

1.4.1.1. Classification des polysilicates lamellaires dans le système de Liebau

Liebau a donné la structure et la classification des silicates en feuillets par rapport aux autres matériaux siliciques et alumino-siliciques. Une telle classification est donnée dans le tableau 1.2. Les silicates en feuillets appartiennent au groupe des phyllosilicates (dimensionnalité = 2) et diffèrent entre eux par la structure du complexe anionique (l'unité qui se répète dans l'espace pour former le cristal ou périodicité) et par le nombre d'atomes d'oxygène pontants [15].

Tableau 1.2 : Classification des structures cristallines des polysilicates lamellaires dans le système de Liebau [16].

Dimension de la structure	Structure de silicates	Rapport O/Si	Complexe anionique
Bidimensionnelle	Kanemite	2.5	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{-4}$
	Octosilicate	2.25	$[\text{Si}_8\text{O}_{18}]^{-4}$
	Magadiite	2.17	$[\text{Si}_{12}\text{O}_{26}]^{-4}$
	Kenyaite	2.1	$[\text{Si}_{20}\text{O}_{42}]^{-4}$

1.4.1.2. Classification des polysilicates lamellaires selon le type de feuillet

Les silicates lamellaires sont classés en deux catégories, les silicates simples et les silicates à couches multiples dont l'épaisseur du feuillet silicate est différente [17].

La classification est donnée dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet [17]

Type de silicate en feuillet	Nom	Composition
Simple	Kanemite	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$
	Makatite	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}, 4\text{H}_2\text{O}$
	Salinait	$\text{NaLiSi}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$
	KHSi_2O_5	KHSi_2O_5
	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
	$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
	$\text{K}_{1.33}\text{Na}_{0.67}\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{K}_{1.33}\text{Na}_{0.67}\text{Si}_2\text{O}_5$
	CsHSi_3O_7	CsHSi_3O_7
Multiple	Octosilicate	$\text{Na}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{68}, 36\text{H}_2\text{O}$
	Magadiite	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}, 11\text{H}_2\text{O}$
	Kenyaite	$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}, 10\text{H}_2\text{O}$
	HLS	$(\text{NMe}_4)_2\text{Na}_2[\text{Si}_{10}\text{O}_{20}(\text{OH})_4], 5.53\text{H}_2\text{O}$
	AMH-3	$\text{Na}_8\text{Sr}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{76}, 16\text{H}_2\text{O}$

La magadiite est constituée donc de feuillets silicate à couches multiples qui sont formés par l'agencement dans l'espace de cycles à 5 et à 6 tétraèdres.

1.5. La thermodynamique des phyllosilicates : diversité des conceptions actuelles

Il existe un grand nombre de modèles thermodynamiques disponibles pour les phyllosilicates. Ces modèles sont tous contraints par des expériences de solubilité. En effet il n'existe pas d'expériences d'encadrement de l'équilibre pour les phyllosilicates. Les expériences de dissolution permettent d'atteindre les constantes de solubilité (K_s) des phyllosilicates donc leur énergie libre de formation.

Il existe des problèmes techniques liés à ces expériences : d'une part ces expériences se font dans des solutions salées ; d'autre part il peut y avoir des phases métastables non détectables qui tamponnent la composition de la solution. Ainsi Essene et Peacor (1995) soulignent que ces méthodes pour calculer l'enthalpie libre de formation fournissent, pour la plupart des minéraux argileux, un résultat avec une incertitude qui est souvent de l'ordre de grandeur de l'enthalpie libre de réaction. Ces auteurs révèlent même que la plupart des études expérimentales portant sur la stabilité des minéraux argileux ont été conduites de manière telle que l'équilibre thermodynamique ne peut avoir été atteint. Hormis ces problèmes techniques, une propriété particulière des argiles est leur très grande variabilité chimique. Pour avoir des données thermodynamiques pour chaque phyllosilicate, il faudrait faire autant de mesures de solubilité qu'il existe de compositions chimiques différentes dans la nature, ce qui n'est bien sûr pas réalisable. Il existe donc aussi des problèmes d'application au domaine naturel des données thermodynamiques ainsi obtenues. C'est pour ces raisons que nous développons ici une représentation des phyllosilicates en termes de solution solide entre des pôles prédéfinis. Ainsi chaque composition chimique d'un phyllosilicate est écrite comme la combinaison linéaire de plusieurs pôles purs. Un modèle thermodynamique peut être mis en place en se servant des propriétés thermodynamiques connues des pôles purs et en écrivant que les propriétés de tout phyllosilicate s'expriment en faisant varier les activités de ces pôles purs. Ce choix de méthode pose toutefois différents problèmes comme la connaissance de l'état d'hydratation des argiles qui peut changer considérablement les conditions d'équilibre ; ou comme la définition précise de la solution solide utilisée : les pôles purs choisis, les substitutions impliquées ; ou encore comme le modèle de solution solide entre les deux pôles. Mais c'est surtout l'absence de consensus sur la nature même des argiles qui pose le plus de problèmes [18].

1.6. Les propriétés des phyllosilicates

Le choix de détailler les propriétés de gonflement et d'échange ionique des minéraux argileux a été motivé par leur rôle primordial sur la physico-chimie du sol. De plus, elles constituent deux caractéristiques essentielles dans l'identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X [19].

1.6.1. Gonflement de l'espace interfoliaire

Les minéraux argileux neutres (i.e. kaolinite, serpentine, pyrophyllite, talc) ou de charge interfoliaire élevée (supérieure à 0,8 pour Si_4O_{10} , illite, glauconite) pour les minéraux de type 2/1 ainsi

que les minéraux de type 2/1/1 ne possèdent pas de capacité d'expansion de l'espace inter foliaire. Par contre, pour les minéraux argileux 2/1 ayant une charge inter foliaire inférieure à 0,8 pour Si_4O_{10} (i.e. vermiculites et smectites), le cation inter foliaire peut être plus ou moins hydraté et des molécules polaires comme l'éthylène glycol ou le glycérol peuvent être introduites dans l'espace inter foliaire. D'ailleurs, l'introduction de molécules polaires est un des critères majeurs d'identification de ces minéraux argileux. Ainsi, pour ces minéraux argileux, l'épaisseur de l'espace inter foliaire est variable. Cette variation est fonction de l'humidité relative (HR) du milieu, de l'affinité pour l'eau du cation inter foliaire (hydratation) pour une HR donnée, de l'importance de la charge inter foliaire et de sa localisation (tétraédrique et/ou octaédrique). L'ensemble de ces paramètres conduit à une hétérogénéité structurale à l'échelle du cristal (d'hydratation ou de solvatation par une molécule polaire) [19].

1.6.2. Échange ionique et propriétés colloïdales

Les phyllosilicates portent une charge électrique nette devant être compensée par l'adsorption d'ions de signe opposé venant de la solution. Selon son origine, cette charge est soit « permanente », c'est-à-dire indépendante de la physico-chimie du milieu, soit « variable » selon la composition de la solution, particulièrement selon le pH. La charge variable peut être définie comme la charge nette résultant de la déprotonation ou de la protonation des groupes fonctionnels de surface de minéraux. Dans le cas des phyllosilicates les charges variables se situent en bordure des feuillets au niveau des liaisons interrompues. Cette charge étant dépendante du pH de la solution, il existe un pH pour lequel la charge est nulle (potentiel de zéro charge). Dans le cas des sols, les charges en bordure de feuillet des minéraux argileux sont généralement négatives (excepté pour les sols acides, pH inférieur à 5) [19].

1.7. Magadiite

1.7.1. Généralité

La magadiite appartient à la famille des phyllosilicates hydratés comme la makatite (autre minérale découverte dans le lac magadi, La kenémite, l'octosilicate et la kenyaite. La structure de ces matériaux, est généralement formée de feuillets silicates séparés par des cations sodium hydratés. Ces cations qui assurent la neutralité électrique de la charpente silicate anionique sont facilement

échangeables en solution ; Ce qui confère à ces matériaux des propriétés d'échange d'ions et d'interaction remarquables [20].

1.7.2. Voies de synthèses

Les premières synthèses de magadiite ont été rapportées par Mc Culloch (1952) et Lagaly et al. (1975a). Ce dernier synthétise la magadiite à partir d'un mélange de 9 moles de SiO_2 , 2 moles de NaOH et 75 moles d' H_2O , chauffées à 100°C pendant 4 semaines. La poudre blanche obtenue est ensuite lavée, en prenant garde à ne pas descendre sous une valeur de pH égale à 9 afin d'éviter un échange des ions sodium par les protons, puis séchée à température ambiante. Fletcher et al. (1987) ont ensuite effectué des synthèses hydrothermales à 150°C pendant 3 jours avec des rapports $\text{SiO}_2/\text{NaOH}=1$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}=15$. Le produit résultant est constitué d'un mélange de magadiite et kenyaite. Le remplacement aux deux tiers de NaOH par Na_2CO_3 conduit à la formation unique de magadiite pour $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}<100$ et à la formation unique de kenyaite pour $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}>150$. Enfin, la conversion de magadiite en kenyaite apparaît plus rapide en présence de carbonate et le produit final est aussi plus cristallin. Des nouvelles voies de synthèse, moins consommatrices d'énergie que les synthèses hydrothermales, ont également été explorées dans un but technologique. Un rapport équimolaire de métasilicate de sodium et de silice précipitée, chauffé en four à moufles pendant 18 h, conduit à la formation de magadiite lorsque la température est comprise entre 50°C et 200°C . Elle conduit à la synthèse d'octosilicate pour une température comprise entre 300 et 500°C et à la kanémité pour une température comprise entre 600 et 800°C . Cette étude, qui rapporte notamment l'effet du ratio NaOH/SiO_2 [21].

1.7.3. Morphologie

Une magadiite synthétique se présente en faciès rose des sables d'une dizaine de microns, formées par agrégation de lamelles. Les cristaux obtenus sont plus grands dans le cas de synthèses hydrothermales, dans le cas de minéraux naturels, ils sont plus désordonnés, ressemblant ainsi à une mosaïque de lamelles superposées. Les surfaces spécifiques de magadiite de synthèse [21].

1.8. Modèles structuraux de la magadiite

Les diffractogrammes-X de magadiite et de kenyaite naturelles, et leurs paramètres de maille associés, ainsi que des essais de gonflement à l'éthylène glycol ont permis d'établir le caractère lamellaire de ces minéraux. La magadiite, dont la formule structurale schématisée s'écrit

couramment $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{U}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est décrite comme un assemblage de feuillets constitués de tétraèdres de silice, liés entre eux par des ions sodium solvatés et des forces électrostatiques. Deux minéraux de la même famille des silicates lamellaires hydratés sodiques, qui peuvent être décrits selon le même schéma de base, possèdent des structures qui sont désormais complètement résolues. La structure d'une makatite de synthèse $\text{Na}_2\text{Si}_{40}\text{S}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a pu être établie par affinement en diffraction des rayons X. Elle est monoclinique et constituée de feuillets ondulés $[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})]^{n-}$ de cycles à six tétraèdres. Ces feuillets sont connectés par des octaèdres $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^{n+}$ et par des ions sodium hexacoordinés avec des oxygènes, formant ainsi des bi pyramides trigonales. Les positions atomiques des ions hydrogènes n'ont pas pu être déterminées [21].

1.8.1. Le modèle de Schwieger et al. (1985)

La combinaison de quatre tétraèdres en anneaux est la base de la maille élémentaire du feuillet dans le plan (a, b), formant un système de canaux octogonaux (Figure 1.3). L'observation de la décroissance de l'espacement basal et de la perte de cristallinité avec l'augmentation de la température a amené les auteurs à définir deux variations structurales [21].

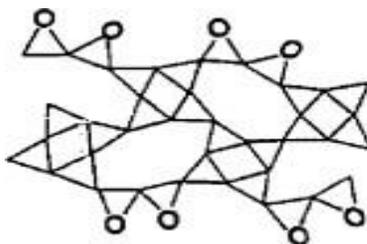


Figure 1.8 : Modèle de Schwieger [22]

1.8.2. Le modèle de Pinnavaia et al. (1986)

Une telle représentation conduit à exprimer une maille comme $\text{Na}_2\text{HSi}_{13}\text{O}_{27,5}$, ce qui n'est pas en accord avec la formule chimique d'une magadiite déshydratée ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$) [21].

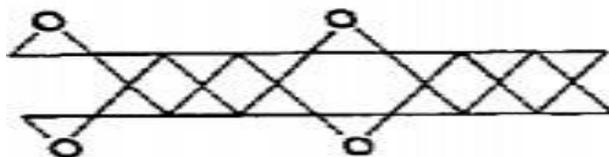


Figure 1.9 : Modèle de Pinnavaia [23]

1.8.3. Le modèle de Garcès (1988)

Se servant de l'analogie entre la magadiite et la dachiardite, Garcès et al. (1988) ont établi un modèle (Figure 1.6) où la magadiite est monoclinique et ses paramètres de maille sont tels que $a=27,5\text{\AA}$, $b=9,20\text{\AA}$, $c=7,52\text{\AA}$ et $\beta=101^\circ$ [16].

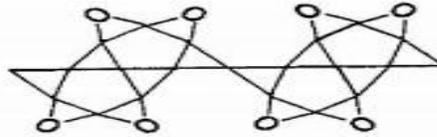


Figure 1.10 : Modèle de Garcès [24]

1.8.4. Le modèle d'Almond (1997)

Modèles structuraux ont pu être proposés pour les polysilicates hydratés sodiques que sont la kanémite, l'octosilicate, la magadiite et la kenyaite, fondés sur les structures connues de KHSi_2O_5 et du silicate pipérazine (EU19), par opposition aux modèles construits à partir de la condensation de feuillets de makatite pour laquelle l'environnement du sodium, en particulier, est très différent [21].

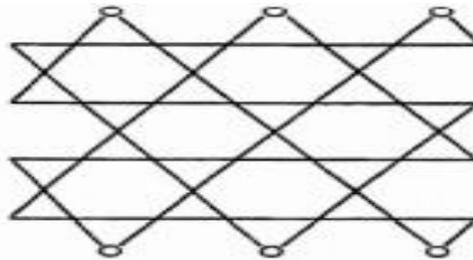


Figure 1.11 : Modèle d'Almond [25]

1.9. Application des phyllosilicates lamellaires

La synthèse des phyllosilicates lamellaires donne lieu à la formation de nombreux matériaux utiles, utilisables dans les domaines de l'environnement (adsorbant des polluants), de la catalyse (craquage dans l'industrie du pétrole : transformations des hydrocarbures dans le processus de raffinage du pétrole et d'autres procédés caractéristiques de la pétrochimie), de l'adsorption et dans d'autres domaines tels que : pharmacie, céramique, peinture, polymères, support de catalyseurs et processus de séparation des gaz [26].

1.9.1. Catalyse

La catalyse hétérogène est utilisée dans de nombreux domaines d'applications de l'industrie chimique. Les catalyseurs solides les plus largement utilisés sont de type aluminosilicates et des oxydes métalliques. Les phyllosilicates lamellaires constituent une classe de solides poreux moins importants dans le domaine de la catalyse hétérogène. Par contre, les phyllosilicates acidifiés tels que la magadiite-H et la kenyaite-H sont utilisés dans la transformation d'hydrocarbure. La grande utilisation des phyllosilicates dans la catalyse est sous forme pontée. Ces composés ont des propriétés acides remarquables et une sélectivité intéressante que donne leur structure poreuse ainsi que leur surface spécifique [26].

1.9.2 Echange ionique

Ce type de réaction concerne l'échange des cations inter lamellaires des polysilicates en feuillets tels que la magadiite avec d'autres cations comme les protons, les cations organiques de type alkylammonium et d'autres types de cations tels que les alcalins et alcalino-terreux (magnésium, calcium, et potassium) et les métaux (platine, cobalt, europium, argent). L'échange ionique des ions sodium de la magadiite avec les protons pour former l'acide silicique correspondant ont été parmi les premières réactions de ce genre effectués sur les polysilicates lamellaires [3].

1.9.3 Adsorption

Durant les dernières décennies, l'environnement a subi de nombreuses pollutions dues à des tests ou des accidents nucléaires, (accident de Chernobyl) date, pays, à des guerres et à des rejets de déchets industriels. La pollution se retrouve dans les eaux, l'air, les sols et les sédiments. Une des causes principales de la dégradation de l'environnement est la présence des métaux lourds et des déchets nucléaires. Ainsi durant les dernières décennies de nombreux nouveaux composés organique-inorganiques à base de matériaux en feuillets argileux et silicates (adsorbants) ont été mis au point pour la réduction des polluants tels que les métaux lourds [27], les dioxines et les composés aromatiques [28].

1.9.3.1. Les différents types d'adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

A. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3,0,5\text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [29].

B. Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche de celles des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [29].

C. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ce sont des matériaux uniques et généralement assez coûteux qui possèdent, de par leur porosité accessible développée, et leur fonctionnalité de surface, une grande capacité d'adsorption en phases gazeuse et liquide [29].

D. Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique [29].

1.10. Les zéolithes

Les zéolithes sont actuellement l'une des plus importantes classes de matériaux inorganiques en raison de leurs multiples applications non seulement en tant qu'échangeurs d'ions et tamis moléculaires, mais aussi en tant que catalyseurs. Leurs caractéristiques les rendent très intéressantes sur le plan industriel et expliquent la recherche active sur la synthèse et les propriétés des nouveaux matériaux zéolithiques [30].

La formule chimique générale d'une zéolithe est [31] : $\text{M}^{n+} x/n(\text{AlO}_2) x(\text{SiO}_2) y, m\text{H}_2\text{O}$, où (n) la valence de cation M, généralement alcalin ou alcalino-terreux, (x+y) le nombre total de tétraèdres

présents par maille élémentaire, (y/x) le rapport Si/A, et (m) le nombre de molécules d'eau par maille [32].

À la différence des hydrates cristallisés qui dégagent aussi des quantités considérables d'eau en étant chauffés, les zéolithes adsorbent et dégagent non seulement de l'eau, mais aussi d'autres molécules. Ces processus se produisent sans changement de la structure cristalline de la zéolithe [33].



Figure 1.12 : Zéolithe naturelle [33].

1.10.1. Généralité

Le mot "zéolithe" (pierre qui "bout") vient du grec : *zeo* bouillir et *lithos* pierre. En 1756, le minéralogiste suédois Cronstedt [34] a découvert l'augmentation du volume d'un échantillon stilbite (le minéral de la famille des aluminosilicates hydratés, (voir Figure 1.8) accompagné par le dégagement d'eau en la chauffant. Il lui donna alors le nom de zéolithe.

Le XIX^{ème} siècle a vu les premières utilisations industrielles des zéolithes, par exemple leurs capacités d'adsorption et d'échange cationique ont été démontrées dès 1858 [35] puis mises à profit sur certains aluminosilicates naturels. La dénomination de "tamis moléculaire" est proposée par Mc Bain [36] en raison des aptitudes de séparation observées sur ces matériaux. Il faudra ensuite attendre près d'un demi-siècle pour que soient synthétisées les premières zéolithes en laboratoire. Celles-ci, de type aluminosilicate, sont préparées en présence de cations alcalins, et il a alors été découvert qu'en faisant varier les conditions de synthèse telles que la composition du gel, la

température ou la durée, il était possible d'obtenir différents matériaux [37]. L'intensification de la recherche sur la synthèse de zéolithes à lieu à partir des années 1940, avec la découverte de nouvelles phases zéolithiques sans équivalent naturel (zéolithes A [38] et X [39] dès la fin des années 1950). C'est à partir des années 60, suite aux travaux fondateurs de Barrer [40], que se généralise l'emploi des structurants organiques (principalement des amines ou des cations ammonium quaternaires). Cette avancée majeure a permis la découverte de nombreuses nouvelles topologies (zéolithe Bêta [41]) ainsi que la possibilité d'incorporer davantage de silicium au sein des structures zéolithiques, permettant ainsi la synthèse de la première zéolithe purement silicique en 1977 [42]. Les zéolithes Purement siliciques possèdent une charpente neutre et ne contiennent pas de cations de compensation. Deux des propriétés les plus importantes de ces charpentes non chargées sont l'hydrophobicité et l'organophilie de leur surface interne qui permet leur utilisation dans des procédés d'adsorption et de séparation de molécules organiques. Une autre découverte majeure, initiée par Flanigen [43] puis reprise par Guth [44].

1.10.2. Zéolithes et structure

Les zéolithes sont des tecto (alumino) silicates cristallisés dont la structure est formée par un enchainement régulier de tétraèdres TO_4 , où T représente les éléments aluminium, silicium (Figure 1.9) Cette organisation, dans laquelle les éléments T sont liés par des atomes d'oxygène, génère des micropores (caractérisés par un diamètre d'ouverture inférieur à 20 Å selon les règles de l'IUPAC [45]). Cette microporosité ordonnée et régulière engendre des canaux et des cages répartis de manière périodique au sein du solide. Ceci est illustré par l'exemple de la zéolithe A [46] (topologie LTA) sur la Figure 1.9, seuls les atomes T de la charpente sont représentés, comme c'est le cas usuellement, afin de faciliter la visualisation des cages et des canaux (les atomes d'oxygène sont placés au milieu des arêtes).

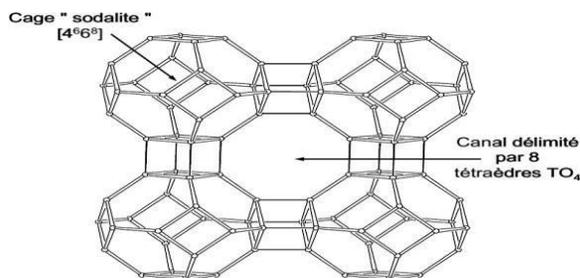


Figure 1.13 : Exemple de structure zéolithique : la topologie LTA [32]

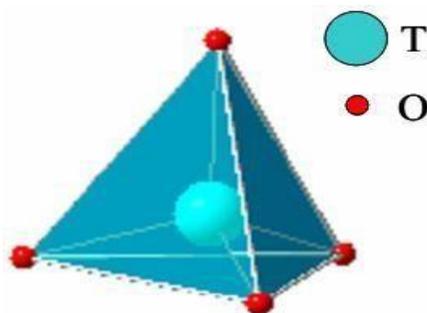


Figure 1.14 : Tétraèdre TO4 [32].

Ces canaux ont la particularité d'avoir un diamètre compatible avec un grand nombre de molécules usuelles (3 à 20 Å), procurant ainsi aux zéolithes des applications comme tamis moléculaires [47] (sous réserve que la microporosité soit ouverte, c'est-à-dire que les canaux sont reliés entre eux et débouchent sur le milieu extérieur [48]).

1.10.3. Propriétés et applications

Les principales applications des zéolithes synthétiques s'inscrivent dans quatre grands domaines : l'échange ionique, l'adsorption, la séparation et la catalyse hétérogène. Les zéolithes naturelles, du fait de leur faible rapport Si/Al et de la présence d'impuretés, trouvent des applications surtout dans le domaine de l'échange d'ions. Par exemple, suite au désastre de Chernobyl en 1986, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs (^{137}Cs) [49].

1.10.3.1. L'échange ionique

L'échange ionique est, en termes de tonnage, la principale application des zéolithes. Cette capacité à échanger des cations est due à la présence, au sein de la charpente zéolithique, d'espèces trivalentes qui se substituent partiellement aux atomes de silicium. L'aluminium est l'élément le plus utilisé. Leur présence induit des charges négatives au sein de la charpente minérale, neutralisées par des cations de compensation labiles occlus au sein de la zéolithe [50].

1.10.3.2. La séparation et l'adsorption

Les zéolithes sont également largement utilisées en pétrochimie pour séparer les fractions pétrolières. Parmi les procédés employés, le plus connu est la séparation des *n*-paraffines dans un mélange contenant *n*- et iso-paraffines par la zéolithe A (LTA) [51]. Plus particulièrement,

la zéolithe Ca-A est capable de séparer sélectivement un mélange de n-hexane et de 3- méthyl-heptane. Un autre exemple est celui de la séparation d'un mélange de para- et de méta-xylène par la zéolithe H-ZSM-5 (MFI) [52]. La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air par la zéolithe Li-LSX (Low Silica X, Si/Al=1, FAU) [53], est également un procédé de fort intérêt pour l'industrie [54].

1.10.3.3. La catalyse hétérogène

De manière générale, un catalyseur est une espèce régénérée cycliquement qui accélère la cinétique et augmente la sélectivité d'une réaction chimique. En particulier, la catalyse hétérogène est basée sur un mécanisme de diffusion/ adsorption/réaction/ désorption/ diffusion des réactifs et produits à la surface du catalyseur. Ces interactions abaissent l'énergie de barrière, ou énergie d'activation, permettant de convertir plus rapidement et dans des conditions plus douces les réactifs en produits. L'industrie chimique utilise divers catalyseurs dans 80 % de ses procédés, majoritairement dans les domaines de la pétrochimie et du raffinage. Les zéolithes constituent 18,5% des parts de marché des catalyseurs, représentant un poids de près de 23 milliards de dollars dans la balance économique mondiale en 2005 pour une croissance moyenne de 5% par an. Leurs propriétés intrinsèques, et plus particulièrement leur acidité de Brønsted modulable, leur haute surface spécifique, la taille moléculaire de leurs pores, leur capacité d'adsorption et leur haute stabilité thermique et hydrothermale font des zéolithes des matériaux prisés pour la catalyse hétérogène. Particulièrement, depuis leur première utilisation dans les années 1960 par Mobil en tant que catalyseur de craquage en lit fluidisé (FCC), les zéolithes ont contribué à l'amélioration notable d'un grand nombre de procédés pétrochimiques et de raffinage [55].

1.10.4. Principaux facteurs influent sur la synthèse de zéolithe

1.10.4.1. La composition du milieu de synthèse

Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et le mélange de départ sont l'une des variables qui détermine la qualité de synthèse de zéolithe. Il intervient à la fois dans la composition de la charpente, dans la structure de la zéolithe et dans sa cinétique de cristallisation. Ce rapport conduit à la formation de certains précurseurs permettant la cristallisation d'un type particulier de zéolithe. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans la zéolithe peut être augmenté par augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans le mélange réactionnel sans modifier pour autant la structure [56].

1.10.4.2. L'agent minéralisateur

L'agent minéralisateur est l'espèce chimique qui rend possible la formation d'une phase solide organisée (zéolithe) à partir d'une phase solide non organisée, source des atomes de charpente, par un processus de dissolution –précipitation (cristallisation). Le principal rôle du minéralisateur est d'augmenter la concentration des espèces solubles (silicates, par exemple) et par conséquent la sursaturation de la solution. Les agents minéralisateurs utilisés sont les ions hydroxydes (OH^-) et fluorures (F^-). L'ion fluorure a été employé pour la première fois par Flanigen en 1978 [57], ce qui lui a permis de synthétiser la zéolithe Silicalite-1. La mise au point de la méthode "fluorure" et sa généralisation est cependant à mettre au crédit de Guth et son travail réalisé au Laboratoire de Matériaux Minéraux [44]. Son équipe de recherche parvient notamment à synthétiser une série de zéolithes de topologie MFI dont certaines en milieu F^- , et en présence de tétrapropylammonium [58]. Les conséquences de cette nouvelle méthode en synthèse hydrothermale sont multiples. L'ajout d'ions fluorures (par exemple sous forme d'acide fluorhydrique HF) entraîne une diminution du pH des milieux réactionnels (passant à des valeurs comprises entre 5 et 9, alors qu'en présence de l'ion hydroxyde le pH se situe entre 9 et 12). Dans ces conditions, la concentration des éléments T est plus faible et les durées de cristallisation plus longues. On obtient ainsi généralement des cristaux plus grands et comportant moins de défauts [44] [59].

1.10.4.3. La température et la durée de synthèse

Il s'agit de deux paramètres étroitement liés, en effet la température détermine la vitesse de cristallisation, et la durée de synthèse doit donc souvent être adaptée en conséquence. Il ne faut pas toutefois dépasser certaines limites, car des températures trop élevées risquent d'entraîner la dégradation des molécules organiques structurantes et/ou provoquer la formation de phases denses ou amorphes. La pureté des matériaux obtenus peut également être liée à la température et la durée de synthèse. En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de cristallisation trop courte associée à une température basse peut entraîner une transformation partielle des gels réactionnels et ainsi causer l'apparition d'une phase en partie amorphe. A contrario, une durée de synthèse trop longue favorise la formation de phases thermodynamiquement plus stables non désirées telles que le quartz. Ceci est illustré sur la Figure 1.11 avec la transformation de la zéolithe A (LTA)

successivement en sodalite (SOD) puis en quartz lorsque la durée de synthèse augmente [60]

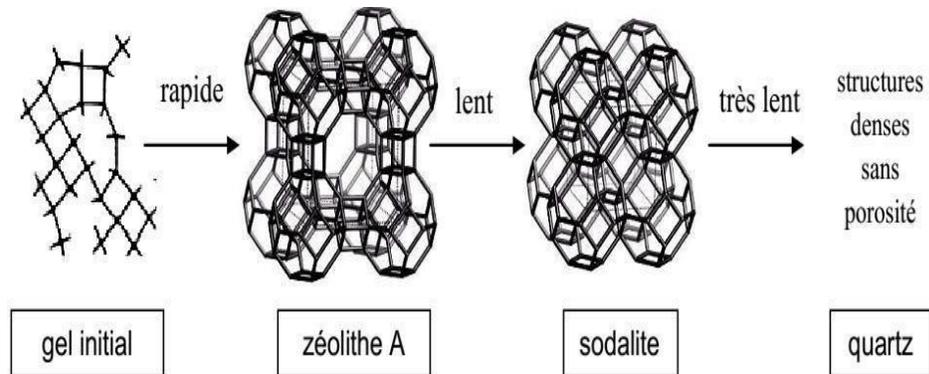


Figure 1.15: Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe

A (LTA) [60].

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

1.10.4.4. Mûrissement du gel

Le mûrissement du gel joue un rôle très important dans la synthèse de zéolithes en favorisant la formation des premiers nucléi. Parfois, il est nécessaire de laisser "mûrir" le mélange réactionnel avant de le porter à sa température de cristallisation. Cette opération consiste à laisser reposer le gel pendant une certaine durée à une température proche de la température ambiante. D'après Breck, lors de cette période, se produit une réorganisation chimique et structurale qui touche à la fois la phase solide et la phase liquide du gel [61].

Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentées les différents types des phyllosilicates et leurs utilisations, les structures de la magadiite et de zéolithe.

En examinant la littérature, on constate que bien des études sur les réactions d'échange cationique et d'intercalation ont été effectuées sur différents composés. On peut constater également que l'utilisation des polysilicates lamellaires sont relativement peu coûteuses, plus efficace et qui respecte l'environnement

Eau et environnement

2.1. Introduction

Bien que ce fait soit largement reconnu, la pollution des ressources en eau est un phénomène courant. En particulier, Il y a beaucoup de sources de pollution de l'eau, mais il existe deux grandes catégories générales : les sources de contaminants directs et indirects. Les sources directes comprennent les effluents des industries, les contaminants des raffineries. Les polluants inorganiques de l'eau comprennent les métaux, les engrais et l'acidité causée par les rejets industriels, etc. Les métaux sont largement utilisés dans plusieurs industries, notamment l'extraction minière, la métallurgie. La présence d'ions métalliques dans les effluents industriels finaux est extrêmement indésirable, car ils sont toxiques pour les organismes inférieurs et supérieurs. Dans certaines conditions environnementales, les métaux peuvent s'accumuler à des niveaux toxiques et causer des dommages écologiques. Parmi les métaux importants, le mercure, le plomb, le cadmium et le chrome (VI) sont considérés comme toxiques ; tandis que d'autres, tels que le cuivre, le nickel, le cobalt et le zinc, ne sont pas aussi toxiques [62,63].

2.2. La pollution

La contamination et la pollution se rapportent toute les deux à la présence des produits chimiques dans l'environnement. La contamination se réfère à la présence d'un ou plusieurs produits chimiques à des concentrations plus hautes que la normale, mais non assez pour causer des dégâts biologiques ou écologiques [64].

Cependant le verbe Polluer est dérivé du latin polluer ; de faute ou de corruption. De ce fait le sens le plus commun est de faire quelque chose d'impropre ou nuisible pour les être suivants, en particulier par l'ajout des déchets ou des eaux usées [65].

Les polluants peuvent être également caractérisés par leur classes chimiques ou physiques, par leur utilisation, par leur source industrielle, par la forme ou ils sont susceptibles d'être présents (dans l'air, l'eau, la nourriture ou d'autres médias), par les organes qu'ils attaquent ou leur effet sur la santé, par les lois qui contrôlent leur utilisation et par leur forme de présences causant problème à l'échelle local, régional ou mondial. Tous ces systèmes de catégorisation sont valides mais aucun n'est sans défauts [66].

2.2.1. Types de pollution

Trois grandes familles caractérisent la pollution :

A- Pollution physique :

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels.

On distingue :

- **Pollution solide** : elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert [67].
- **Pollution thermique** : causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en effet tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants [67].
- **Pollution radioactive** : liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs [67].

B- Pollution chimique

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd,..), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles(PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc...[68].

C- Pollution microbiologique

Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [68].

2.3. Les métaux lourds

Les métaux lourds sont des éléments chimiques qui ont un poids spécifique (une mesure de la densité) au moins cinq fois celle de l'eau. Les métaux lourds les plus souvent impliqués dans l'empoisonnement de l'homme sont : le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. Certains métaux

lourds, tels que le zinc, le cuivre, le chrome, le fer et le manganèse, sont requis par le corps en petites quantités, mais ces mêmes éléments peuvent être toxiques en grande quantité [69].

2.3.1. Sources de rejet de métaux

Effluents du textile, du cuir, de la tannerie, de la galvanoplastie, de la galvanisation, des pigments et des colorants, de la métallurgie et de la peinture industries et autres opérations de traitement et de raffinage des métaux dans les petites et grandes entreprises, contient des quantités considérables d'ions métalliques toxiques. Les résidus miniers et les effluents de l'industrie des métaux non ferreux sont les principales sources de métaux lourds dans l'environnement. Plomb présent dans les matériaux à base d'essence et bien d'autres installations industrielles Opérations industrielles de chrome, y compris placage, raffinage du pétrole, cuir, tannage, préservation du bois, fabrication de textiles et transformation de la pâte. Il existe sous des formes hexavalentes et trivalentes. Unités en fer et en acier, industries de galvanoplastie et unités de galvanisation Principales applications du zinc dans la peinture, le caoutchouc, les colorants, les produits de préservation du bois, les onguents et les industries de galvanoplastie. Unités de traitement des batteries au nickel galvanisé, peinture et poudre. Cu est principalement employé dans l'industrie des produits électriques et la production de laiton. L'utilisation du cadmium augmente dans les applications industrielles telles que la galvanoplastie et la fabrication de pigments et de batteries [70].

2.3.2. Impact des métaux sur l'environnement

Selon l'angle d'intérêt et les impacts environnementaux, les métaux peuvent être divisés en quatre grands catégories : (1) métaux lourds toxiques, (2) métaux stratégiques, (3) métaux précieux et (4) radionucléides [62]. En terme de la menace environnementale, ce sont principalement les catégories 1 et 4 qui sont intéressantes pour être retirées de l'environnement. Du point de vue éco toxicologique, les métaux les plus dangereux sont le mercure, le plomb, le cadmium et le chrome (VI). Dans de nombreux cas, l'effet des métaux lourds sur l'homme n'est pas bien compris. Les ions métalliques dans l'environnement se bio accumulent et sont bio amplifiés le long de la chaîne alimentaire. Par conséquent, leur effet toxique est plus prononcée chez les animaux à des niveaux trophiques supérieurs. Parmi les métaux lourds couramment utilisés, Cr (III), Cu, Zn, Ni et sont comparativement moins toxique que Fe et Al. L'Agence de protection de l'environnement (EPA) exige que le plomb et le cadmium dans l'eau potable ne dépassent pas 0,015 et 0,005 mg /L, respectivement.

Des quotients de danger cibles (THQ) ont été élaborés par l'environmental Protection Agency (EPA) aux États-Unis pour estimer les risques potentiels pour la santé associée à une exposition à long terme aux produits chimiques polluants. Le THQ est un rapport entre la concentration mesurée et la dose de référence orale, pondéré par la durée et la fréquence d'exposition, la quantité ingérée et le poids corporel. La valeur THQ est un indice de risque sans dimension associé à une exposition à long terme aux produits chimiques basé sur des limites de sécurité supérieures de référence. Un nombre limité d'enquêtes sur le THQ ont été signalées dans les denrées alimentaires, l'accent étant mis sur l'estimation des risques pour la santé associée à l'exposition aux métaux lourds présents dans les fruits de mer et, dans un cas, le lait maternel. Les calculs des valeurs de THQ pour les fruits de mer sont pertinents, car de nombreuses espèces accumulent des métaux lourds et d'autres polluants dans leurs tissus. Bon nombre des valeurs de THQ déclarées calculées à partir des contaminants métalliques dans les fruits de mer vont d'un niveau sûr (<1) à un niveau préoccupant (généralement $THQ > 1$ à <5), un petit nombre étant supérieur à 10. Il convient de noter que les valeurs de THQ sont additives, et non multiplicatives, donc une valeur de THQ de 20 est plus grande mais pas dix fois supérieure à un $THQ = 2$. En plus de leur rôle dans la santé et la maladie, les ions métalliques alimentaires ont été au centre des discussions sur le mécanisme du vieillissement. Les ions métalliques actifs redox tels que $Cu(I) / (II)$ et $Fe(II) / (III)$ sont particulièrement impliqués dans la théorie des radicaux libres du vieillissement car ils sont crédités de l'augmentation du stress oxydatif. Cependant, au-delà des radicaux, les ions métalliques peuvent perturber le fonctionnement normal des cellules et des tissus par de multiples voies, y compris les interactions avec les protéines et d'autres biomolécules et la perturbation des potentiels membrane [72].

2.3.3. Impact des métaux sur la santé

Les polluants de l'eau peuvent avoir beaucoup d'effets différents, tout dépend du polluant et de l'organisme considéré. Voici quelques exemples d'effets que peut avoir un polluant.

- **Genotoxicité**

On sait que beaucoup de composé qui pénètrent dans les organismes causent des dommages à l'ADN. Ces composés sont appelés genotoxines.

En général lorsque l'ADN est endommagé un système naturel de réparation le remet dans son état normal, mais quand ce système ne marche pas pour une quelconque raison, les cellules avec l'ADN

En dommage peuvent se diviser. Il y a alors production de cellules mutantes et le défaut peut se diffuser, de ce fait la descendance de l'organisme peut avoir de sérieux défauts qui sont souvent néfastes pour sa santé.

Les HPA, l'aflatoxine et le chlorure de vinyle sont des exemples de genotoxines. Pour toutes ces genotoxines, ce n'est pas le composé original qui réagit avec l'ADN, ce sont en général des produits hautement réactifs à durée de vie courte produits lors de réaction entre le composé original et des enzymes [73].

- **Cancerogenicite**

Plusieurs polluants sont carcinogènes, ce qui signifie qu'ils peuvent entraîner un cancer chez l'être humain et les animaux. Les polluants carcinogènes sont des polluants qui jouent un rôle dans une ou plusieurs étapes du développement du cancer dans l'organisme.

Les polluants peuvent être le déclencheur, c'est à dire qu'ils introduisent des propriétés pouvant provoquer un cancer dans la cellule. Ils peuvent aussi être des promoteurs, ce qui signifie qu'ils peuvent promouvoir la croissance des cellules qui peuvent développer des cancers. Enfin, ils peuvent stimuler la division non contrôlée et la diffusion des cellules cancéreuses. Si l'un de ces éléments manque le cancer ne peut se développer.

Quand les cellules cancéreuses sont malignes, elles peuvent se diffuser à travers le corps humain rapidement, entraînant des effets négatifs sur les cellules saines et le mécanisme immunitaire. Elles détruisent les cellules normales du corps et entraîne des cancers dans les organes [73].

- **Neurotoxicite**

Le système nerveux des organismes est très sensible aux effets toxiques des produits chimiques, qu'ils soient naturels ou synthétiques. Les produits chimiques qui ont des effets neurologiques sont appelés des neurotoxines. Par exemple les insecticides sont de dangereuses neurotoxines.

Les neurotoxines perturbent toutent d'une façon ou d'une autre la transmission des impulsions le long des nerfs ou à travers les synapses.

Les conséquences de la neurotoxique sont multiples. Il peut s'agir de tremblements musculaires, de convulsions, d'un mauvais fonctionnement des nerfs et des transmissions, de vertiges ou de dépression ou même un mauvais fonctionnement complet de certaines parties du corps. La neurotoxique peut être sérieuse au point de bloquer les synapses. Le blocage des synapses entraîne la mort par paralysie du muscle du diaphragme et impossibilité de respirer.

Perturbation des transferts d'émerger Dans l'organisme la transformation d'énergie se fait dans les cellules au niveau des mitochondries. Dans ces mitochondries il y a production de molécules d'ATP, qui transportent l'énergie à travers tout le corps de l'organisme. Quand la Production d'ATP est perturbée les transferts d'énergie cessent, ce qui a pour conséquence de fatiguer l'organisme, celui-ci est inanimé et est incapable de fonctionner normalement [73].

2.3.4. Toxicité

La dispersion de composés organiques du type aromatique et plus précisément celles des dérivés phénoliques, les colorants, les pesticides et même les polluants médicamenteux dans les eaux ont un impact important sur la faune et la flore. Ces substances généralement bio récalcitrantes et /ou toxiques peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants [74]. Certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens) [75]. La toxicité de ces produits sur des organismes aquatiques (poisson, algue, etc.) ainsi que sur des mammifères a été étudiée par de nombreux chercheurs. Dans ce domaine, des recherches spécifiques ont été effectuées pour connaître l'effet des colorants et des dérivés phénoliques sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Par exemple, une concentration de phénol de l'ordre de 1 ppm dans l'environnement aquatique peut déjà provoquer des effets secondaires sur le développement de certains poissons. Alors que pour une exposition de 96 h, des concentrations comprises entre 10 et 100 ppm sont considérées comme létales pour la plupart des espèces marines [76]. De même, des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que ceux ayant un caractère basique sont les plus toxiques pour les algues [77-78]. Ce résultat a été confirmé par des tests de mortalité de poissons réalisés avec 3000 colorants commerciaux : les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille du triphénylméthane, sont les plus toxiques [79]. La très haute toxicité de ces produits oblige à un traitement efficace de ces eaux. C'est d'ailleurs une des priorités environnementales de tous les pays industrialisés.

2.3.5. Les sources des métaux

La contamination métallique des sédiments a deux origines (Figure 2.1) :

- **Origine naturelle** : La principale source naturelle des métaux est l'altération des sols lors de la constitution du fond géochimique [80]. Dans certains cas les sols sont à l'origine riches en métaux, ce qui peut poser un véritable problème écologique.

Il existe d'autres sources naturelles de métaux traces mais qui ont une contribution plus ou moins faible par rapport à la source géologique dont :

- L'absorption des métaux présents dans le sol et l'atmosphère par les plantes, qui peuvent être redéposés après décomposition sur la surface des sols (cycle biogéochimique sols-plantes) ;
- L'érosion et le lessivage des sols qui permettent le transfert des éléments métalliques vers la colonne d'eau ;
- Les émissions volcaniques dans l'atmosphère [81].

• **Origine anthropique** : Au cours de ces dernières décennies, le monde entier a connu un développement important dans les secteurs urbains, industriels et agricoles ; les différents rejets issus de ces activités ont engendré une augmentation remarquable de l'apport des métaux traces dans les sédiments, estimé actuellement dans le monde à 22 000 tonnes de cadmium, 939 000 tonnes de cuivre, 783000 tonnes de plomb et 1 350 000 tonnes de zinc [82]. Les différentes sources anthropiques responsables de ces teneurs élevées de métaux sont :

-La pollution atmosphérique qui provient essentiellement des rejets d'usine, des gaz d'échappement des véhicules, des poussières et aérosols des chauffages, etc...

- La pollution agricole, qui résulte de l'usage des produits phytosanitaires (pesticides, herbicides) destinés à protéger les cultures, et des engrais et boues de stations d'épuration dans le but de fertiliser les sols. Souvent ces produits contiennent des métaux traces comme le cuivre (Cu), le plomb (Pb), le zinc (Zn)...

- La pollution industrielle concerne les rejets des différents types d'industries (chimique, agroalimentaire...), des activités de métallurgie, minières, etc... On y retrouve plus particulièrement le zinc, le plomb et le cadmium. On peut y ajouter les rejets des centrales nucléaires.

Les métaux issus des différentes activités humaines et naturels citées précédemment sont des éléments non biodégradables. Par conséquence, l'accumulation de certains entre eux comme Cd, Cr, Pb, ... dans la colonne sédimentaire cause de véritables risques pour le milieu naturel et indirectement sur la santé humaine via la consommation des poissons contaminés via la chaîne trophique [83].

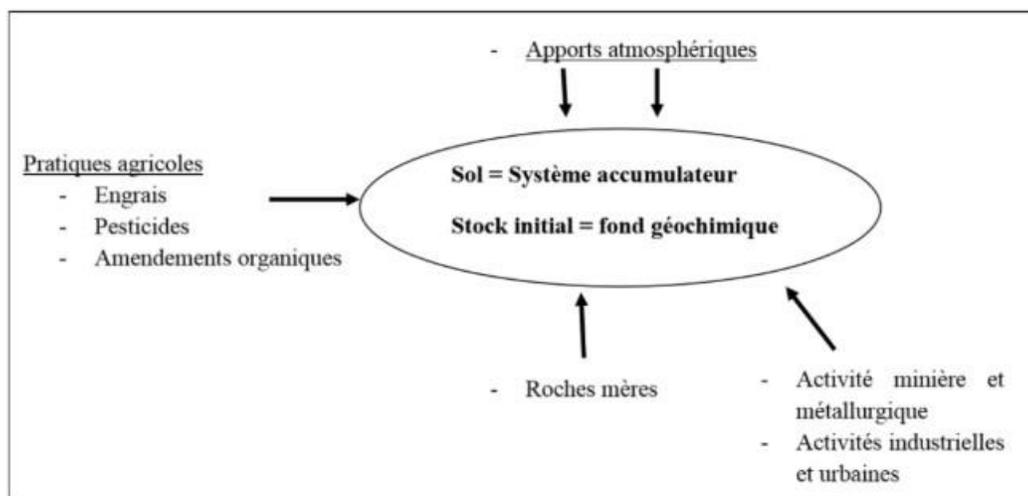


Figure 2.1 : Origines des métaux traces dans le sol [84]

2.3.6. Pollution par les métaux lourds

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ils sont présents à l'état naturel dans les roches, l'eau, l'air et le sol. Ils sont également produits par les activités humaines, notamment les activités industrielles et minières. Ces derniers peuvent être d'origine organique ou inorganique (Garnier, 2005). Certains métaux sont des oligo-éléments essentiels à l'homme, en petites quantités, comme le cuivre, le zinc, le chrome et le nickel. Néanmoins, ils peuvent devenir toxiques à des doses plus importantes. D'autres métaux tel que le mercure, le plomb, le cadmium, l'arsenic, ... peuvent être toxiques pour l'homme même à l'état de traces. Cependant, l'être humain est exposé à ces métaux par bioaccumulation, se concentrant sur les organes vitaux entraînant des pathologies aiguës ou chroniques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques et respiratoires [85].

2.3.7. Normes et réglementation

Selon les normes Algériennes de rejets d'effluents, les eaux usées collectées dans les réseaux urbains ou les eaux usées directement émises par les industries, ne doivent pas être rejetées dans un milieu récepteur naturel si elles ne respectent pas les normes fixées par la réglementation. Le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, du journal officiel de la république Algérienne, réglementant les rejets d'effluents liquides, article 2, définit un rejet d'effluents liquides industriels comme tout déversement, écoulement, jet et dépôt directe ou indirecte qui provient d'une activité

industrielle. De plus, le décret exécutif n ° 06-141 du 19 avril 2006, section 1, article 3 fixe les valeurs de ces rejets exprimées en termes de concentration des différents paramètres regroupées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Valeurs limitées des paramètres de rejet d'effluents dans un milieu récepteur [86].

Paramètres	Valeur limités (mg/L)	Paramètres	Valeur limités (mg/L)
Température	30°C	Cuivre total	0,5
Ph	6,5 à 8,5	Zinc total	3
MES	35	Huiles et graisse	20
DBO ₅	35	Hydrocarbures totaux	10
DCO	120	Indice de phénols	0,3
Azote	30	Fluor	15
Phosphates	2	Etain total	2
Phosphore total	10	Composés organiques chlorés	5
Cyanures	0,1	Chrome total	0,5
Aluminium	3	Chrome (III)	3
Cadmium	0,2	Chrome (VI)	0,1
Fer	3	Solvant organiques	20
Manganèse	1	Chlore actif	1
Mercure total	0,01	PCB	0,001
Nickel total	0,5	Détergents	2
Plomb total	0,5	Tensions actifs anioniques	10

2.3.8. Caractéristiques générales des métaux toxiques

- **Le cuivre (Cu)** : c'est un métal facilement complexé par la matière organique, il dérive principalement des composés agrochimiques (engrais) et des déchets résidentiels (les câbles électriques). La présence d'un excès de cuivre cause des maladies neurodégénératives [87].
- **Le zinc (Zn)** : il forme des complexes avec les ligands organiques, il est souvent d'origine agricole (insecticides, pesticides), ou industrielle (imprimeries, raffinage). A de fortes doses il devient toxique pour le pancréas et peut même causer des problèmes pulmonaires et des perturbations lors de la synthèse de l'hémoglobine [88].
- **Le plomb (Pb)** : il présente une affinité avec les carbonates, les sulfates et les sulfures, il provient de plusieurs sources : métallurgie, sidérurgie, traitement des minerais, ruissellement sur les toitures, carburants. C'est un élément toxique pour l'être humain, il empêche la synthèse de l'hémoglobine et il provoque des perturbations du système nerveux (saturnisme) [89].
- **Le chrome (Cr)** : il est sous formes réduites trivalentes ou oxydées hexavalentes, il est issu des traitements de surface, de l'industrie textile, des tanneries. Cet élément est cancérigène sous sa forme oxydée hexavalente [90].
- **Le cadmium (Cd)** : il est souvent sous forme oxydée, avec les chlorures ou les sulfates, il se trouve dans l'industrie chimique, les produits phytosanitaires, les peintures. C'est un élément très toxique, il est la cause de plusieurs maladies chez l'être humain dont des dysfonctionnements des systèmes rénal et gastro-intestinal [91].
- **Le nickel (Ni)** : il est souvent associé au fer et au cuivre, il se trouve dans les catalyseurs chimiques, les batteries, les circuits électriques et les fonderies de plomb. Il est considéré comme une substance cancérigène [92].

2.4. Adsorption

2.4.1. Définition L'adsorption

Est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques,

molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [93]

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [93].

2.4.1.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals. Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol⁻¹ tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [93].

2.4.1.2. Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal mol⁻¹ contre quelques Kcal mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption. Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique [93].

Tableau 2.2 : propriété des magadiite et zéolithe [73].

Propriété des magadiite et zéolithe	Magadiite	Zéolithe
Supprimé les métaux lourds	++++	+++
Adsorbe les AOX	++	+
Stabilise le pH aux alentours de 7,2	+	+
Finesse de filtration	++	+++
Réduit l'emploi de chlore	++	++
Combat le développement des bactéries	++	++
Neutralise les acides	++	++
Limite la formation d'algues	+	++
Abaisse le taux de chloramines	+	++
Réduit la consommation des eaux de lavage	+++	++
Accentue l'effet cristallin de l'eau	++	+++
Adsorbe les ammoniums	++	+

Conclusion

Des milliers de produits chimiques constituent un risque pour les populations et les écosystèmes. Les polluants environnementaux de tous genres contaminent l'eau, l'air et la terre. Parmi ces éléments toxiques les métaux lourds qui contiennent des résidus nocifs qui polluent l'environnement et détruisent la santé humaine. Pour se débarrasser de ces minéraux et polluants dans les eaux usées, utilisation des matériaux microporeux, la magadiite et les zéolithes ; selon un processus appelé adsorption. En basant sur les recherches faite aux dessous ces matériaux preuve leurs efficacités.

Matériels et Méthodes

3.1. Introduction

Ce chapitre comprend les matériels et Méthodes de synthèse de magadiite et zéolithes et le protocole d'extraction des polluants ainsi que les méthodes d'analyses physico-chimiques utilisées dans l'élimination des polluants par ces matériaux microporeux. La synthèse de la magadiite a été réalisée au niveau du laboratoire de l'Université de Ghardaïa. On n'a pas pu synthétiser zéolithe en raison des conditions de Covid 19.

3.2. Protocole de synthèse de Magadiite

Pour préparer la Magadiite brute, dans un réacteur en acier et une chemise en Téflon de 40 ml, mettre de l'hydroxyde de sodium avec de l'eau distillée sous agitation pendant dix minutes pour obtenir une solution alcaline, puis ajouter une source de silice (LUDOX) avec de l'hydroxyde d'ammonium goutte sous agitation et enfin de l'éthanol pendant trois heures sous agitation et dans A température ambiante, l'hydrogel est transporté vers le réacteur en acier et placé dans une étuve à 150°C. Pendant trois jours, après quoi le produit est filtré et lavé avec de l'eau distillée environ dix fois, puis nous le remettons au four jusqu'à ce qu'il sèche à une température de 90 °C pendant 12 heures, puis caractérisé.

Photo 3.1 : Réacteur de 40 Cc et de sa chemise en téflon.



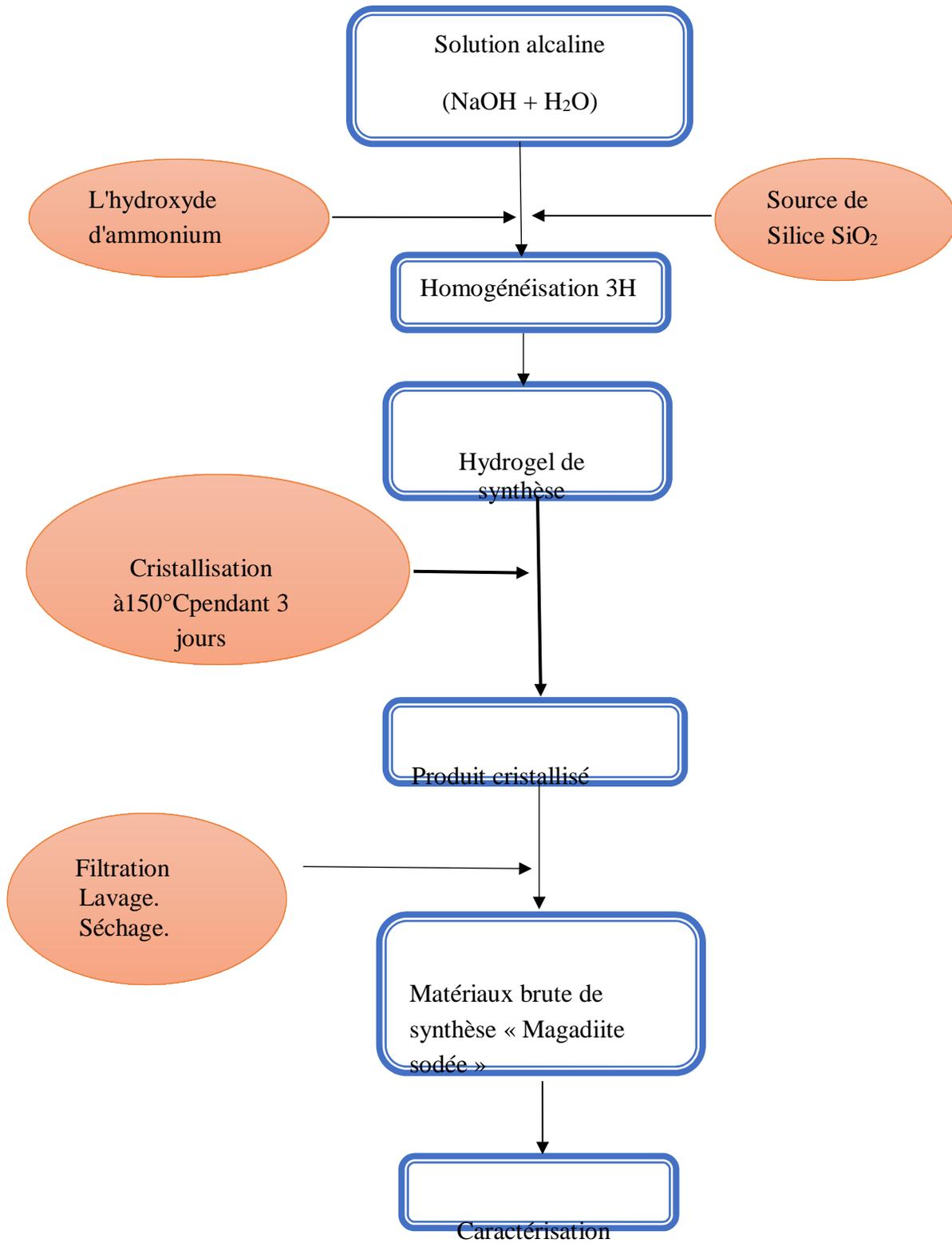
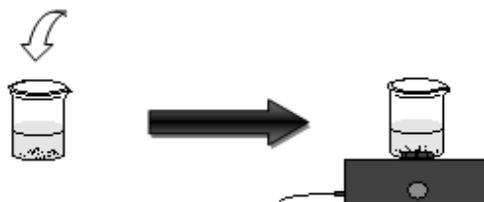


Figure 3.1 : Protocole de synthèse de la magadiite sodée utilisée [95].

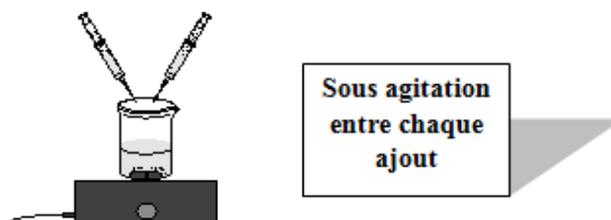
- Etape 1 : Préparation de l'hydrogel

Cas 1 Ajout de réactif

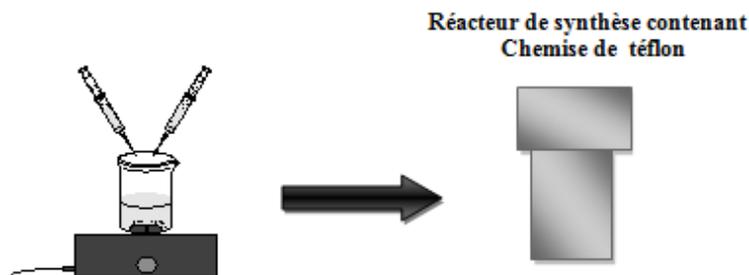


Cas 2 Formation de l'hydrogel

Ajout des réactifs (gouttes à gouttes)



- Etape 2 : Mûrissement



- Etape 3 : Cristallisation

Le réacteur placé dans une étuve T 150 °C (pendant 3 jours)



- Etape 4 : Récupération le solide synthétique



Figure 3.2 : Etapes de synthèse hydrothermale [94].

3.2.1 Réactifs employés et leurs sources

Au cours de ce travail, nous avons utilisé une solution de Ludox AS40, comme source de silicium dans les synthèses des matériaux et hydroxyde de sodium sont utilisés comme agent minéralisateur.

L'éthanol et l'ammoniaque sont utilisés comme des solvants et Les sources de réactifs sont présentés dans le tableau.3.1 [95].

Tableau 3.1 : les sources de réactif menant à la synthèse de magadiite [95]

Source	Réactif	Pureté (observations)
Silicium	Ludox AS40	40 % SiO ₂ , 60 % H ₂ O
Cations alcalins	- Hydroxyde de sodium NaOH - Hydroxyde de l'ammonium NH ₄ OH	> 98 % 32 %
Solvant	Ethanol	> 99.8 %

3.3. Protocole de synthèse des zéolithes de type X et Y

Les préparations des gels sont également décrites. Les différents réactifs utilisés sont également reportés. Les techniques expérimentales de caractérisations des échantillons sous forme de poudres sont aussi exposées.

La composition globale du mélange réactionnel est exprimée en moles d'oxydes : aNa₂O /bAl₂O₃/SiO₂/cH₂O

Pour un gel de stoechiométrie donnée, on détermine les quantités adéquates de réactifs à utiliser [96].

3.3.1. Protocole de synthèse de la zéolithe de type Y

Méthode fréquemment utilisée dans la synthèse des zéolithes, elle consiste en la cristallisation d'un mélange réactionnel appelé gel, contenant une source d'aluminium (oxyde d'aluminium), une source de silicium (dioxyde de silicium), un agent minéralisateur (hydroxyde de sodium) et un solvant (eau bidistillée) permettant la solubilisation des espèces du gel et leur transfert vers les cristaux en cours de croissance, et des espèces structurantes (cations alcalins).

Le mélange obtenu après homogénéisation à température ambiante, est porté à la température de cristallisation de 105 °C, pendant sept jours, sous pression autogène.

En fin de synthèse, l'étuve est refroidie à l'air. Le mélange obtenu, qui se présente sous forme d'une phase solide et d'une phase liquide est filtré, afin de récupérer la phase solide. Cette dernière est lavée à l'eau distillée jusqu'à la quasi-neutralité des eaux de lavage pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes (pH final proche de 9). Enfin, la zéolithe est séchée dans une étuve réglée à la température de 95°C pendant 24 heures [96].

3.3.2. Protocole de synthèse de la zéolithe de type X

On dissout, sous agitation, les pastilles de soude dans l'eau bidistillée, puis on ajoute sous agitation l'oxyde d'aluminium, en continuant l'agitation jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Puis on ajoute en faible quantité une solution dioxyde de silicium sous agitation jusqu'à l'achèvement de réactif. Le mélange ainsi formé, est maintenu sous agitation à température ambiante pendant une nuitée.

Le mélange réactionnel est transféré dans un réacteur en acier inoxydable chemisés de téflon, puis chauffés à 105 °C pendant 07 jours sans agitation.

En fin de synthèse, le réacteur est refroidi à l'air. Le mélange obtenu, qui se présente sous forme d'une phase solide et d'une phase liquide est filtré, afin de récupérer la phase solide. Cette dernière est lavée à l'eau distillée jusqu'à la quasi-neutralité des eaux de lavage pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes (pH final proche de 9). Enfin, la zéolithe est séchée dans une étuve réglée à la température de 95°C pendant 24 heures [96].

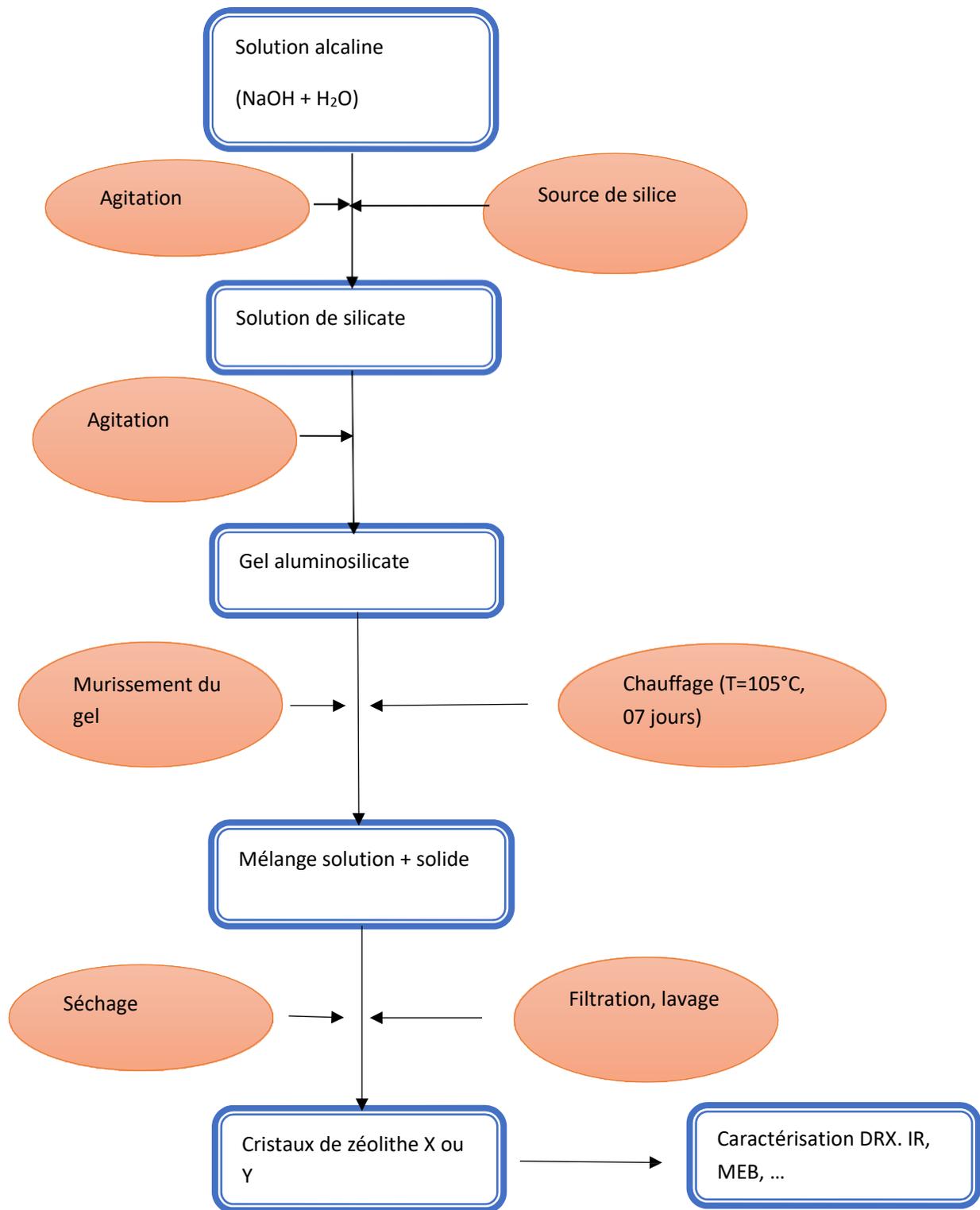


Figure 3.3 : Schéma de protocole de synthèse de la zéolithe X et Y [96]

Le matériau obtenu zéolithes X et Y sont utilisés pour traiter le rejet après filtration de grosses particules et d'éliminer les différents polluants.

3.3.3. Réactifs employés

Les principaux réactifs utilisés au cours des synthèses des zéolithes de type X et Y du solvant sont regroupés avec leurs caractéristiques dans le tableau III-1. Le solvant utilisé est l'eau bidistillé d'une grande pureté limitant ainsi l'introduction d'ions alcalins ou alcalinoterreux provenant du solvant [96].

Tableau 3.2 : Principaux réactifs utilisés lors de la synthèse de la zéolithe X et Y [96].

Réactifs	Pourcentage en poids				Fournisseur
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	
Silice colloïdale (Ludox AS-40)	40	-	-	60	SIGMAAL DRICH
Oxide d'aluminium	-	100	-	-	BIOCHEM
Soudeen Pastilles	-	-	NaOH > 98%	-	VWR Prolabo

3.4. Protocole d'élimination des polluants par le matériau microporeux

Nous avons suivi le protocole suivant : voir la Figure 3.3 Schéma de protocole de traitement par le matériau microporeux :

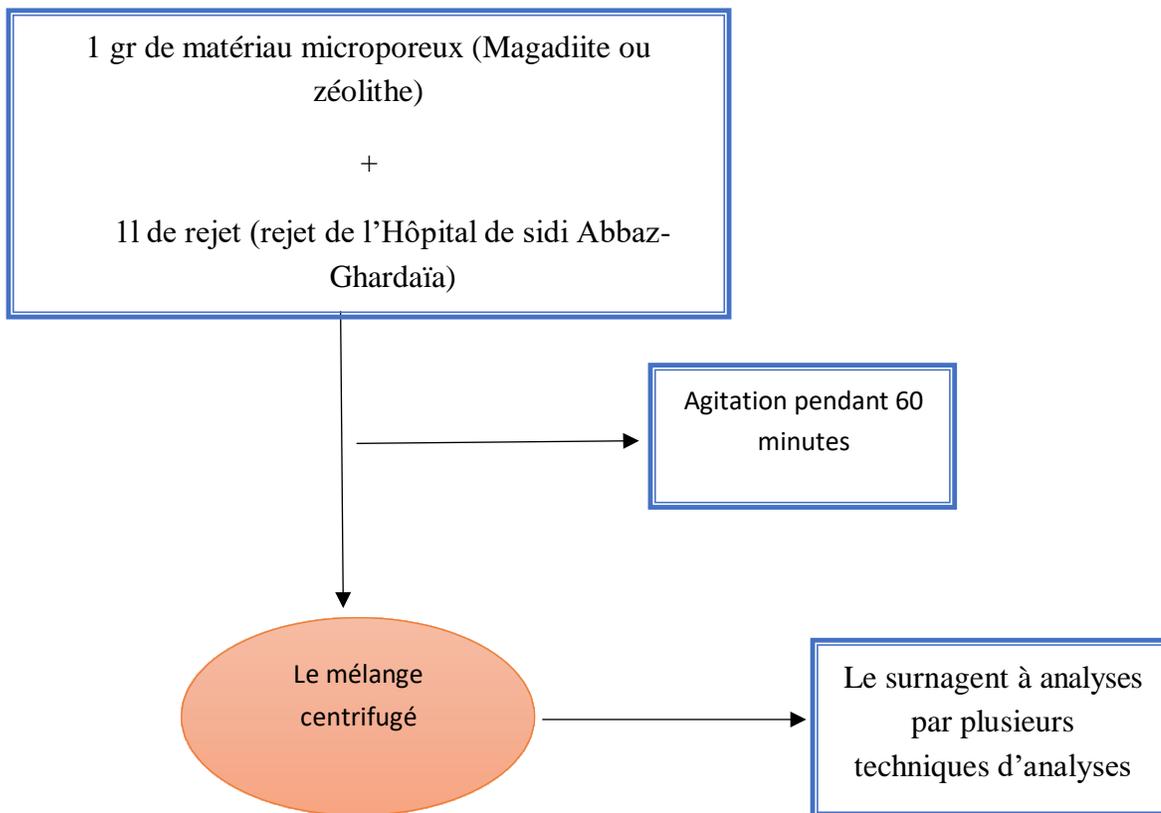


Figure 3.4 : Protocole d'élimination des polluants par le matériau microporeux

3.5. Protocoles d'analyses physico-chimiques utilisées

Après la synthèse de magadiite et zéolithe nous avons suivi les informations d'eau usée a étudié, avant et après l'utilisation de ces matériaux microporeux magadiite et zéolithe.

3.5.1. Détermination du Fer (Fe^{2+})

Principe

Au niveau de la distribution, le fer provient le plus souvent de l'action de l'eau sur les canalisations. Le fer ne présente aucun inconvénient du point de vue physiologique, c'est un élément essentiel de la nutrition humaine.

Le dosage se fait par spectrométrie moléculaire : Après oxydation en milieu acide, le fer est réduit à l'état ferreux et dosé par spectrophotométrie en utilisant la coloration rouge donnée par les sels ferreux avec la Phénanthroline^{1,10} [98].

3.5.2. Détermination de Nitrites (NO_2^-)

Principe

On réalise la diazotation de la sulfanilamide par NO_2^- en milieu acide et en présence de la Nnaphtyl éthylène diamine. Il se produit alors une réaction de copulation conduisant à la formation d'un complexe coloré pourpre permettant un dosage colorimétrique. La lecture des densités optiques est effectuée pour $\lambda = 543 \text{ nm}$ [99].

3.5.3. Détermination de Nitrates (NO_3^-)

Principe

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosoulate de sodium coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique [100].

3.5.4. Détermination de l'ammonium (NH_4^+)

Principe

Mesure spectrométrique du composé bleu formé par réaction de l'ammonium avec les ions salicylate et hypochlorite en présence de nitroprussiate de sodium.

Les ions hypochlorite sont générés in situ par hydrolyse alcaline du sel de sodium du dichloroisocyanurate de sodium [101].

3.5.5. Détermination des Phosphates (PO_4^{3-})

Principe

L'orthophosphate réagit avec le molybdate d'ammonium et le tartrate double d'antimoine et de potassium dans un milieu acide pour former un complexe phosphomolybdate. Ce complexe est réduit par l'acide ascorbique, donnant une coloration bleue proportionnelle à la concentration de phosphanate présente dans l'échantillon initial qui présente deux valeurs maximales d'absorption l'une vers 700 nm, l'autre plus importante à 880 nm. [99].

3.5.6. Détermination de l'Acidité (Potentiel hydrogène pH)

Principe

Le pH d'une solution est le logarithme ordinaire négatif de l'activité d'ions d'hydrogène. Le pH est en relation avec la concentration des ions hydrogène $[H^+]$ présent dans l'eau ou les solutions.

Cette méthode s'applique à notre eau rejet dont la température est comprise entre 0 et 60°C. La zone de détermination de cette méthode s'étend de pH 2,00 à pH 10,00 [99].

3.5.7. Détermination de Conductivité électrique

Principe

La conductivité électrique a été mesurée à l'aide d'un conductimètre et ramené à la température de 25°C.

La valeur de la conductivité est un paramètre cumulé pour la concentration en ions d'une solution mesurée, plus une solution contient de, sel, d'acide ou de base, plus sa conductivité est élevée. La conductivité électrique s'exprime généralement en micro siemens par centimètre ($\mu S/cm$).

Cette méthode s'applique à notre eau rejet. La zone de détermination de cette méthode s'étend de 50 à 3000 $\mu S/cm$ [102].

3.5.8. Détermination de salinité totale**Principe**

La salinité est la quantité totale des résidus solides contenue dans l'eau. Il existe une relation entre la teneur de sel dissous d'une eau et sa conductivité.

Toute fois la minéralisation déterminée par pesse de l'extrait n'est pas rigoureusement identique à celle calculée à partir de conductivité, en % [102].

3.5.9. Détermination des métaux lourds (Cd, Pb)**Principe**

Le principe consiste à aspirer l'échantillon sous forme liquide dans une flamme à une température de l'ordre de 1 700 à 2 550 °C, de sorte qu'il se forme une vapeur atomique (atomes neutres, libres et a l'état fondamental). On irradie cette vapeur avec une lampe spectrale à cathode creuse. Ces lampes émettent des raies de transition des atomes recherchés.

Seuls les atomes recherchés absorbent la radiation excitatrice. Ce qui nous permet de lier l'absorption lumineuse à la concentration des atomes étudiées. Cependant il y a toujours une absorption non spécifique si minime soit-elle. Cette dernière est significativement diminuée par l'emploi d'une lampe au Deutérium (correcteur de bruit de fond). [103]

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté :

- Synthèse de la magadiite ;
- Synthèse de zéolithes X et Y ;
- Et les méthodes d'analyses de quelques polluants minéraux dans le rejet

hospitalier brut et après traitement par le matériau microporeux.

A cause des conditions Covid-19 on a utilisé les résultats de deux mémoires : La première « Application d'un matériau microporeux (Magadiite) dans le traitement d'un rejet d'hôpital » ; La deuxième « Synthèse et utilisation de zéolithes X et Y dans l'élimination de quelques polluants minéraux d'un rejet hospitalier ». Les deux mémoires ont été réalisés en 2017. Dans le but de faire étude comparative. La première concerne la magadiite et la deuxième zéolithe (X et Y).

Etude comparative

4.1. Introduction

Dans ce chapitre sera consacré pour comparer les résultats d'élimination des polluants entre deux matériaux synthétique qui sont magadiite et zéolithe afin de déterminer l'efficacité dans le domaine environnement le procédé adopter s'appelle adsorption, pour réaliser cet objectif on a comparé entre les résultats de deux mémoires : « Application d'un matériau microporeux (Magadiite) dans le traitement d'un rejet d'hôpital » et "Synthèse et utilisation de zéolithes X et Y dans l'élimination de quelques polluants minéraux d'un rejet hospitalier ». Toucher ce sérieux problème environnemental traite des principales sources de pollution est la contamination des sols et des corps aquatiques par les effluents industriels riches surtout en métaux lourds par l'utilisation de ces matériaux.

4.2. Les analyses physico-chimiques de rejet

4.2.1. Les analyses physico-chimiques de rejet de magadiite

Tableau 4.1 : Résultats des analyses physico-chimiques de rejet avant et après traitement par magadiite [94].

Paramètre	Rejet brut	après traitement par magadiite	% d'élimination	Normes de rejets Algériennes (valeur limites maximales)[97]
Fe^{3+}	1,05	0,0104	99 %	6.5-8.5
Nitrite NO_2^-	0,165	0,04	75,75 %	2500-3500
Nitrate NO_3^-	0,363	0,058	84,02 %	-
Ammonium NH_4^+	35.96	23,56	34,48 %	30
Ortho phosphate PO_4^{3-}	-	0	-	-
Ph	7.45	7,61	-	-
Conductivité $\mu s/cm$	3990	4010	-	3
Salinité	2,3	2,3	0	0.5
Le Plomb Pb^{2+}	0,387	0,146	62,27 %	0.25
Le Cadmium Cd^{2+}	0,743	0,0719	90,32 %	10-50

4.2.2. Les analyses physico-chimiques de rejet de zéolithe

Tableau 4.2 : Résultats des analyses physico-chimiques de rejet avant et après traitement par zeolithes X et Y [96]

Parametre	Rejet Brute	Après Traitement par zéolithe X	% d'élimination	Après Traitement par zéolithe Y	% d'élimination	Normes de rejets Algériennes (valeur limites maximales) [97]
Fe^{3+}	0.664	0.208	68.67%	0.246	62.95%	3
Nitrite NO_2^-	5.12	1.52	70.31 %	1.92	62.50 %	1
Nitrate NO_3^-	45.186	1.417	96.86%	9.568	78.83%	1
Ammonium NH_4^+	269.6	78.24	70.98%	112.4	58.31	30
Ortho phosphate PO_4^{3-}	9.81	0.735	92.51%	1.962	80.00%	10-50
Ph	6.95	7.6	-9.35%	7.55	-8.63%	6.5-8.5
Conductivité $\mu\text{s/cm}$	10880	5800	46.69%	6220	42.83%	2500-3500
Salinité	5.8	3.2	44.83%	3.4	41.38%	-
Le Plomb Pb^{2+}	0.274	0.19	30.66%	0.165	39.78%	0.5
Le Cadmium Cd^{2+}	0.174	0.084	51.72%	0.084	51.72%	0.25

4.3. La comparaison faite par le % d'élimination

4.3.1. Élimination des minéraux

4.3.1.1. Élimination du Fer (Fe^{2+})

On constate que les pourcentages d'élimination du fer après utilisation de la magadiite est important égale à 99 %, et après l'utilisation de zéolithe X atteint les 68.67% et après l'utilisation de zéolithe Y proche de 62.95%.

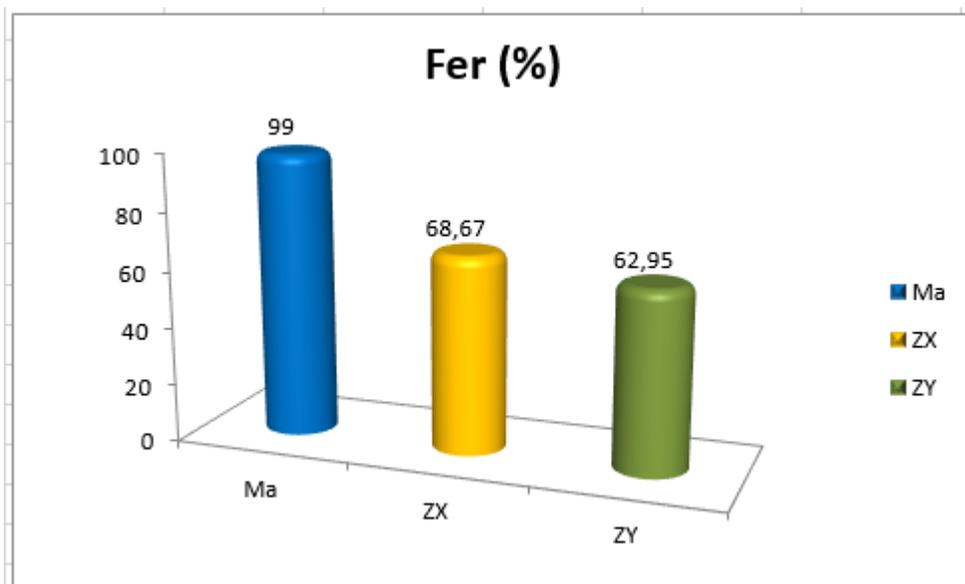


Figure 4.1 : Les pourcentages d'élimination du fer des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.

4.3.1.2. Élimination du nitrite (NO_2^-)

Nous notons que, le pourcentage d'élimination de nitrite dans la magadiite égale à 75.75% est supérieur par rapport la zéolithe X et Y qui sont égale a respectueusement 70.31% et 62.5 %.

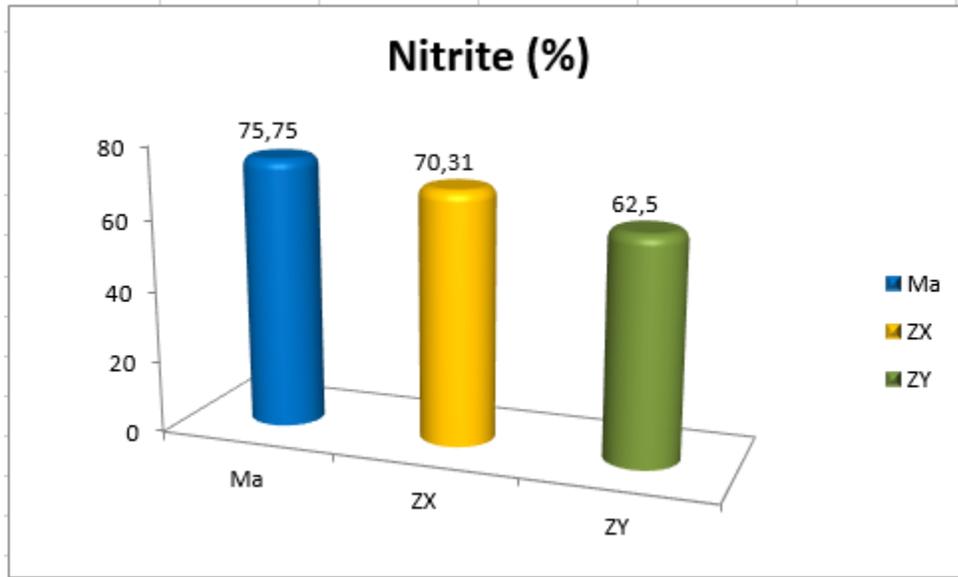


Figure 4.2 : Les pourcentages d’élimination du nitrite des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.

4.3.1.3. Élimination du nitrate (NO_3^-)

Le taux d’élimination après l’utilisation de la magadiite est 84.02% et de zéolithe x égale 96.86%.

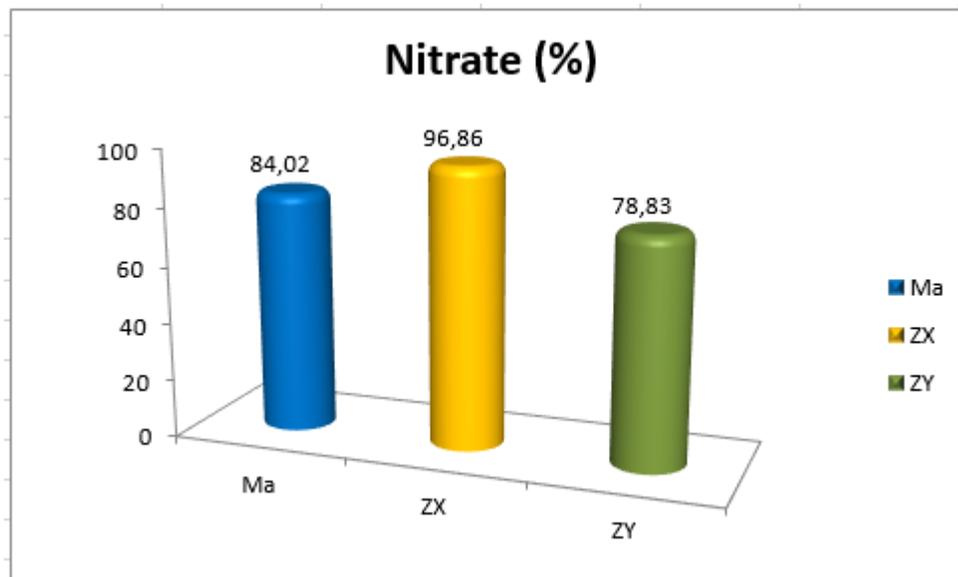


Figure 4.3 : Les pourcentages d’élimination du nitrate des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.

4.3.1.4. Élimination d'ammonium (NH_4^+)

Le pourcentage d'élimination à travers l'utilisation de la zéolithe important par rapport l'utilisation de la magadiite.

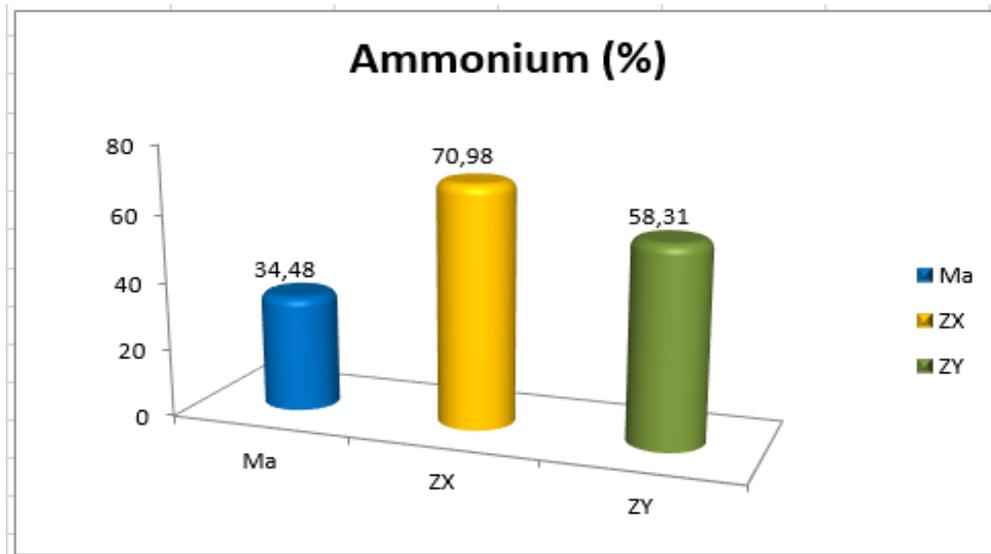


Figure 4.4 : Les pourcentages d'élimination d'ammonium des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.

4.3.1.5. Élimination du ortho-phosphate (PO_4^{3-})

Le pourcentage d'élimination à travers l'utilisation de la zéolithe important par rapport l'utilisation de la magadiite qui est pratiquement nul.

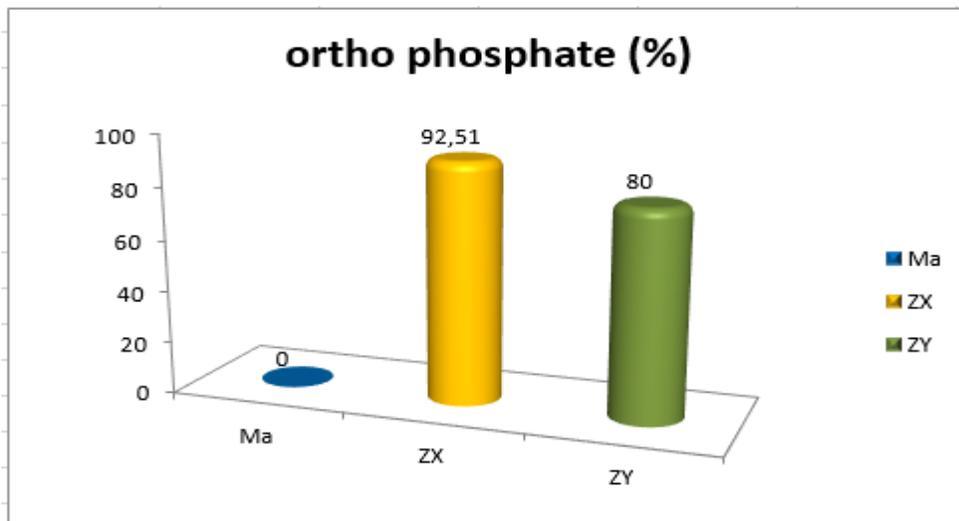


Figure 4.5 : Les pourcentages d'élimination d'ortho phosphate des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.

4.3.1.6. Élimination de la salinité totale

Nous notons que le pourcentage de salinité dans la magadiite est nul et après traitement par zéolithe x atteint 44,83%.

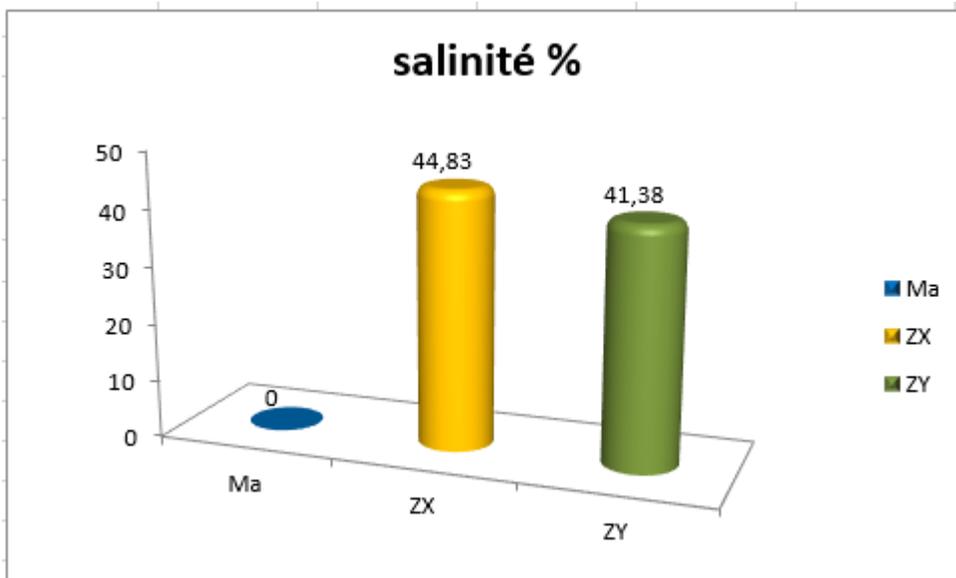


Figure 4.6 : Les pourcentages d'élimination de salinité totale des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.

4.3.1.7. Élimination du plomb (Pb)

On remarque que le pourcentage du plomb après utilisation de la magadiite est égale à 62,27% et après le traitement par zéolithe X et Y qui sont égale à respectueusement 30,66% et 39,78%.

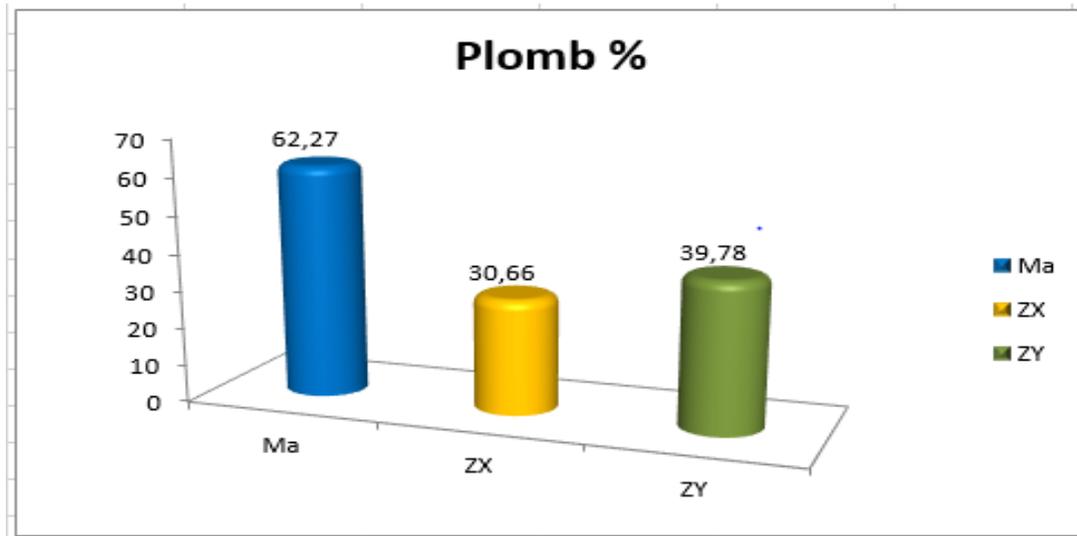


Figure 4.7 : Les pourcentages d'élimination du plomb des rejets hôpital traiter par magadiite, traiter par zéolithe X et traiter par zéolithe Y.

4.3.1.8. Élimination du cadmium (Cd)

On remarque que le pourcentage d'élimination du cadmium par magadiite vraiment important égale à 90,32% et le taux d'élimination du cadmium atteint 51,72% pour les deux types de zéolithes.

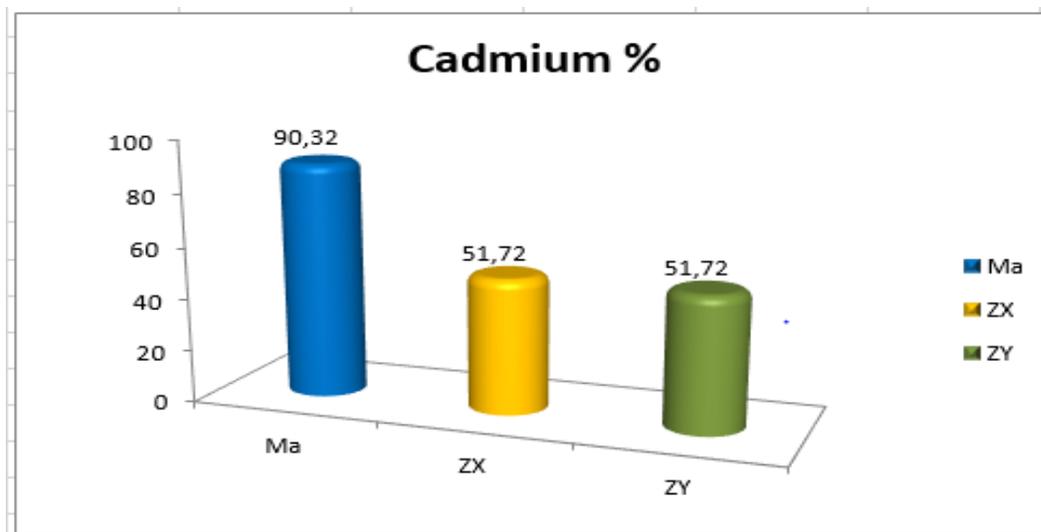


Figure 4.8 : Les pourcentages d'élimination de cadmium des rejets hôpital traités par magadiite, traités par zéolithe X et traités par zéolithe Y.

4.4. Comparaison des résultats entre magadiite et zéolithe

Tableau 4.3 : Comparaison entre magadiite et zéolithe

Paramètre	Magadiite	Zéolithe
Fe^{3+}	++	+
Nitrite NO_2^-	+	++
Nitrate NO_3^-	+	++
Ammonium NH_4^+	+	+++
Ortho phosphate PO_4^{3-}	-	++
Salinité	+	++
Plomb	+++	+
Cadmium	+++	+

On constate d'après ces résultats :

- Pour l'extraction des métaux lourds le pourcentage avoisine dans tous les cas les 100%

Concernant matériau magadiite.

- Pour les minéraux le pourcentage d'élimination par matériau zéolithe efficace.

- Le rendement d'adsorption de zéolithe X est mieux que zéolithe Y pour la majorité des polluant analysés

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude comparative entre deux matériaux microporeux magadiite et zéolithes. Ces résultats montrent que Les deux matériaux extraire bien les métaux lourds. Dans le but d'augmenter leur capacité d'adsorption, la magadiite-Na est intercalé par des molécules organiques. Et l'activation des zéolithes dans le but d'augmenter la surface spécifique et le volume poreux peut être faite par l'échange ionique.

Conclusion générale

Conclusion

Les travaux présentés dans cette mémoire décrivent des méthodes de synthèse de substances inoffensives et leur utilisation pour protéger l'environnement et les eaux usées car la pollution est devenue une menace majeure pour la vie humaine.

L'objectif principal de cette étude était la méthode de préparation et d'application de magadiite et de zéolithe dans l'adsorption de certains micropolluants pouvant être présents dans les eaux usées réduisent cette pollution. Qui a adsorbé la plupart des matériaux métalliques lourds.

Après étude comparative entre deux mémoires. La première « Application d'un matériau microporeux (Magadiite) dans le traitement d'un rejet d'hôpital » ; La deuxième « Synthèse et utilisation de zéolithes X et Y dans l'élimination de quelques polluants minéraux d'un rejet hospitalier ». Les résultats des analyses physiques et chimiques montrent que le pourcentage d'élimination de fer (Fe^{2+}) après l'utilisation de magadiite est 99% supérieur que de zéolithe qui est égale à 68.67% de type X et 62.95% de types Y même remarque pour nitrite le taux d'élimination important par magadiite par rapport zéolithes. Par contre le taux d'élimination important par zéolithes par rapport magadiite pour élément de nitrate. Le taux d'élimination d'ammonium atteint 34.48% par magadiite par contre zéolithe atteint 70.98 % on constate aussi que la teneur en ortho phosphate de la magadiite est nul par rapport zéolithe qui est égale 0.735mg/l de type X et 1.962mg/l de type Y leurs pourcentages qui sont respectivement 92.51% et 80%. Pour pH et la conductivité presque égaux pour les deux adsorbants.

L'adsorption des métaux lourds par des matériaux microporeux jouent un rôle très important dans la dépollution mais la sélectivité entre ces matériaux ou et métaux lourds c'est un sérieux problème environnemental. La magadiite atteint un taux d'élimination du plomb de 62.27% et du cadmium de 90.32% qui sont supérieurs par rapport zéolithe X et Y ces résultats sont égaux sont respectivement 39.78% et 51.72%.

Nous avons également observé que la zéolithe de type X donne un meilleur rendement que la zéolithe de type Y dans la plupart des polluants.

Il est peut-être intéressant de travailler sur l'augmentation de la surface spécifique et le volume poreux de ces matériaux, magadiite et zéolithe ; échange ionique par des molécules organiques ayant une masse molaire importante probablement réalise cet objectif.

Références Bibliographiques

Référence

- [1] Amokrane, S, Nibou, N. Using Algerian clay for the treatment of polluted aqueous solutions by Nickel. Fifth. Inter. Congr. Renew. Ener. Env. Sousse Tunisia Novem, (2010) 04-06.
- [2]] Simonot-Grange, M.H. Propriétés physico-chimiques de l'eau adsorbée dans les Zéolithes 13X et 4 A : Capacités thermiques de l'eau Adsorbée du système zéolithe-eau et De La zéolithe Anhydre, Journal thermochimique Acta, 01 (1986), 217-230.
- [3] Eugster, H. P. Science 1967, 157 - 1177.
- [4] Pal- Borbely, G. Auroux, A. Stud. Surf. Sci. Catal, 1995, 94 -55.
- [5] Halliche, D. Cherifi, O ; Auroux, A, Etude de l'acidité des zéolithes Y modifiées par différents cations : Application à la réaction de reformage sec du méthane, Journal Thermochemica Analytical Calorimetric 68 (2002), 997-1002.
- [6] Daimeï, C, Characterization of Anion-cationic surfactants removal of Methyl modified montmorillonite and its Application for the orange, Chemical Engineering journal, 17 (2011) , 1150- 1158.
- [7] Attention is drawn also to the report of the I.M.A.-I.U.Cr. Joint Committee on Nomenclature (Bailey, 1977), in which the following recommendations will be of special
- [8] Brahim khalil BENAZZOUZ, Etude par dynamique moléculaire des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite, 12 Février 2010, 21
- [9] WHITE. R. E, Principles and practice of soil science, the soil as a natural resource, The Journal of Applied Ecology, 01 (1999) 36-186.
- 10] J. JEFFREY. STEVENS, J. SHARON, J. ANDERSON And A. BOYD, FTIR Study of competitive Water - Adsorption, effect of water on adsorption efficiency, clays and clay minerals, Vol. 43. N°3, 318-323, 1995.
- [11] Laurent Caner, PHYLLOSILICATES DES SOLS : DE L'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION, 7 février 2011, 23 ; 26 - 27
- [12] M. Gautier, Interactions entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets, Thèse de doctorat. Université d'Orléans, (2008), 276.

Références Bibliographiques

- [13] J. M. Hartwell, "The Diverse Uses of Montmorillonite," Clay Miner., vol. 6, no. July, pp. 111–118, 1965.
- [14] BERGAYA. F, THENG. B.K.G., LAGALY. G: Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier (2006).
- [15] O. Castelein, Influence de la vitesse de traitement thermique sur le comportement du kaolin bio : application au frittage rapide, Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2000.
- [16] Liebau. F, Structural chemistry of silicates. Structures bonding and classification Berlin: Springer Verlag, 1985.
- [17] Eugster, 1967; Annehed et col, 1982; Du et de Leeuw, 2005; Vortmann et col, 1999 .
- [18] Shuqing. S, Qiuming. G. Jinhua. J, LU. G, Ling. Y, lettres matériaux, 2008, 62.
- [19] Armelle Baldeyrou – Bailly, Etude expérimentale et modélisation de la stabilité des phyllosilicates soumis à un fort gradient thermique, Thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, 4 -5
- [20] Fabien Hubert, Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré implications minéralogique et pédologique, Thèse pour l'obtention du grade de docteur de l'université de Poitiers (Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées) (Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006), 32- 33
- [21] Fatima Chachou, synthèse de la magadiite et des composites magadiite – polysaccharides – testes antibactériens, mémoire pour l'obtention du diplôme de magister, le 08 mai 2014, 4
- [22] Céline, Eypert- Blaison, Etude des propriétés physico-chimiques de silices lamellaires synthétiques : le rôle de l' eau, Thèse présentée à Laboratoire Environnement et Minéralurgie UMR CNRS 7569 l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 24 Septembre 2001, 8- 10, 13,14, 16, 17
- [23] YUH-RUEY.W, SEA-FUE.W, LI-CHUNG.C, Applied Clay Science 33, 2006, 73-77.
- [24] FLETCHER.R.A, BIBBY.D.M, Clays Clay Miner 35, 1987,318
- [25] MURASHI.H, Amer Mineral, 74, 1989, 1147-1151.
- [26] KWON.O.Y, JEONG.S.Y, SUH.J.K, LEE.J.M ,Hydrothermal syntheses of Na-magadiite and Na-kenyaite in the presence of carbonate, Bull. Korean Chem. Soc,8 No (1995), 737-741.
- [27] BENKHATOU.S, Extraction des métaux lourds par des silicates en feuillets intercalés par des molécules complexantes,2007.

Références Bibliographiques

- [28] BRENN.U, SCHWIEGER.W, KAREGE.H.G, In Proc. 12th Inter Zéolithe.
- [29] Ines BOUAZIZ KARIME, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Thèse en vue de l'obtention de doctorat de l'université de Toulouse, le 09 septembre 2014, 35.
- [30] Colin S. Cundy, Paul A. Cox, Chemical Review Volume 103, Issue 3 (2003),663.
- [31] P.Caullet, J.-L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, Eur. J. Solid State Inorg. Chem.28 (1991), 345.
- [32] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen,J.Am.Chem. Soc.104 (1982), 1146.
- [33] The Structure Commission, a été créé à la 4^e Conférence internationale sur les tamis moléculaires en 1977
- [34] F. Crönstedt, Kongl, Svenska Vetenskaps Academiens Handlingar Stockholm, (1956),17;120.
- [35] H. Eichhorn, Poggendorf Ann. Phys. Chem. (1858),105; 126
- [36] J.W.McBain, The sorption of gases and vapors by solids, Ed.George Routledge & sons, Londres (1932), chapitre 5
- [37] R.M.Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, J. Chem. Soc, (1959),195
- [38] brevet Américain R.M. Milton, U.S. Patent (1959), 2 ;882 ;243
- [39] brevet Américain R.M. Milton, U.S. Patent (1959) ,2 ; 882 ; 244
- [40] R.M. Barrer, P.J. Denny, E.M. Flanigen, U.S. Patent (1967), 3; 306; 922
- [41] R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski, U.S. Patent (1967), 3; 308; 069
- [42] R. Grosse, E.M. Flanigen, U.S. Patent (1977), 4; 061;724
- [43] E.M. Flanigen, R.L. Patton, U.S. Patent (1978), 4; 073; 865
- [44] J.-L. Guth, H. Kessler, R. Wey, Proceedings of the 7th Int. Zeol. Conf, Tokyo, Japan,121 (1986), Stud. Surf. Catal. 28, Eds. Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward, Kodansha Elsevier, Amsterdam
- [45] J. Rouquérol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pericone, J.D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1739
- [46] T.B. Reed, D.W. Breck, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956)5972
- [47] J.W. McBain, The sorption of gases and vapors by solids, Ed. George Routledge & sons, Londres (1932), chapitre5
- [48] G. Friedel, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 19 (1896)96
- [49]. N.F ,Chelishchev Natural Zeolithes 93: Occurrence, Properties, Use,

Références Bibliographiques

- International Committee on Natural Zeolites, Ed. Ming D. W, Mumpton A, Brockport, New York, **1995**, 525.
- [50] D. Mravec, J. Hudec, I. Janotka, Chem. Pap. 59 (2005) 62
- [51]. J. B Nagy., P Bodart, I Hannus. I, Kiricsi Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials”, DecaGen Ltd., Szeged, **1998**.
- [52]. A Dyer, “An introduction to zeolite molecular sieves”, John Wiley & Sons Ltd., Bath Press, Bath, **1988**.
- [53]. O.Talu, Gas purification and separation, 10 (3),**1996**, 149.
- [54]. H. P.Hsieh., “Inorganic membranes for separation and reactions”, Membrane science and technologies series, 3, Elsevier, **1996**, 311.
- [55]. C. J. Y Houssin., B. L., Mojet, C. E. A., Kirschhock, V Buschmann., P. A Jacobs, J. A., Martens, R. A van Santen., Proceedings of the 13th International Zéolithe Conference, Montpellier, **2001**, Ed. Galarneau A., Di Renzo F, Fajula F, Védrine J., 02 O 01.
- [56] Jérémy dhainaut, vers l’indentification d’inhibiteurs de croissance pour la synthèse de cristaux de zéolithes de taillenométrique, Thèse de doctorat.
- [57] E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V.Smith, Nature 271 (1978), 512
- [58] Z. Gabelica, J.-L. Guth, Angew. Chem. Int. Ed. 101 (1989), 60
- [59] J.-M. Chezeau, L. Delmotte, J.-L. Guth, Z. Gabelica, Zeolites 11 (1991) ,598.
- [60] R.J. Francis, D. O'Hare, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 19 (1998) ,3133
- [61] D.W. Breck, “Zéolithes Molecular Sieves- Structure chemistry and use”, John Wiley.Interscience, New York, (1974).
- [62] K.Vijayaraghavan, Yun Y.S, Biotechnol Adv, 26 (2008), 266.
- [63]. Abdel-Aty A.M, Ammar N.S, J. Adv. Res, 4 (2013), 367.
- [64] FREEDMAN BILL, Environmental Encyclopedia, Eds. Marci, Bortman, Peter, Brimblecombe , Mary Ann, Cunningham. , William P, Cunningham. , William, Freedman, (2003), 1:131-134.
- [65] CUNNINGHAM WILLIAM P, Environmental Encyclopedia. Eds. Marci Bortman, Peter Brimblecombe, Mary Ann Cunningham, William P. Cunningham, and William Freedman. Vol 2. 3rd ed Farmington Hills. MI: Gale, (2003), 2:1480-1482.
- [66] D. GOLDSTEIN BERNARD, Encyclopedia of Public Health. Ed. Lester Breslow. New York, macmillan Reference USA, (2002), 4 :936 – 941.

Références Bibliographiques

- [67] Mekaoussi N, Comportement des éléments chimiques dans les eaux de surface de Hammam Debagh (est Algérien), 2014,126.
- [68] Lounnas A, Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station Hamadi-Kroma de Skikda, 2009, 120.
- [69] FALLON L MD JR, Infancy through Adolescence: Heavy Metal Poisoning, Gale Encyclopedia of Children's Health, (2006), 4 :866-868.
- [70] Sun F., Wu F., Liao H., Xing B., Chem. Eng. J, 171 (2011) 1082.
- [71] N.Ertugay, Y.K.Bayhan, J. Hazard Mater, 154 (2008) 432.
- [72] Mudgal V., Nidhi M., Anurag M., The Open Nutraceutic. J, 3 (2010) 94.
- [73] Elimination des métaux lourds par zéolithes dans les eaux naturelles
- [74] K. Specht, T. Platzek, Textile dyes and finishes, Remarks to toxicological and analytical aspects, DeutLebensm-Rundsch (1995), 91, 352-359.
- [75] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science (2009), 22, 535-564.
- [76] R.L. Taken, R.J. Lewis, Registry of toxic effects of chemical substances, National Institute for Occupational Safety and Health DHHS (NIOSH) (1983), 2, 1981-1982.
- [77] J.C. Greene, G.L. Baughman, Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green algae *Selenastrumcapricornutum*, Textile Chemist and Colorist (1996), 28, 23-30.
- [78] L.W. Little, M.A. Chillingworth, in Reports on selected dyes and their effect, American Dye Manufacturers Institute, New York (1974).
- [79] A.E. Clarke, R. Anliker, Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Springer-Verlag, Berlin (1980).
- [80] Bourrelier P., Berthelin J, Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion, Lavoisier, Paris, 1998, CR, Acc Sci,42.
- [81] Mouloubou OR, Développements spectroscopiques pour l'étude de la matière organique du sol dans des extraits liquides, avec étude de son impact sur le comportement des métaux : application à un sol agricole amendé par du compost. Thèse de Doctorat. Université Aix-Marseille (France), 2015, 246.

Références Bibliographiques

- [82] Singh O., Labana S, Pandey G, et al, Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil, *ApplMicrobiol Biotechnol.*61, 2003 ,405–412.
- [83] Huynh TMD, Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/microflore tellurique, Thèse de Doctorat Université de Paris Est (France), 2009, 170.
- [84] Robert M, Juste C, Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol. In club CRIN Environnement et Ministère de l'environnement, Spéciation des métaux dans le sol. Paris: CRIN, 1999.
- [85] Fu et Wang, 2011 ; Monier et Abdel-Latif, 2013 ; Wang et col, 2016
- [86] journal officiel de la république Algérienne, 2006.
- [87] Abdel-Mageed AB, Oehme FW, A review on biochemical roles, toxicity and interactions of zinc, copper and iron: IV. Interactions, *Veterinary and human toxicology*, 1990, 32:456–458.
- [88] Zerahn B, Kofoed-Enevoldsen A, Jensen BV, et al. Pulmonary damage after modest exposure to zinc chloride smoke. *Respiratorymedicine*, 1999, 93 :885–890.
- [89] De Burbure C, Buchet J-P, Leroyer A, et al, Renal and neurologic effects of cadmium, lead, mercury, and arsenic in children: evidence of early effects and multiple interactions at environmental exposure levels, *Environmental health perspectives*, 2005, 114 :584–590.
- [90] Keegan GM, Learmonth ID, Case C. A systematic comparison of the actual, potential, and theoretical health effects of cobalt and chromium exposures from industry and surgical implants, *Critical reviews in toxicology*, 2008, 38 :645–674.
- [91] Nishijo M, Nakagawa H, Morikawa Y, et al, Mortality of inhabitants in an area polluted by cadmium: 15 year follow up, *Occupational and environmentalmedicine*,1995,52:181–184.
- [92] M. Hamzah, Dynamique, comportement et toxicité des éléments traces métalliques à l'interface eau-sédiment dans l'estuaire de la Seine, Thèse de Doctorat, Université de Lille 1 (France), 2012, 263.
- [93] N. BOUZIANE, ELIMINATION DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE PAR VOIE PHOTOCHIMIQUE ET PAR ADSORPTION SUR LA BENTONITE ET LE CHARBON ACTIF EN POUDRE, le 30 mai 2007,15-16.

Références Bibliographiques

- [94] F. FENNICHE, Application d'un matériau microporeux (Magadiite) dans le traitement d'un rejet d'hôpital, le 21/05/2017, 49-51 ;54
- [95] I. BENCHIKH, Etude de silicates pour l'oxydation de molécules organiques, THESE Pour obtention du Grade de Docteur, le 02juillet 2017, 61-63
- [96] S. MOSBAH, Synthèse et utilisation de zéolithes X et Y dans l'élimination de quelques polluants minéraux d'un rejet hospitalier, le 25/05/2017, 58-60
- [97] P. Caullet, J.-L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, Eur. J. Solid State Inorg. Chem.28 (1991) 345
- [98] J.RODIER, Analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. Paris (2005), Dunod, 8^{ème} édition.
- [99] MODE D'EMPLOI DU FABRICATION-NA 751 : Eaux potables, eaux minérales-détermination du pH- Déterminations de nitrite et de phosphate.
- [100] J.RODIER, NORME AFNOR T90-012, 1978.
- [101] ISO 7150/1 : Qualité de l'eau - Dosage de l'ammonium – méthode spectrométrique manuelle : norme ISO 5667 :2004 (F) Qualité de l'eau –échantillonnage.
- [102] MODE D'EMPLOI DU FABRICATION-NA 749 : Qualité de l'eau – détermination de la conductivité électrique.
- [103] KH. BENDADA, BOULAKRADECHE .M .W: Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la Détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds. Thèse de master, U.S.T.H.B, 2011.

Annexes

ANNEXE 1



Photo N°1 : filtration de magadiite par pompe à vide

ANNEXE 2



Photo N°2 : la masse de magadiite après le synthèse