

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique



Université de Ghardaïa

N° d'ordre
N° de série :

Faculté des sciences et Technologie
Département des sciences et Technologie

Mémoire de fin d'étude présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : génie des procédés

Spécialité : génie chimie

**Par : AMINA LAOUAR
OUARDA LAOUAR**

Thème

**Contribution à l'étude de l'élimination de quelque
métaux lourds par l'utilisation de Zeolithes LTA (A)
dans les eaux usées.**

Soutenu publiquement le : 23/06/2018

Devant le jury :

M. SALEH CHERIF	Maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Président
M. M^{ED} SALAH AGGOUN	Maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Encadreur
M. A.HAKIM LAKHDARI	Maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Examineur
M. KHALED MANSOURI	Maître Assistant B	Univ. Ghardaïa	Examineur

Année universitaire 2017/2018

Remerciements

Nous remercions en premier lieu Dieu le tout grand de nous avoir donné la puissance et la volonté pour terminer cette tâche.

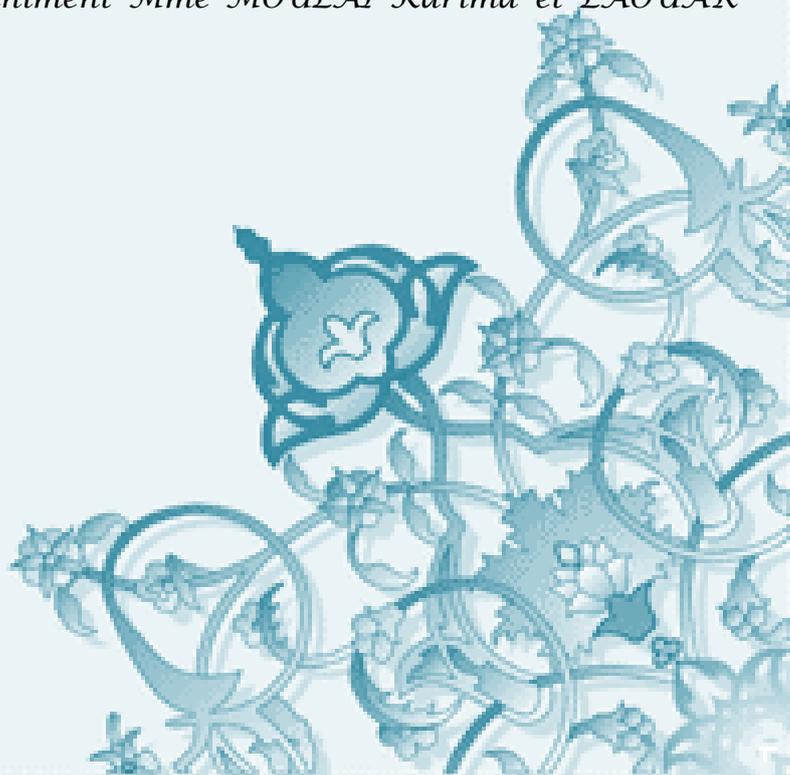
Nos remerciements les plus sincères et les plus distingués pour M AGGOUN notre promoteur. Sans oublier le MAC HADJ SAID AËK pour leur soutien de notre travail à l'université de Ouargla.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre Co-promoteur Mlle BAHAZ hanan pour la bienveillance, la patience et la tendresse maternelle avec laquelle elle nous a suivies.

Nous exprimons nos respectueuses gratitudees à M CHËRIF SALEH maître-assistant pour avoir accepté de présider ce jury.

Nous remercions également M LAKHDARI A.HAKIM et M MANSORI KHALËD Y. qui ont bien voulu examiner ce travail.

Nous tenons à remercier infiniment Mme MOULAI Karima et LAOUAR Bouchra pour leurs aides.



Dédicaces

Avant tous,
je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné
le courage et la patience pour réaliser et accomplir ce modeste travail

Je dédie...

A celle qui ma allaiter l'amour, la patience, le courage, en témoignage et
en gratitude de son dévouement, son réconfort moral

à toi ma très très chère mère

A celui qui n'a jamais jamais cessé de m'encourager ; Soutenir ; de me pousser en
avant afin de donner mon meilleur et pour sa confiance totale

à toi mon leader cher père

A Mon cher marri Brahim Pour tout l'encouragement, le respect que tu m'as offert

À MES CHERS PETIT enfant Mohamed Abd elghani, Siham , Ahmed Omar

Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, Votre joie
et votre gaieté me comblent de bonheur. Puisse Dieu vous garder, éclairer
votre route et vous aider à réaliser à votre tour vos vœux les plus chers.

Que dieu vous bénit et vous protège

Je dédie...

A mes adorables sœurs :

Ouarda ,Hadjer,Meriem,Chafia,Bouchera,Asma

A mon unique ange mon aimable frère : Mustapha

Et pour tous ceux qui j'ai partagé avec eux les bons moments et à toutes
mes amies

Pour vous tous je dédie ce travail

AMINA



Dediees

Avant tous,

*je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné
le courage et la patience pour réaliser et accomplir ce modeste travail*

Je dédie...

*A celle qui ma allaiter l'amour, la patience, le courage, en témoignage et
en gratitude de son dévouement, son réconfort moral*

à toi ma très très chère mère

*A celui qui n'a jamais jamais cesser de m'encourager ; Soutenir ; de me pousser en
avant afin de donner mon meilleur et pour sa confiance totale*

à toi mon leader cher père

Que dieu vous bénit et vous protège

Je dédie...

A mes adorables sœurs :

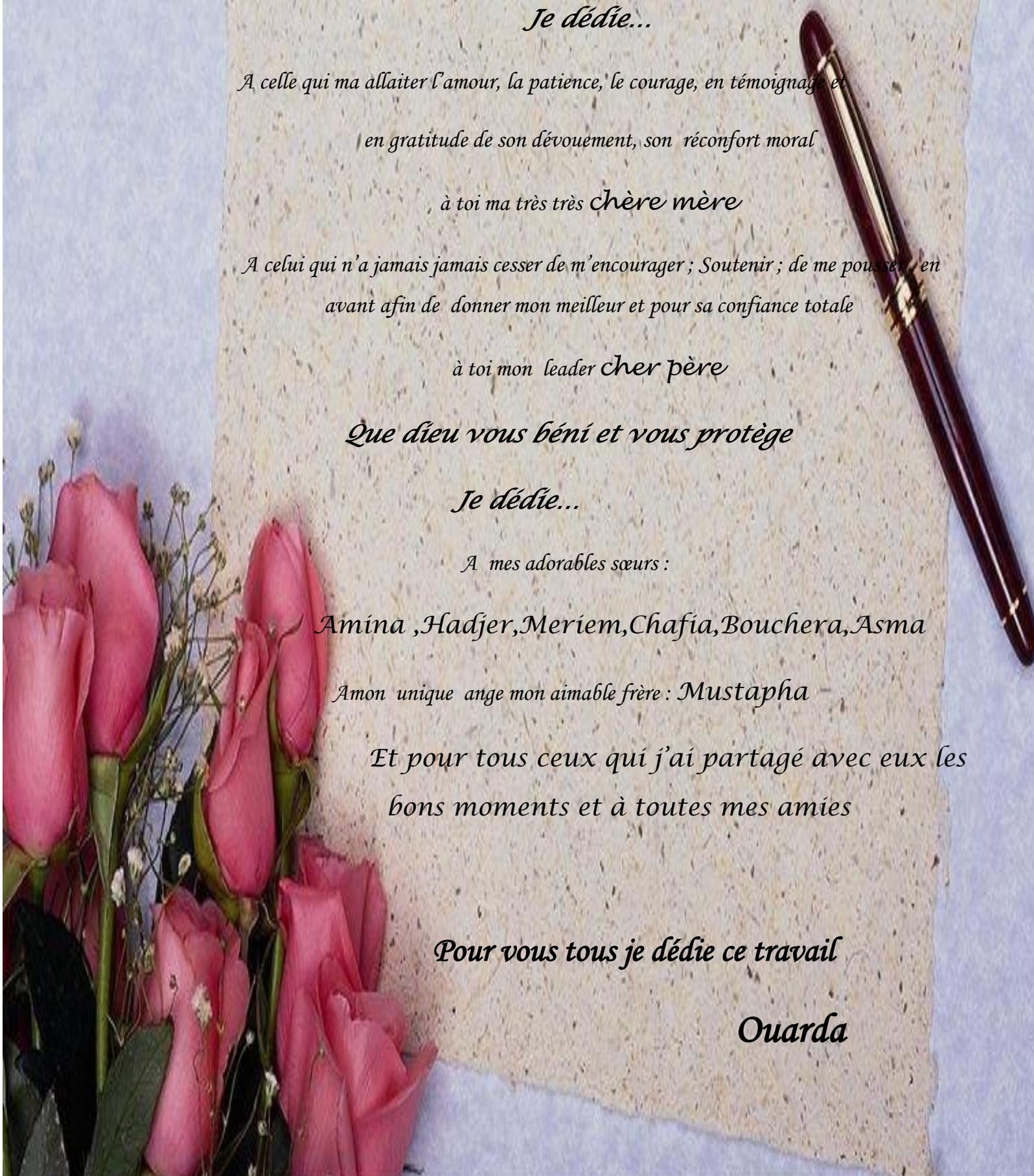
Amina ,Hadjer,Meriem,Chafia,Bouchera,Asma

Amon unique ange mon aimable frère : Mustapha

*Et pour tous ceux qui j'ai partagé avec eux les
bons moments et à toutes mes amies*

Pour vous tous je dédie ce travail

Ouarda



LISTE DES TABLEAUX

<u>N tableau</u>	<u>Nom de tableau</u>	<u>Page</u>
Tableau II.1.	Origine de quelques codes structuraux de zéolithes.	22
Tableau II.2.	Principales applications des zéolithes dans le domaine de l'échange cationique.	27
Tableau III.1.	Principaux réactifs utilisés lors de la synthèse de la zéolithe A	45
Tableau III.2.	Diffractogrammes des rayons X de zéolithe de type LTA	50
Tableau III.3.	Pics caractéristiques de la zéolithe de type LTA.	51
Tableau III.4.	Principales vibrations IR concernant la zéolithe LTA.	53
Tableau III.5	résultats d'analyses physico chimique de rejet brute, après traitement par zéolithe A	64
Tableau III.6	taux de variation de (pH) après traitement par zéolithes	65
Tableau III.7	taux d'élimination de (conductivité) après traitement par zéolithes	66
Tableau III.8	taux d'élimination de (Pb^{2+}) après traitement par zéolithes	67
Tableau III.9	taux d'élimination de (Cd^{2+}) après traitement par zéolithes	68
Tableau III.10	taux d'élimination de (Cu^{2+}) après traitement par zéolithes	69

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

<u>N figures</u>	<u>Nom de la figure</u>	<u>Page</u>
Figure I- 1	Démarche en vue du choix d'un procédé de traitement d'un déchet.	14
Figure II.1.	Exemple de trois matériaux ayant des formes de pores très différentes	20
Figure II.2.	Enchaînement des tétraèdres SiO ₄ et AlO ₄ .	23
Figure II-3.	Unités secondaires de construction (SBU) et leur symbole ; entre parenthèses est donnée la fréquence d'apparition. Chaque arête correspond à une liaison Si-O-Si. D'autres symboles sont également utilisés : 4 ou S4R ("single four ring" pour cycle à quatre atomes T) ,4-4 ou D4R ("double four ring" pour double cycle à quatre atomes T), 6 ou S6R ("single six ring" pour cycle à six atomes T), 6-6 ou D6R ("double six ring" pour double cycle à six atomes T).	25
Figure II.4.	Représentations de la cage sodalite (cage β).	38
Figure II.5.	Exemples de structures zéolithiques SOD, LTA et FAU.	38
Figure II.6.	Structure de la zéolithe de type LTA	39
Figure II.7.	Position des sites cationiques dans la maille de la zéolithe A.	40
Figure III-1.	Regard de prélèvement de brute a analyse	44
Fugire III.2.	Organigramme de synthèse de la zéolithe de type A.	47

Figure III.3.	Classification des isothermes selon Brunauer et coll. [7].	55
Figure III.4.	Schéma de protocole de traitement par zéolithe A	56
Figure III.5	Courbe d'étalonnage de Cadmium	59
Figure III.6	courbe d'étalonnage de Cuivre	60
Figure III.7	courbe d'étalonnage de Plomb	60
Figure III.8	Diffractogrammes des rayons X de zéolithe de type LTA	62
Figure III.9	Vibrations IR concernant la zéolithe LTA.	63
Figure III.10	pH du rejet brut, après traitement par zéolithe A.	65
Figure III.11	Conductivité des rejets brute, après traitement par zéolithe A	66
Figure III.12	Concentration d'ions Pb^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe A	67
Figure III.13	Concentration d'ions Cd^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe A	68
Figure III.14	Concentration d'ions Cu^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe A	69

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERE

Introduction.....	1
Chapitre I : Méthodes de traitement des eaux usées	
I.1.Introduction.....	4
I.2. Pollution de l'eau	4
I.2.1. Pollution domestique et urbaine	6
I.2.2. Pollution industrielle	6
I.2.3. Pollution naturelle.....	7
I.3. Principaux types de polluants	7
I.3.1. Matières en suspension (MES)	8
I.3.2. Matières colloïdales	8
I.3. Polluants dissoutes dans l'eau	8
I.4. Métaux lourds	9
I.4.1. Cuivre	9
I.4.2. Zinc	10
I.4.3. Plomb	10
I.4.4.Chrome.....	11
I.5. Procèdes de dépollution	13
I.5.1. Procèdes de transfert liquide-solide	14
a. Oxydoréduction	14
b. Précipitation : Mise à pH	14
c. Echange d'ions	15
d. Adsorption.....	16
I.5.1. Procèdes de transfert liquide-solide	14
e. Electrolyse	16
I.5.2. Procèdes de transfert membranaire	16
a. Osmose inverse	17
b. Electrodialyse	17
I.5.3. Procèdes biologiques	17
CHAPITRE II : Les zéolithes	
II.1.Introduction.....	19
II.2.Historique	21
II.2.1. Structure cristalline.....	22
II.2.2. Propriétés et applications des zéolithes.....	26
L'échange ionique.....	26
L'adsorption et la séparation des molécules.....	28
La catalyse.....	29
II.3. Synthèse des zéolithes.....	31
II.3.1. Synthèse par voie hydrothermale.....	31
II.3.2. Mécanismes de cristallisation des zéolithes.....	32
a Nucléation.....	32
b.Croissance cristalline.....	32
II.3.3. Paramètres déterminant la zéolithisation.....	33
II.3.2. Mécanismes de cristallisation des zéolithes.....	32
a.Alcalinité.....	33
b.Température de cristallisation.....	33
c.Durée de cristallisation.....	34

d.Rapport molaire SiO ₂ /Al ₂ O ₃	34
e.Agent structurant.....	34
f.Sources d'aluminium et de silice.....	35
g.Mûrissement du gel.....	35
h.Ensemencement.....	36
II.4. ETUDE SUR LA ZEOLITHE DE TYPE LTA (A).....	37
II.4.1. Description de la zéolithe LTA (A).....	37
II.4.2. Structure et composition chimique de la zéolithe A.....	38
II.4.3. Les sites cationiques.....	40
II.4.4. Echange ionique dans la zéolithe A.....	41
II.3.5. Propriétés et applications de la zéolithe A.....	41
CHAPITRE III : Partie expérimental	
III.1. Introduction.....	44
III.2. Echantillonnage.....	44
III.3. Méthode de synthèse.....	45
III.3.1 Réactifs utilise pendant la synthèse.....	45
III.3.2Préparation du gel et synthèse hydrothermale de la zéolithe de type A.....	46
III.3.3 Mode opératoire.....	48
a.Préparation gel aluminosilicat.....	48
b.Cristallisation.....	48
c.Filtration.....	48
d.Séchage.....	48
III.3.4.Techniques de caractérisation des zéolithes de type A.....	49
a.la diffraction des rayons X (DRX).....	49
b.Analyses par microsonde électronique (EDAX).....	51
c.la spectroscopie infrarouge (FTIR).....	51
d.la microscopie électronique à balayage (MEB).....	53
e.l'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote.....	54
III.4.5 Protocole de traitement.....	56
III.3.6. Protocoles d'analyses physicochimiques utilisées.....	57
a. Détermination de Potentiel d'hydrogène (pH).....	57
b- Détermination de Conductivité électrique (CE).....	57
c- détermination des métaux lourds.....	58
c-1 Préparation de solution du plomb, cuivre et cadmium.....	58
c-2 Mode de prétraitement d'échantillons (méthode de dosage des métaux lourds).....	58
c-3 Etablissement des courbes d'étalonnages.....	59
c-4 Principe de l'analyse.....	61
c-5 Lecture des résultats.....	61
III-4- Résultats de synthèse de zéolithes A.....	62
III-5- Résultats de traitement de rejet par zéolithes A.....	64
III-5-1.Variation de pH.....	65
III-5-2 variation de la conductivité.....	66
III-5.3 élimination du plomb Pb ²⁺	67
III-5-4 élimination du cadmium Cd ²⁺	68
III-5-5 élimination du cuivre Cu ²⁺	69
III-6 Interprétation des résultats.....	70
Conclusion générale.....	71
References bibliographié.....	72

INTRODUCTION GENERAL

INTRODUCTION GENERALE

Depuis des siècles, l'environnement (atmosphérique, terrestre et aquatique) a été soumis à la pression croissante des activités humaines et industrielles dont les effets se font déjà ressentir.

Les ressources en eau, menacées par l'évolution climatique, et par les activités humaines, industrielles et agricoles, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance.

L'eau potable est le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme il est clair pour tous, que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est un bravache et/ou une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de diminuer au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents.

L'évolution des règlements en substance de dépollution oblige les industries à réduire de plus en plus les teneurs résiduelles en polluants dans leurs rejets. Les phénomènes qui contribuent à la dégradation de la qualité de l'eau de manière générale et par suite à la perturbation de l'écosystème se reproduisent et se condensent. Le rejet des eaux usées chargées en matières polluantes, dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable est un prétexte de préoccupation croissant compte tenu des effets indésirables qu'elles peuvent engendrer sur la santé humaine et sur l'environnement.

Les spécifications de la qualité d'eau exigent le recours à des technologies toujours plus précisément. Parmi les technologies conventionnelles pour le traitement du rejet des eaux usées chargées en matières polluantes (organique ou minérale) on peut citer la précipitation chimique, l'échange d'ion, l'osmose inverse, le traitement électrochimique et l'adsorption [1]. Parmi les différents traitements décrits ci-dessus, la technologie d'adsorption ou synthétiques comme les zéolithes est reconnue par de nombreux auteurs comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux, en termes de coût initial, de flexibilité et de simplicité de conception ou synthétiques comme les zéolithes.

De nos jours, des études multiples sur les zéolithes sont réalisés par des chercheurs. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des zéolithes par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par la disponibilité de la matière première qui rentre dans la composition des zéolithes.

INTRODUCTION GENERALE

Par ce présent travail, nous proposons de tester la capacité de zéolithe synthétisée au niveau de laboratoire d'université de Ghardaïa, zéolithe A dans l'étude de l'élimination des métaux lourds des eaux usés.

Les zéolithes sont largement employées comme catalyseurs dans l'industrie du pétrole, adoucisseurs d'eau dans le domaine de la détergence, tamis moléculaires dans la purification et la séparation des gaz, sans oublier leurs applications en échange ionique et adsorbant, dans les traitements anti-pollution et dans l'industrie agro-alimentaire.

L'objectif de notre travail est d'élaborer de zéolithe de type A pure et bien cristallisé en vue de les utiliser pour la récupération des métaux lourds.

Dans cette perspective et dans un premier temps, le travail expérimental a consisté à optimiser la synthèse de zéolithe de types A en suivant un plan systématiques de condition de synthèse.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de la récupération de quelques métaux lourds en solution selon un processus d'adsorption en utilisant la zéolithe synthétisée.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres auxquels viennent s'ajouter une introduction générale et une conclusion.

Le premier est une étude bibliographique nous avons abordé les principales sources de pollution des eaux et les différentes techniques utilisées pour la dépollution des rejets, nous intéressons entre autres de phénomène d'adsorption. Dans le deuxième chapitre, sur les zéolithes et ses structures ainsi que les différents facteurs influençant sur la synthèse de la matière en question. Le troisième chapitre est consacré à la phase expérimentale on précisant la mode opératoire de synthèse de zéolithe A, la description des méthodes d'analyses utilisées dans ce travail, les résultats d'analyses et les discussions des résultats.

**METHODES DE
TRAITEMENT
DES EAUX USEES**

I.1. Introduction

L'eau ; pour les êtres humains, les plantes et les microorganismes, les animaux, est la matière première la plus importante sur notre planète. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau [1]. Elle se répartit approximativement de la manière suivante: l'eau atmosphérique : 0,001 %, les eaux de surface (lacs, fleuves, rivières) (0,02 %), les eaux souterraines (0,63 %), les glaces polaires (2,15 %) et l'eau salée (97,2 %) [2]. La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

Les effluents industriels désignent tous les rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en produits industriels. Ces effluents industriels sont infiniment hétérogènes, leurs compositions chimiques varient en fonction du procédé mis en œuvre et notamment du domaine industriel. Ils couvrent un large spectre de polluants chimiques de nature différente : matières organiques (hydrocarbures, phénol, pesticides,...) et minérales (métaux lourds, radioéléments, fluorures, phosphore...) à divers degrés de toxicité[3].

La tâche actuelle du spécialiste en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des principes connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation ont augmenté la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs, ce qui donne naissance à de nouveaux problèmes. Les polluants organiques et minéraux engendrent autant de cas que le spécialiste doit résoudre de façon technique et économique [4].

I.2. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Elle a pour origines principales,

l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels. Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante [1-2]. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, ... Cette diminution de l'oxygène dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.
- La présence de produits toxiques (rejetés sous différentes formes) : Ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes, et effet différé ou à long terme ; par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels.
- Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation. Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire de phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), de carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie.
- Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).

- La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé. L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement.

Les origines de la pollution des eaux de surface sont variées, Il y a toutes les formes de pollutions consécutives aux activités humaines, qu'il s'agisse des pollutions domestiques et urbaines, industrielles ou agricoles, mais il existe aussi la pollution naturelle.

I.2.1. Pollution domestique et urbaine

Elle est constituée des eaux usées domestiques qui contiennent des graisses, des savons et détergents, des matières en suspension et des matières dissoutes organiques ou minérales, mais aussi les eaux usées rejetées par les installations collectives. Ces eaux sont généralement acheminées vers des stations d'épuration et sont traitées avant rejet dans le milieu naturel.

I.2. Pollution industrielle

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...),
- Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),
- Des métaux (traitements de surface, métallurgie),
- Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),
- Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetières, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, ...

I.2.3. Pollution naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine.

Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, ... Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions.

I.3. Principaux types de polluants

Un polluant est toute substance d'origine naturelle ou anthropique qui s'accumule dans l'eau ou le sol et modifie l'équilibre naturel de ces écosystèmes. Il peut s'agir de substances naturelles (espèces métalliques, pétrole brut, nitrates...) ou artificielles (pesticides organiques, solvant organochlorés, gasoil...).

Toute pollution ne représente pas nécessairement un risque pour l'environnement. Le risque n'existe que si la concentration du polluant dépasse un certain seuil. Pour un certain nombre de polluants, il existe des normes qui précisent les teneurs en dessous desquelles on considère que le polluant ne présente pas de risque pour l'environnement. Ce risque dépendra non seulement de la toxicité du polluant, mais aussi de son aptitude à s'accumuler dans les tissus biologiques.

Dans ce volet, on passera en revue un certain nombre de polluants fréquemment rencontrés dans les eaux. Il est à noter qu'un polluant peut être présent à l'état dissous (le plus fréquent) ou colloïdale ou encore sous forme de suspension.

I.3.1. Matières en suspension (MES)

Les MES désignent toutes les matières minérales ou organiques, biodégradables ou non, qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les MES confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond ; elles diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent [2]. Elles peuvent rendre les eaux très opaques et provoquer aussi une eutrophisation. Dans le milieu naturel, les MES proviennent des effets de l'érosion et des débris d'origine organique. Les eaux résiduaires urbaines et industrielles contribuent également à l'élévation des matières en suspension, notamment les rejets en provenance des industries agroalimentaires et de la chimie [3].

I.3.2. Matières colloïdales

Les matières colloïdales sont des MES de même origine mais dont la décantation est extrêmement lente : ce sont de très fines particules dont la taille est inférieure à 1 µm qui se trouvent sous forme de suspensions colloïdales très stables pratiquement impossibles à décanter sous l'effet naturel de la gravité. L'ensemble des matières colloïdales est responsable de la turbidité et de la couleur des eaux.

III.3. Polluants dissous dans l'eau

La pollution est due à la présence de substances organiques et/ou minérales solubles dans l'eau. Ces matières peuvent être organiques (pesticides, hydrocarbures, composés phénoliques, colorants...) ou inorganiques (métaux nitrates, nitrites, azote, phosphates, sulfates, chlorures...).

Nous nous intéressons plus particulièrement, par la suite dans cette étude, à la pollution des métaux lourds ; dont les plus présents sont les cations de métaux lourds, des colorants ; dont les plus toxiques étant les colorants cationiques, et des perturbateurs endocrâniens ; tels

que le BPA, en raison de leurs implications dans plusieurs problèmes environnementaux et sanitaires.

I.4. Métaux lourds

De nos jours, le problème des métaux lourds est devenu préoccupant. Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques. La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis [3]. La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état de trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité [5]. Ce type de pollution pose un problème de préoccupation majeure car ils ne sont pas biodégradables et peuvent ne pas être métabolisés ou décomposés, ils vont de ce fait s'accumuler dans l'environnement et provoquer ainsi une intoxication aux métaux lourds et certaines d'entre eux sont bioaccumulables au long de la chaîne alimentaire, et peuvent de ce fait se concentrer dans les organismes vivants, et ainsi atteindre un taux très élevé dans certaines espèces consommées par l'homme. Les effets nuisibles du métal dépendent de ses caractéristiques spécifiques. Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd que nous avons choisis comme cibles dans ce travail sont : le cuivre, le zinc, le plomb, le chrome,...

I.4.1. Cuivre

Élément chimique de numéro atomique $Z = 29$. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés et diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, en métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, le cuivre est également utilisé pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. En dehors des pollutions industrielles ou d'utilisations agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [6]. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. Dans l'environnement du lieu de travail, une

contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur [7], On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène. Plusieurs études scientifiques montrent la présence d'un lien entre l'exposition à long terme à des concentrations élevées de cuivre et le déclin de l'intelligence chez les jeunes adolescents [8].

I.4.2. Zinc

La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui signifie essentiellement que de plus en plus le zinc se retrouve dans l'environnement. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, tel que l'exploitation minière, la combustion du charbon et des déchets et essentiellement par l'industrie de l'acier vu que l'utilisation principale du zinc est la galvanisation des aciers. La quantité du zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes pour l'environnement et pour la santé. Le zinc peut interrompre l'activité du sol car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et des vers de terre.

De ce fait, la décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie. Bien que l'homme puisse gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très haute quantité de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose [9].

I.4.3. Plomb

C'est l'un des métaux le plus anciennement et le plus largement utilisé par l'homme. C'est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Sa toxicité est connue depuis l'Antiquité et elle est toujours d'actualité. Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat d'une activité humaine [10].

Le plomb est l'un des métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air (15%) [11]. Le plomb peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que: une perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie, une augmentation de la pression artérielle, des problèmes rénaux,

des perturbations du système nerveux, déclin de la fertilité masculine et une perturbation du comportement des enfants: agressivité, comportement impulsif, hyperactivité... L'ingestion de plomb doit être évitée, particulièrement par les femmes enceintes et les jeunes enfants, qui sont les plus sensibles. Les maladies et les symptômes qu'ils provoquent chez l'être vivant sont regroupés sous le nom de saturnisme.

I.4.4. Chrome

Le chrome, est un élément largement distribué dans la croûte terrestre, le principal minéral étant la chromite. Il existe sous les formes réduites trivalente (III) pour le chrome issu de la roche-mère, et oxydé hexavalent (VI), dans certains effluents industriels bruts (avant traitement).

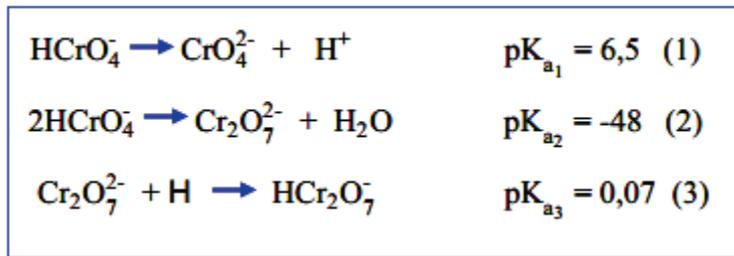
Le chrome est utilisé sous forme de chromite dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie chimique. On le trouve également sous la forme de ferrochrome, utilisé pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. Le chromage est utilisé pour donner un aspect décoratif et assurer une bonne résistance à la corrosion atmosphérique. Les bichromates sont les plus employés dans les industries chimiques. Les sels hexavalents, sont utilisés en tannerie, les explosifs, la céramique, dans la peinture et la teinture, le traitement du bois et par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Cependant, le stockage inadéquat et des structures défaillantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles [11].

Le chrome peut exister sous plusieurs formes de valence pouvant aller de -2 à +6. Les formes les plus couramment rencontrées avec les valeurs de pH et de potentiel redox trouvées dans l'environnement sont les formes Cr (VI) et Cr (III). La forme Cr (III) est considérée comme la plus stable dans l'environnement. Dans les conditions environnementales courantes le chrome (III) se trouve en solution aqueuse sous forme de Cr^{3+} , $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3$ et $Cr(OH)_4^-$

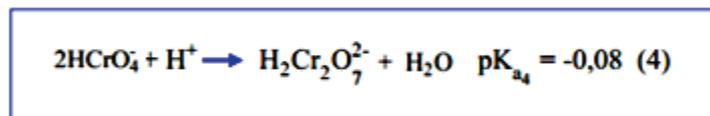
Le chrome (VI) est un puissant oxydant, on le trouve sous forme d'oxyanions qui sont très solubles dans l'eau. Mise en solution aqueuse, la spéciation du chrome est relativement complexe du fait de l'existence d'un équilibre entre une forme basique, le chromate et les

CHAPITRE I METHODES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES

différentes formes acides. Les différents équilibres existant entre les espèces du chrome (VI) ont été décrits dans la littérature :



En milieu très acide, en présence d'acide nitrique ou d'acide perchlorique, il peut avoir la formation de H_2CrO_4 :



Le chrome trivalent est un nutriment essentiel pour l'homme et, une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. L'adsorption excessive de chrome trivalent peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées.

Le chrome hexavalent est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome. Le chrome hexavalent peut inhiber l'activité enzymatique de la benzopyrène-hydroxylase, peut provoquer d'une irritation et une ulcération de la muqueuse gastro-intestinale et, occasionnellement, une encéphalite ainsi qu'un grossissement du foie. Le chrome hexavalent n'a pas d'effet en général sur les noyaux cellulaires isolés de l'ADN purifié, mais il peut engendrer tous les types d'effets génétiques dans les cellules intactes chez les mammifères in vivo [11].

I.5. Procèdes de dépollution :

La production de déchets non ultimes, issus, pour l'essentiel du secteur industriel, semble pour l'instant inévitable. Les filières de traitement des centres spécialisés visent alors différents objectifs :

- Permettre le recyclage total ou partiel de ces déchets ;
- Faciliter leur valorisation sous forme de matière ou d'énergie ;
- Permettre leur retour « éco-compatible » dans l'environnement après détoxification ou stabilisation-solidification
- Enfin, les décomposer, plus ou moins complètement, en espèces chimiques plus «inoffensives».

Ces filières nécessitent la mise en oeuvre de techniques très variées qui relèvent de différentes disciplines scientifiques : thermique, mécanique, physique, chimie, physico-chimie ou biologie [12]. Le choix d'un procédé de traitement répond à une démarche rationnelle dont les principales étapes sont décrites figure **I-1**. Ce choix passe, au préalable, par la détermination des objectifs applicables au déchet : valorisation ou élimination. Après avoir déterminé les contraintes liées au milieu récepteur et les caractéristiques du déchet étudié, le choix du ou des procédés se fera après une étude technico-économique et cindynique (science très récente qui étudie les catastrophes).

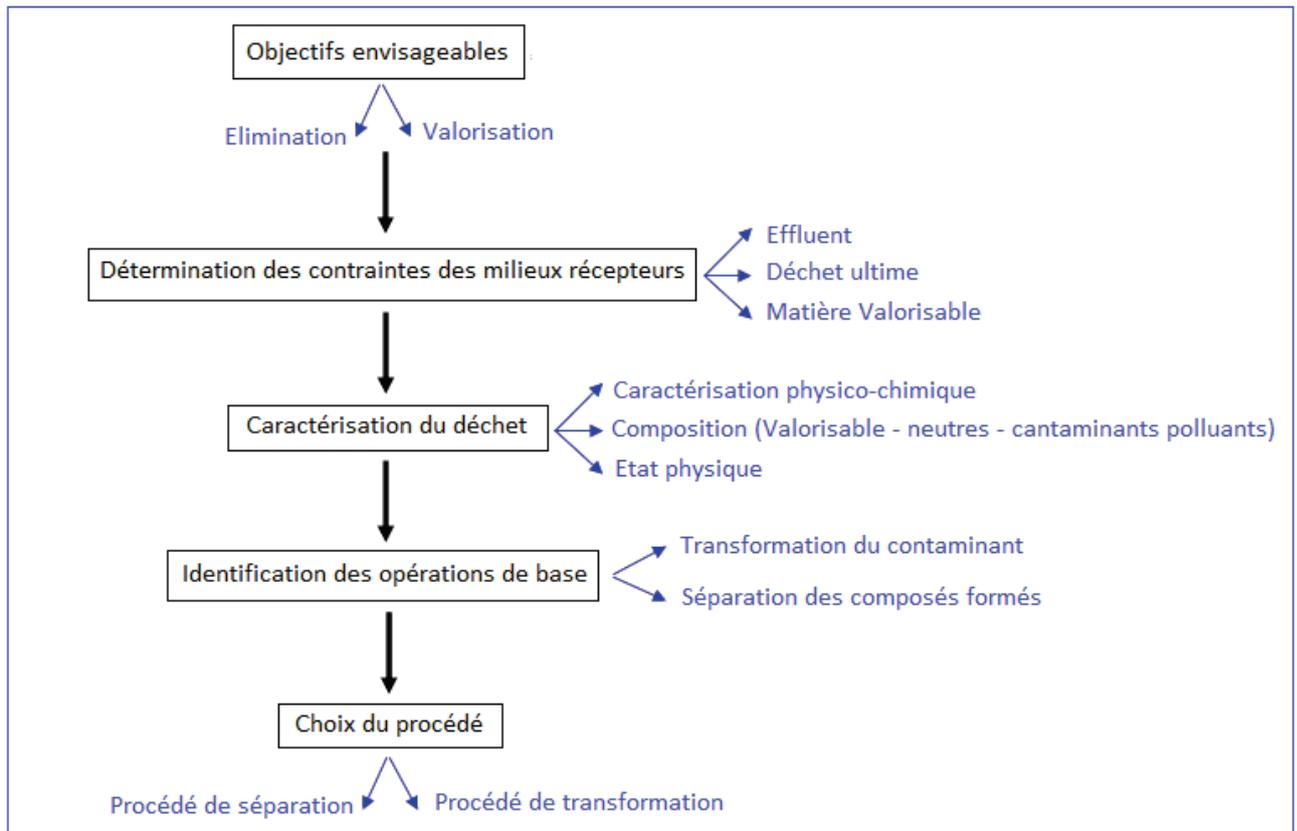


Figure I- 1. Démarche en vue du choix d'un procédé de traitement d'un déchet.

Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de dépollution visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients. Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques.

I.5.1. Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption)

a. Oxydoréduction

L'objectif poursuivi lors du traitement des déchets par oxydoréduction est la transformation des polluants : [13]

- Soit en une forme moins nocive pour l'environnement et qui peut être rejetée dans le milieu naturel
- Soit en une forme dont l'extraction et la stabilisation sont facilitées.

b. Précipitation : Mise à PH

C'est l'une des techniques d'épuration la plus couramment utilisée. Elle représente, en effet, 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds dissous. La précipitation des eaux résiduaires a deux objectifs :

- Transformer les ions métalliques en solution en composés insolubles, ce qui permet alors leur séparation ultérieure après décantation et filtration ;
- Ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH compatible avec les conditions de rejet dans le milieu récepteur.

Le traitement des eaux usées par précipitation provoque la décantation des ions métalliques sous forme de composés peu solubles (souvent des hydroxydes) [12]. La précipitation des métaux présents dans les effluents acides est effectuée le plus souvent à l'aide de chaux ou de soude.

c. Echange d'ions

Les systèmes échangeurs d'ions sont constitués de résines possédant un squelette obtenu par polymérisation, plus un groupement actif capable d'échanger des ions mobiles avec d'autres ions de même signe. L'échange ionique est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge continue dans une solution, exemple un métal (cation), sont éliminés par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ion) pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide [14]. Cependant, ce traitement est limité par la présence d'impuretés dissoutes et de matière organique ainsi que par les alcalino-terreux qui entrent en compétition avec les métaux lourds.

d. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules à la surface d'un solide par des forces d'interactions faibles de type Van der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. L'adsorption est généralement utilisée pour la rétention des polluants organiques en phase aqueuse ou la capture de polluants minéraux ou organiques dans les gaz [12]. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé.

e. Electrolyse

L'électrolyse consiste à imposer un courant entre deux électrodes plongées dans un électrolyte. Il se produit alors des phénomènes :

- D'oxydation à l'anode et de réduction à la cathode.
- De réaction chimique entre les espèces présentes dans l'électrolyte et les espèces formées.
- De transport (migration sous l'effet du champ électrique, diffusion).

L'électrolyse est un procédé ancien et maîtrisé, utilisé de manière industrielle depuis plus d'un siècle pour le revêtement des pièces métalliques. Elle a été mise en oeuvre pour la récupération des métaux nobles tels que l'or et l'argent dans certains déchets industriels [12].

I.5.2. Procédés de transfert membranaire

Une membrane est une barrière mince (de quelques nanomètres à quelques millimètres) dans laquelle permet le passage de certaines entités chimiques sous l'effet d'une force de transfert (Gradient de pression, de concentration, de température, de potentiel électrique...).

La séparation par les procédés à membrane présente différents avantages par rapport aux techniques traditionnelles (évaporation, distillation, cristallisation...) [12].

a. Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression. C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires [13].

b. Electrodialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse, l'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface [13].

I.5.3. Procédés biologiques

Les procédés biologiques sont utilisés pour le traitement secondaire des eaux résiduaires urbaines et industrielles. Le but des traitements biologiques est d'éliminer la pollution organique soluble au moyen de micro-organismes, bactéries principalement. Les micro-organismes hétérotrophes, qui utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie, ont une double action :

- La matière organique est en partie éliminée sous forme gazeuse lors de la minéralisation du carbone avec production de CO₂ dans les procédés aérobies et de biogaz [CO₂ + CH₄] dans les procédés anaérobies.
- Transformée en particules solides constituées de micro-organismes issus de la multiplication bactérienne. Ces particules peuvent être facilement séparées de la phase liquide par des moyens physico-chimiques tels que la décantation par exemple [14].

LES ZEOLITHES

II.1.Introduction

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant un grand nombre de cavités et de pores. L'existence de cette porosité crée une surface interne importante. Ces matériaux sont classés par l'IUPAC en trois différentes catégories, selon la taille de leurs pores [15] :

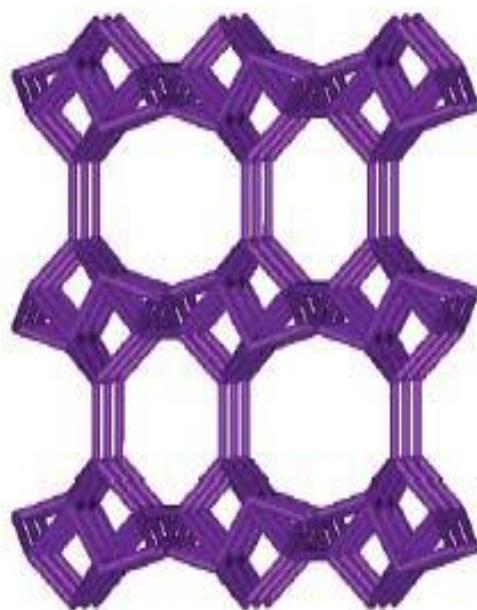
- ✓ Les matériaux microporeux qui possèdent des pores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- ✓ Les solides mésoporeux dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm ;
- ✓ Les solides macroporeux dont les pores mesurent plus de 50 nm.

Les matériaux poreux peuvent être amorphes ou cristallisés.

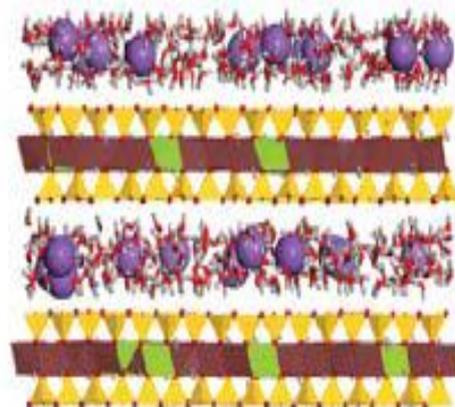
- ✓ Les matériaux amorphes sont plus nombreux, citons comme exemples les charbons actifs et les gels de silice. La distribution de taille des pores est très large et la forme des pores très irrégulière.
- ✓ Les matériaux cristallins, comme les zéolithes. La taille et la forme des pores sont bien contrôlées.

Parmi les matériaux mixtes organiques-inorganiques qui ont été développés, nous pouvons citer les MOF (Metal Organic Framework) dans lesquels des centres inorganiques en général des cations métalliques sont reliés par des molécules organiques, et les matériaux organo-siliciques [16].

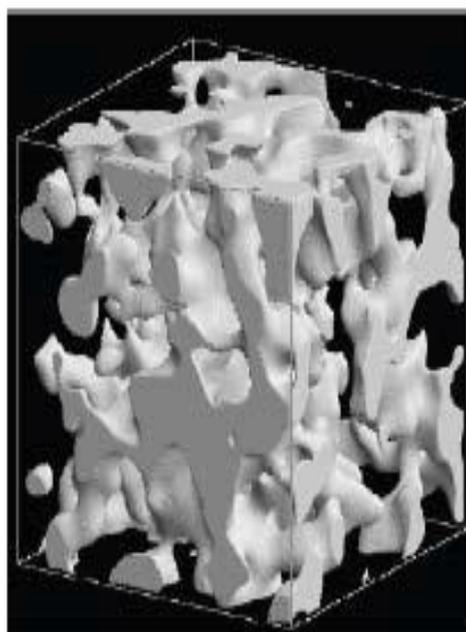
Les zéolithes font partie des matériaux microporeux. On regroupe les matériaux microporeux et mésoporeux dans la famille des matériaux nanoporeux (taille de pores inférieure à 50 nm). Trois exemples de matériaux poreux sont représentés sur **la figure II.1** [15].



(a) Un matériau cristallin : une zéolithe



(b) Un matériau régulier : une argile, la montmorillonite



(c) Un matériau amorphe : un modèle de verre Vycor (développé par Roland Pellenq)

Figure II.1. Exemple de trois matériaux ayant des formes de pores très différentes [15].

II.2 Historique

Les zéolithes sont des solides microporeux cristallins dont le diamètre des pores est inférieur à 20 Å (d'après la nomenclature de l'IUPAC). La notion de zéolithes fut évoquée pour la première fois en 1756 par le minéralogiste Suédois Cronstedt [17] dont l'attention fut attirée par la propriété particulière de ces minéraux de dégager d'importantes quantités de vapeur d'eau sous l'effet du chauffage, donnant l'impression d'être en ébullition.

Il les nomma ainsi, littéralement "pierre qui bout", du grec "zéo" (bouillir) et "lithos" (pierre).

Un nombre considérable d'études sur les zéolithes est présenté dans la littérature et un grand nombre de publications et brevets ont été établis [18].

Les zéolithes naturelles sont rares et sont généralement contaminées à divers degrés par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes. Elles ont des compositions et des propriétés variables selon l'origine du minerai [19]. Pour cette raison, les zéolithes naturelles sont exclues de beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles. Les zéolithes synthétiques présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme. Ces paramètres sont extrêmement importants pour certaines applications telles que les utilisations catalytiques dans l'industrie pétrolière [20].

A ce jour, plus de 170 types structuraux zéolithiques comprenant également les matériaux phosphates sont répertoriés [21] et 55 zéolithes naturelles sont connues [22]. A chaque topologie de charpente est attribué un code composé de trois lettres proposé par la Commission Structure de l'IZA (International Zeolite Association). Ces codes font référence à une zéolithe existante, naturelle ou synthétique : LTA (Linde Type A), FAU (Faujasite), MOR (Mordénite), CHA (Chabazite), OFF (Offrétite). Par exemple, la zéolithe naturelle Faujasite et ses équivalents synthétiques, les zéolithes X et Y appartiennent au type structural FAU. Ces trois zéolithes se différencient par leur rapport Si/Al qui est de 2 pour la Faujasite naturelle, entre 1 et 1,5 pour la zéolithe X et entre 1,5 et 3 pour la zéolithe Y [23].

Le **tableau II.1** regroupe les différentes origines de quelques codes structuraux de zéolithes.

Code structural	Abréviation	Nom complet	Type
BEA	BEA	Bé ta	Synthétique
EMT	EMC-2 (two)	Elf Mulhouse Chimie - Two	Synthétique
EUO	EU-1 (one)	Edinburgh University - One	Synthétique
FAU	FAU	FAU jasite	Naturel
IFR	ITQ-4 (four)	Instituto de TecnologiaQuimicaValencia – FouR	Synthétique
LTA	Linde Type A	ZeoliteA(Linde Division, Union Carbide)	Synthétique
MEL	ZSM-11 (eleven)	ZeoliteSoconyMobil -ELEven	Synthétique
MFI	ZSM-5 (five)	ZeoliteSoconyMobil - FIVE	Synthétique
MOR	MOR	Mordénite	Naturel
STF	SSZ-35 (thirty-five)	Standard Oil Synthetic Zeolite - Thirthy-Five	Synthétique
SOD	SOD	Sodalite	Synthétique

Tableau II.1. Origine de quelques codes structuraux de zéolithes.

II.2.1. Structure cristalline

Les zéolithes sont des solides cristallins basés sur un arrangement tridimensionnel de tétraèdres TO₄ (SiO₄ et AlO₄) où chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. L'enchaînement de ces tétraèdres qui se coordonnent par les atomes d'oxygène forme des sous-unités (**Figure II.2**). Ces unités de base s'assemblent ensuite en réseau tridimensionnel par répétition de blocs identiques : la maille élémentaire [24]. Cette structure cristalline

ménage un réseau de canaux, cages et cavités ayant accès à la surface du cristal. Leurs dimensions régulières, de l'ordre de celles des molécules usuelles, sont à l'origine de l'appellation "tamis moléculaires". Le diamètre des pores varie entre 2 et 13 Å selon la zéolithe [25].

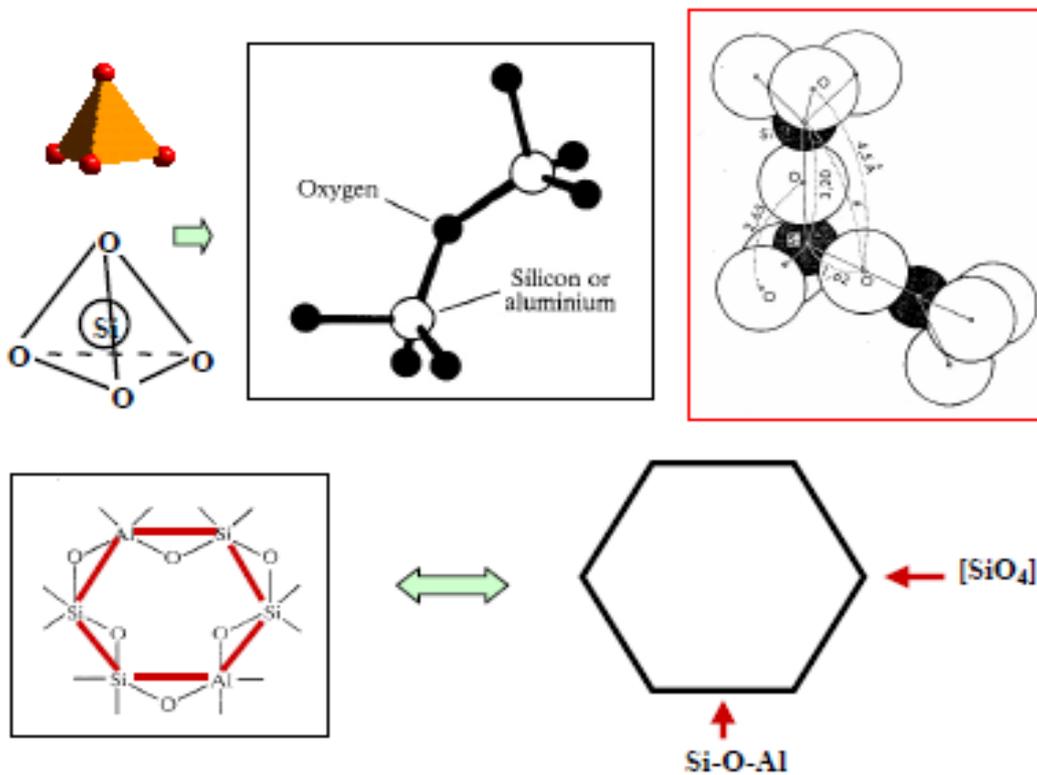
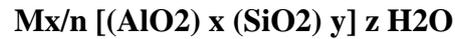


Figure II.2. Enchaînement des tétraèdres SiO₄ et AlO₄.

Les charges négatives de la charpente dues à la substitution partielle du silicium tétravalent par l'aluminium trivalent sont compensées par des cations appelés, cations de compensation. Généralement, ce sont des cations de métaux alcalins (Na⁺, K⁺...) ou alcalinoterreux (Ca²⁺, Ba²⁺...) [26] auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolithes synthétiques, des cations ammonium [27].

Il convient de noter également que le terme "zéolithe" n'est plus restreint aux aluminosilicates mais désigne également tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substituée par d'autres éléments tels que des éléments trivalents (T = Al, Ga, B, Fe...) [28] ou tétravalents (Ge, Ti ...) [29,30].

D'une manière générale, la formule chimique d'une zéolithe de type aluminosilicate se rapportant à une maille élémentaire peut s'écrire :



Où M: désigne un cation échangeable de valence n,

x : est le nombre d'atomes d'aluminium, responsable du nombre de cations M ;

y : est le nombre d'atomes de silicium ;

x + y : représente le nombre de tétraèdres par maille élémentaire ;

y/x : représente le rapport Si/Al ;

z : représente le nombre de molécules d'eau adsorbées, éliminées après activation thermique du solide.

Leur structure peut être obtenue par l'assemblage d'unités secondaires de construction ou SBU (Secondary Building Units), les unités primaires de construction étant bien sûr les tétraèdres (TO4). La même SBU peut être à la base de la construction de plusieurs types de zéolithes (**Figure II.3**). Le nombre de SBU répertoriées est passé de 16 en 1996 à 20 à l'heure actuelle.

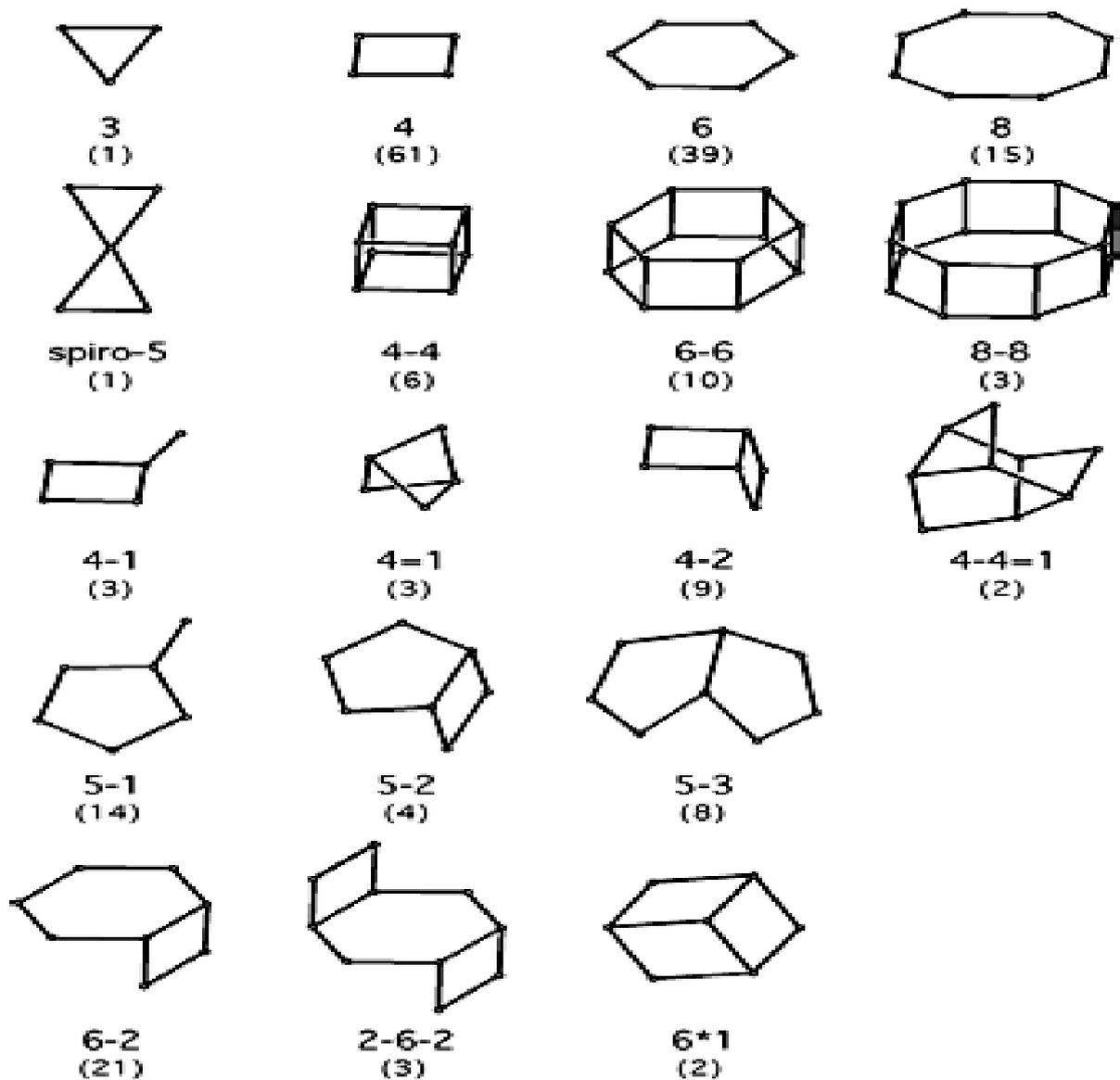


Figure II-3. Unités secondaires de construction (SBU) et leur symbole ; entre parenthèses est donnée la fréquence d'apparition. Chaque arête correspond à une liaison Si-O-Si. D'autres symboles sont également utilisés : 4 ou S4R ("single four ring" pour cycle à quatre atomes T), 4-4 ou D4R ("double four ring" pour double cycle à quatre atomes T), 6 ou S6R ("single six ring" pour cycle à six atomes T), 6-6 ou D6R ("double six ring" pour double cycle à six atomes T).

II.2.2. Propriétés et applications des zéolithes

Grâce à la forme régulière du réseau cristallographique des zéolithes, ces dernières présentent des propriétés remarquables :

- ✓ une porosité importante et parfaitement calibrée qui est liée à la structure cristalline des zéolithes, permet la séparation sélective des molécules organiques selon leur taille ;
- ✓ un fort degré d'hydratation et de manière réversible ;
- ✓ un taux d'échange ionique le plus élevé par rapport aux autres minéraux au contact des solutions électrolytiques ;
- ✓ une grande stabilité thermique ;
- ✓ une propriété d'adsorption liée directement au volume des cages et des supercages.

Le volume libre offert par les zéolithes permet aux molécules de gaz de pénétrer dans les cavités, de s'y fixer et de s'y accumuler sous l'effet des forces électrostatiques qui règnent à l'intérieur.

Compte tenu des propriétés que présentent les zéolithes décrites précédemment, de nombreuses applications couvrant plusieurs domaines peuvent être rencontrées. Ces matériaux sont utilisés dans les domaines suivants : échange ionique, adsorption, séparation et catalyse.

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 ionique. Par exemple, suite au désastre de Tchernobyl, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs [31].

a. L'échange ionique

L'opération de l'échange ionique sur un solide constitue à remplacer tout ou une partie des ions fixés sur la surface de ce solide par d'autres ions fournis par une source extérieure.

Les zéolithes possèdent des propriétés particulières dues à leur structure tridimensionnelle ouverte. Du fait de la coordinence 4 que prend l'aluminium, la charpente aluminosilicate porte des charges négatives qui sont compensées par des cations métalliques alcalins ou alcalinoterreux situés généralement dans les canaux.

La principale application industrielle des zéolithes est liée à l'échange d'ions. La zéolithe LTA associée aux détergents permet d'adoucir les eaux par échange de leurs cations Ca^{2+} et Mg^{2+} par Na^+ (substitution des polyphosphates dans les lessives afin d'éviter les phénomènes d'eutrophisation créés par les lessives phosphatées). Les propriétés d'échange d'ions sont également mises à profit pour l'élimination de NH_3 et NH_4^+ des eaux résiduelles ou encore des cations radioactifs de rejets nucléaires (décontamination par fixation de Cs^+ et Sr^{2+}) ; des zéolithes naturelles sont alors utilisées en raison de leur faible coût. Elles sont également utilisées dans les engrais agricoles pour favoriser la libération lente et contrôlée des cations fertilisants et l'industrie alimentaire pour l'élimination du sodium dans le lait (le sodium est nocif pour le système digestif). **Le tableau II.2** présente les principales applications des zéolithes dans le domaine de l'échange cationique.

Applications	Zéolithes (type structural)	Rôles	Ref.
détergence	zéolithe A (LTA) et zéolithe P (GIS)	adoucisement de l'eau	32
traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordenite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	rétenion : $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$	31
traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	rétenion : ^{+4}NH , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}	31
agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	régulateurs de pH	33

Tableau II.2 .Principales applications des zéolithes dans le domaine de l'échange cationique.

L'échange d'ions est également la méthode indispensable pour l'ajustement des propriétés acido-basiques des zéolithes. L'application la plus commune est l'échange des cations alcalins des zéolithes de synthèse par des cations ammonium; l'élimination de l'ammoniac par traitement thermique permet d'obtenir une zéolithe protonique.

b. L'adsorption et la séparation des molécules

A l'état normal, les zéolithes sont saturées d'eau de cristallisation qui se trouve à l'intérieur des canaux et cavités du réseau cristallin. Les molécules d'eau peuvent être éliminées et remplacées par des molécules de taille inférieure à la dimension des pores sans détruire la structure. La présence de pores de taille fixe détermine la sélectivité à l'entrée des pores et aussi au niveau des cages internes lorsqu'elles sont présentes. Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans la déshydratation et la purification de gaz et de liquides (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages, élimination de H₂S des fumées d'usines, élimination des produits sulfurés présents dans certaines fractions pétrolières). Les zéolithes les plus utilisées dans la séparation et l'adsorption sont Na-A, Na-X et Ca-A [30]. Les propriétés de sélectivité de forme et de taille font que les zéolithes sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant des n et iso-paraffines sur la zéolithe 5A [34].

La séparation par adsorption mais aussi les réactions catalytiques (la très grande majorité des sites actifs sont situés dans les micropores) nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes. C'est pourquoi seuls les micropores ayant des ouvertures suffisamment larges pour autoriser cette diffusion sont généralement considérés. Le diamètre des pores est déterminé par le nombre de tétraèdres TO₄.

La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10 ou 12 atomes) dans les ouvertures des pores:

- ✓ Les zéolithes à petits pores sont constituées par des anneaux à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm (3-4,5 Å) ;
- ✓ Les zéolithes à moyens pores, par des anneaux à 10 atomes T qui ont des ? diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (4,5-6 Å);

- ✓ Les zéolithes à larges pores avec des ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (6 à 8 Å).

Notons toutefois que des tamis moléculaires non aluminosilicatés ayant des ouvertures à plus de 12 atomes T (extra larges) ont été récemment synthétisés, par exemple :

- ✓ CLO : cloverite ; gallophosphate ; 20 T ; $0,6 \times 1,32$ nm;
- ✓ VFI : VPI-5 ; aluminophosphate ; 18 T ; $1,27 \times 1,27$ nm;
- ✓ AET: AlPO₄-8 ; aluminophosphate ; 14 T ; $0,79 \times 0,87$ nm.

Les propriétés remarquables en adsorption des zéolithes sont mises à profit dans l'industrie du pétrole pour séparer les différentes fractions pétrolières. Elles sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles:

- ✓ La séparation d'hydrocarbures paraffiniques normaux dans un mélange [34] ;
- ✓ Séchage des gaz et des liquides [31] ;
- ✓ La purification des gaz (élimination de H₂S, de CO₂....) par la Na-X [33] ;
- ✓ Stockage de l'énergie solaire [34] ;
- ✓ La séparation d'un mélange de para et méta xylène sur la zéolithe HZSM-5 [35] ;
- ✓ La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX [36].

c. La catalyse

La catalyse hétérogène est très importante dans l'industrie pétrolière et chimique, et de nombreux catalyseurs zéolithiques sont utilisés [37-39].

L'utilisation des zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans leur microporosité (zéolithes protonées), à la sélectivité supplémentaire que leur donnent la taille et la forme de leurs cages, canaux et ouvertures de pores (sélectivité de forme) et à la possibilité de modifier aisément leur morphologie, leur composition, leur porosité, etc.

Les propriétés chimiques qui peuvent être modulées en jouant sur la quantité et la nature de l'élément de substitution du silicium. Ainsi, la substitution partielle du silicium par du titane confère aux zéolithes des propriétés d'oxydo-réduction particulièrement recherchées en

chimie fine. Les ions des métaux de transition possèdent des propriétés catalytiques, qui peuvent être combinées à celles des zéolithes et créer ainsi des catalyseurs plus actifs. De nombreux métaux, comme V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zr et Sn ont été incorporés dans les silicalites, zéolithes, AlPO et SAPO.

Les zéolithes sont largement utilisées dans les procédés de catalyse hétérogène :

- ✓ La conversion du méthanol en hydrocarbures sur ZSM-5 (MFI) [37] ;
- ✓ La catalyse bifonctionnelle : applications en hydro-isomérisation et hydrocraquage[38,39] ;
- ✓ L'isomérisation des xylènes sur mordénite (**MOR**), ZSM-5 (**MFI**) et FER [39] ;
- ✓ Réduction des NOX sur des zéolithes à base de métaux (CuY et CuZSM-5) [40] ;
- ✓ Oxydation du phénol en hydroquinone sur TS1, époxydation des oléfines [41] ;

Il reste à noter que, malgré une meilleure sélectivité par rapport à d'autres catalyseurs, les zéolithes présentent certaines limites. En effet, des réactions catalytiques peuvent avoir lieu à la surface externe et à l'intérieur des pores des zéolithes. Ces réactions conduisent, par conséquent, à la diminution de leur sélectivité ainsi qu'à l'obstruction des pores, interdisant l'accès des réactifs à la microporosité.

II.3. Synthèse des zéolithes

II.3.1. Synthèse par voie hydrothermale

Les zéolithes cristallisent souvent sous conditions hydrothermales, à une température inférieure à 200°C pendant une durée allant de quelques heures à plusieurs jours. Le mélange réactionnel appelé hydrogel ou gel, doit contenir :

- ✓ Les réactifs, sources des éléments (Si, Al,...) formant la charpente zéolithique ;
- ✓ Un agent structurant qui peut être un cation alcalin ou alcalino-terreux entouré de sa sphère d'hydratation (Na⁺, K⁺, Ca²⁺,...), un cation ou une molécule organique (cations alkyl ou aryl-ammonium, amines, alcools...);
- ✓ Un agent minéralisant (ions OH⁻ ou F⁻) ;
- ✓ Un solvant (le plus souvent l'eau).

La première étape est la préparation du mélange réactionnel qui est effectuée à basse température (< 60°C). Les différents ingrédients sont mélangés et on obtient le "gel de synthèse". On obtient un gel parce qu'on travaille à hautes concentrations de réactifs, nécessaires pour avoir une productivité de synthèse, donc un rapport zéolithe produite/volume de réacteur, raisonnable. A l'intérieur du gel, les monomères d'Al et de Si sont en équilibre avec les unités aluminosilicates qui sont condensées.

Dans une deuxième étape, le mélange de synthèse est porté à la température de cristallisation, qui est en général comprise entre 100 et 200 °C. On chauffe pour diminuer l'activité de l'eau et déplacer les équilibres de condensation de la silice. Rappelons que la condensation de la silice, donc la formation du réseau, est une déshydratation des silicates en solution. Pendant ce processus, les oligomères de Si et Al continuent à se dissocier, en augmentant le nombre de monomères en solution. Quand la température atteint la température de cristallisation, la cristallisation des zéolithes a lieu. Mais avant de commencer à cristalliser, il y a une période d'induction au cours de laquelle, il se forme des nuclei, unités structurales polysilicates et aluminosilicates qui deviennent stables au delà d'une certaine dimension à partir de laquelle la cristallisation se propage : en effet, il s'agit d'un processus de nucléation et croissance.

Selon la nature de la zéolithe que l'on veut obtenir, la cristallisation sera complète après quelques heures ou après quelques jours. Les cristaux formés sont ensuite lavés à l'eau. L'étape finale dans la préparation des zéolithes est le séchage

II.3.2. Mécanismes de cristallisation des zéolithes

La formation des zéolithes a lieu habituellement dans un milieu complexe contenant au départ au moins une phase solide et une phase liquide, le cas le plus fréquent c'est la cristallisation hydrothermale d'un gel, en présence de l'ion OH⁻ ou F⁻ comme agent minéralisateur, à des températures qui varient en général entre 60 et 200 °C. Le vieillissement de ce gel à température ambiante permet la formation dans la solution de monomères et oligomères silicates et aluminates qui se condensent en précurseurs aluminosilicates spécifiques de la structure souhaitée (unités de construction secondaires) ; ceux-ci s'organisent en structures plus étendues conduisant finalement à la phase cristalline. La formation des zéolithes fait intervenir deux processus qui sont la nucléation et la croissance cristalline [42] :

a. Nucléation

Au cours de cette étape, se forment de petits agrégats constitués par l'association de plusieurs ions ou molécules de la solution. Ces embryons, de tailles très diverses, ainsi formés, se font et se défont au gré des fluctuations structurales produites par l'agitation, la température et la concentration des espèces silicoaluminates. Ces embryons peuvent croître jusqu'à atteindre la taille critique nécessaire à l'édification de la phase cristalline, c'est-à-dire que ces nuclei deviennent stables et constituent des germes. La nucléation initiale (ou primaire) à partir de la solution peut être homogène (formation spontanée) ou hétérogène (induite par des impuretés) ; la nucléation secondaire est induite par des cristaux.

b. Croissance cristalline

Lorsque la taille de l'embryon dépasse la taille critique, il se met à croître et cette croissance durera aussi longtemps que le milieu restera sursaturé.

L'embryon devenu germe stable (taille > taille critique) augmente ensuite par additions successives d'atomes, ce qui conduit à la formation d'une particule cristalline qui croît avec une certaine vitesse au dépend du milieu environnant. Il existe donc pour chaque zéolithe, un rayon critique minimum qui correspond à une sursaturation maximale, au delà de laquelle le germe critique est trop petit pour contenir l'ensemble des informations nécessaires à la croissance du cristal.

II.3.3. Paramètres déterminant la zéolithisation

La zéolithisation est gouvernée par de nombreux paramètres : la composition de l'hydrogel, l'alcalinité, la température, le temps de cristallisation, le vieillissement du gel avant la cristallisation, les agents structurants, la nature des réactifs, la méthode de synthèse... Chaque zéolithe a un domaine de composition bien défini, parfois très large, parfois très étroit ; la composition de l'hydrogel est donc un paramètre essentiel pour la synthèse de la zéolithe souhaitée.

a. Alcalinité

Le pH de la solution alcaline de synthèse (généralement entre 9 et 14) a une importance essentielle ; en effet les anions OH⁻ ont le rôle essentiel de dépolymériser le gel amorphe à la vitesse adéquate (ce sont des agents minéralisants). Leur présence est indispensable à la nucléation et à la croissance des cristaux. Généralement, l'augmentation du pH augmente la concentration de précurseurs dans la solution provoquant une formation plus rapide des nuclei et accélérant la croissance des cristaux. L'alcalinité de la solution affecte également la composition de la zéolithe (diminution du rapport Si/Al avec l'augmentation du pH) et la morphologie des cristaux [23].

b. Température de cristallisation

La température influe de différentes façons sur la synthèse des zéolithes, elle peut contrôler la vitesse de cristallisation mais détermine aussi le type de zéolithe formé.

L'élévation de la température favorise la solubilité des espèces silicates et permet d'obtenir des temps plus courts de cristallisation. L'atteinte rapide de la température de synthèse se traduit par une augmentation de la vitesse de dissolution du gel et une diminution de l'apparition des phases zéolithiques intermédiaires. Par ailleurs, elle peut conduire à des phases plus denses [23]. Il existe cependant une température limite pour la formation de chaque zéolithe. La température peut influencer les vitesses respectives de croissance de chaque face, et par conséquent, la morphologie du cristal [43].

c. Durée de cristallisation

La durée de synthèse des zéolithes peut influencer la morphologie, la taille des cristaux et la pureté de la zéolithe obtenue. En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de synthèse trop courte conduira à une transformation partielle du gel en un type de zéolithe, par contre une durée de synthèse trop longue peut faire apparaître des phases non désirées (autres zéolithes telles que la gismondine ou le quartz) [23].

d. Rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est l'une des variables qui détermine le degré de polymérisation des espèces aluminosiliciques. 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 régit 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.

e. Agent structurant

Le type de structure qui cristallise peut être fortement influencé par le type et la concentration des cations présents dans le mélange réactionnel. Les agents structurants ont pour rôle d'orienter cinétiquement et thermodynamiquement la synthèse vers la zéolithe souhaitée.

La majorité des agents structurants utilisés sont des molécules chargées positivement: cations alcalins (Li, Na ou K), alcalino-terreux (Mg, Ba, Ca ou Sr) ou des cations dérivés d'ammoniums quaternaires tels que le tétrapropylammonium, etc, ils sont introduits sous forme de base ou de sels. Ils prédéfinissent la taille et la forme des pores zéolithiques en imposant une préorganisation des espèces minérales autour des molécules d'agents structurants, conduisant aux espèces précurseurs adéquates pour la nucléation et la croissance des cristaux.

La nature des cations influe sur le rapport Si/Al de la charpente, l'introduction des cations organiques comme le tétraméthylammonium permet de préparer des zéolithes riches en silice [44].

f. Sources d'aluminium et de silice

La réactivité des sources de silicium et d'aluminium détermine l'évolution de la sursaturation dans le milieu et par conséquent, elle peut affecter la sélectivité de la synthèse. Souvent, l'emploi d'une stoechiométrie adéquate pour obtenir une zéolithe donnée est une condition nécessaire mais non suffisante.

Le type de sources de silice et d'aluminium est très important dans la synthèse des zéolithes, les zéolithes les plus métastables sont préparées avec les sources de Si et Al les plus réactives, ce qui est le cas des solides amorphes à grande surface et très divisés [43].

g. 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 [23], 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.

h. Ensemencement

L'ensemencement du système par des cristaux de zéolithe, permet parfois de dépasser la période d'induction où se produisent les premières nucléations et donc d'augmenter la vitesse de cristallisation. Cette augmentation est d'autant plus grande que les cristaux introduits sont plus petits, donc de surface externe plus grande. Le produit obtenu est généralement plus pur parce qu'on l'aura favorisé du point de vue cinétique vis-à-vis de ses concurrents.

II.4. ETUDE SUR LA ZEOLITHE DE TYPE LTA (A)

II.4.1. Description de la zéolithe LTA (A)

La première synthèse de zéolithe de type A (LTA : Linde Type A) a été effectuée par Milton et coll. [48] en 1954 (Union Carbide Corporation de la Division Linde). La zéolithe de type structural LTA a été obtenue par Reed et coll. [49] en 1956. La zéolithe de type A qui n'a pas d'équivalent naturel a une structure cristalline formée d'une charpente aluminosilicate anionique, neutralisée par des cations alcalins ou alcalino-terreux. Différentes zéolithes de structure LTA ont été synthétisées à partir de gels, impliquant principalement des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Ag^+ , ...), divalents (Ca^{2+}) ou même plusieurs cations (Ca^{2+} , Na^+) par exemple pour différents rapports Si/Al [50,51]. Les zéolithes de type A ont été synthétisées également à partir de solutions aqueuses homogènes d'aluminosilicate de sodium[45].

Les zéolithes de type A sont formées par l'empilement, par le biais des faces carrées, de deux types de polyèdres, à savoir les prismes à base carrée (doubles cycles à 4 tétraèdres) et les cuboctaèdres. La structure de ce type de zéolithe est basée sur la même cage élémentaire que celle des zéolithes de type X et Y qu'on appelle cage sodalite, constituée de polyèdres comportant huit faces hexagonales et six faces carrées (Figure I.10). Chaque point du cristal représente un atome Si ou Al et chaque liaison représente la présence d'un atome d'oxygène.

Les cages élémentaires ainsi définies sont organisées selon une structure cubique. A titre d'exemple, les structures de la sodalite (SOD), de la zéolithe A (LTA) et de la faujasite (FAU). Celles-ci sont toutes basées sur l'association de la même cage élémentaire, constituée de polyèdres à faces hexagonales et carrées (**Figure II.4**).

Elles ne diffèrent que par des unités de construction secondaire (SBU : Secondary Building Units) du type doubles cycles à 4 tétraèdres (D4R) ou doubles cycles à 6 tétraèdres (D6R).

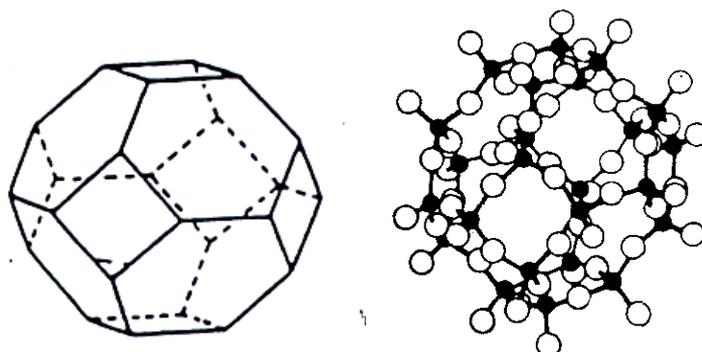


Figure II.4. Représentations de la cage sodalite (cage β).

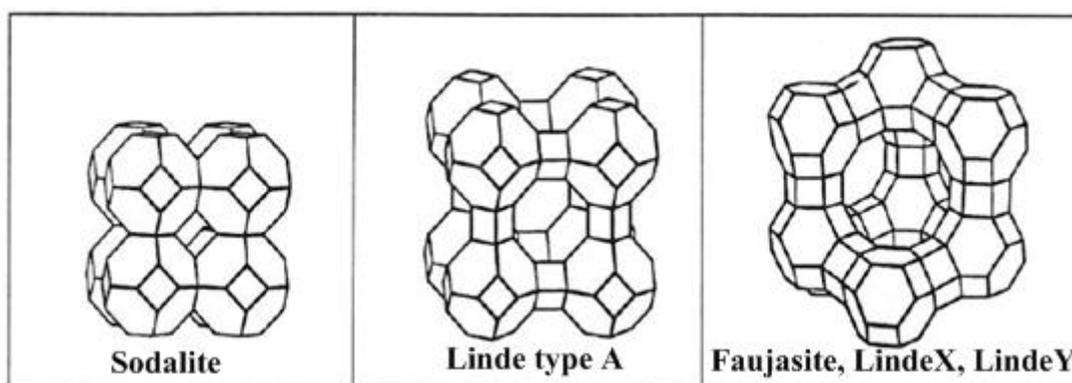


Figure II.5. Exemples de structures zéolithiques SOD, LTA et FAU.

II.4.2. Structure et composition chimique de la zéolithe A

La zéolithe de type A est formée par un agencement de cages sodalites, mais les unités sodalites sont agencées par leurs faces carrées (Figure I.12). C'est un agencement par doubles anneaux à quatre tétraèdres ce qui est différent de l'agencement compact de la sodalite, où les cages sodalites partagent leurs faces. Chaque cage sodalite (cuboctaèdre) est reliée à six autres par des prismes à base carrée (figure I.13.a). Une telle disposition conduit à une structure cubique ou apparaissent deux types de cavités. Les grandes cavités formées ont un diamètre de 11,4 Å (figure I.13.b) et communiquent entre elles par des ouvertures octogonales (canaux) de 4,1 Å de diamètre. Les petites cavités d'un diamètre de 6,6 Å communiquent avec les grandes par des ouvertures hexagonales de 2,5 Å [21].

La structure présente un système tridimensionnel de canaux interconnectés parallèles aux directions (100) (Figure I.12). Les ouvertures sont composées de cycles à huit tétraèdres de

4,1×4,1 Å (figure. I.13.c). La zéolithe A est une zéolithe à petits pores (le terme petits pores indique des structures zéolithiques avec des anneaux à 8).

La zéolithe de type structural LTA cristallise dans le système cubique simple (groupe d'espace Fm3c) avec un paramètre de maille $a = 24,61 \text{ \AA}$ ($\alpha = 90^\circ$) [7,49].

La zéolithe A possède une cavité interne de diamètre 11,4 Å. Dans le cristal, ces cavités sont alignées et alternent avec des canaux de 4,1 Å, qui est la dimension de ce tamis moléculaire. Une telle zéolithe est donc perméable à toute molécule étrangère de diamètre inférieur à cette dimension.

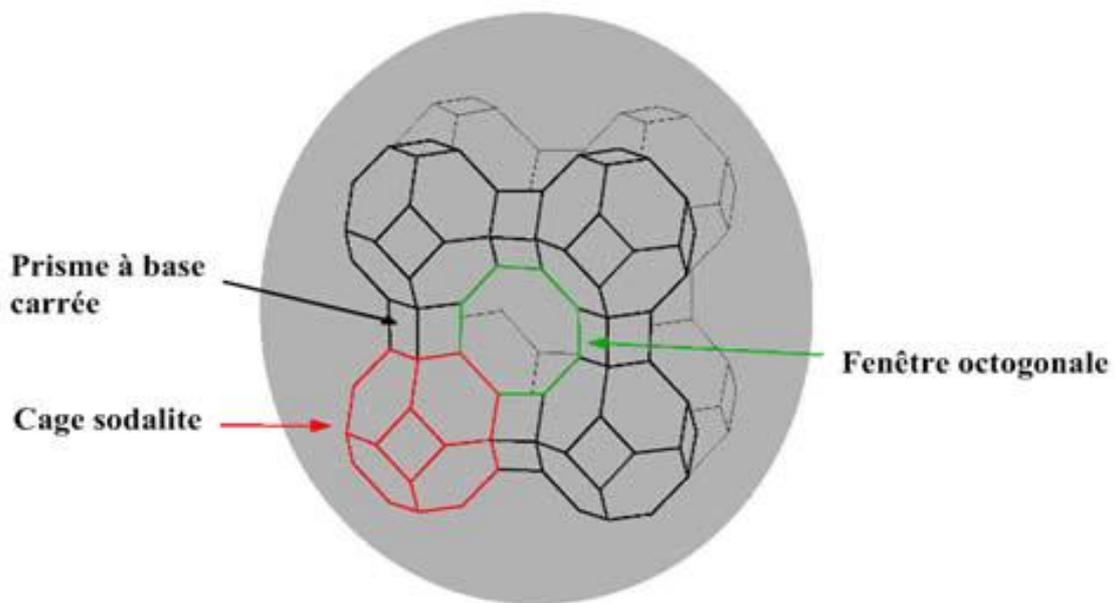
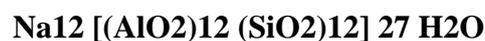


Figure II.6. Structure de la zéolithe de type LTA

La maille élémentaire de la zéolithe de type LTA a pour formule chimique :



Pour une zéolithe de type A, le rapport Si/Al est proche de 1. Ainsi la charge globale du cube est de -12, et peut recevoir jusqu'à 12 cations compensateurs monovalents. La position de ces cations dépend de leur nature, mais les sites sont en général placés au voisinage des fenêtres d'accès rétrécissant ainsi l'ouverture.

II.4.3. Les sites cationiques

Les différents cations de compensation de la zéolithe A, en absence d'eau, peuvent occuper trois sortes de sites [53] :

- ✓ **Les sites I** : sont situés sur l'axe ternaire au voisinage de l'anneau à six oxygènes du motif sodalite. On compte huit sites I par cavité α occupé préférentiellement par des cations bi et trivalents (Figure I.14). Selon la nature du cation et de sa taille, le site I peut être localisé dans le plan de fenêtres à six oxygènes, ou bien décalé par rapport à celle-ci, soit vers la cavité α , ou vers la cavité β ;
- ✓ **Les sites II** : se trouvent face à l'anneau des quatre oxygènes du double anneau de tétraèdres joignant les motifs sodalites dans un plan de symétrie de la cavité α . Il existe douze positions de ce type par cavité α , mais une seule est occupée au maximum, entraînant une incertitude sur la position spatiale de ce type de site ;
- ✓ **Les sites III** : sont localisés dans l'anneau à huit oxygènes (fenêtres) qui relie deux cavités α entre elles et chacune comporte six positions cristallographiques III. Mais comme chaque site III est commun à deux cavités, on a au total trois sites III par cavité α ou par maille cristallographique. Généralement, les cations monovalents occupent ce type de site.

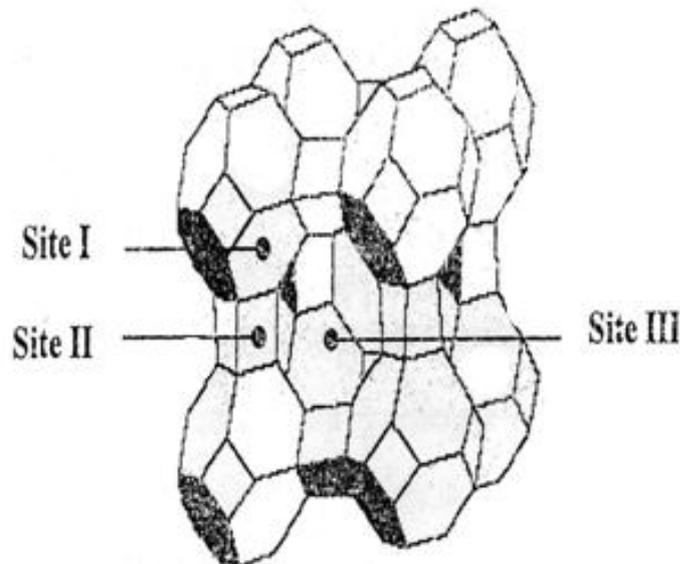


Figure II.7. Position des sites cationiques dans la maille de la zéolithe A.

II.4.4. Echange ionique dans la zéolithe A

Les zéolithes possèdent des propriétés particulières dues à leur structure tridimensionnelle ouverte. Du fait de la coordinence 4 que prend l'aluminium, la charpente aluminosilicate est porteuse de charges négatives qui sont compensées par des cations métalliques alcalins ou alcalinoterreux.

La grande capacité d'échange d'ions des zéolithes, a fait de ces solides, des matériaux de choix pour résoudre les problèmes de pollution liés à l'utilisation des phosphates dans les formulations de détergents. La zéolithe A (LTA) est toujours utilisée comme adoucissant dans les détergents [31].

L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes. Le nombre, la taille et la position des ions interchangeables présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la forme des pores et modifient les propriétés d'adsorption de ces matériaux. Parmi ces propriétés on peut citer, l'ajustement de leurs propriétés d'adsorption, en augmentant ou en diminuant les dimensions des pores par exemple, la zéolithe A sodique présente des canaux de 4 Å d'où son nom de zéolithe 4A ; échangée au calcium (présent en quantité moindre du fait de la bivalence de l'ion Ca^{2+}) la dimension des pores atteint 5 Å (ce sera une zéolithe 5A), tandis que l'échange des cations Na^+ par des cations K^+ conduit à la zéolithe 3A et réduit l'ouverture des pores à environ 3 Å [54].

II.3.5. Propriétés et applications de la zéolithe A

La principale application de la zéolithe de type A est dans la détergence comme adoucisseur de l'eau, en échangeant les ions calcium et magnésium de l'eau contre les ions sodium de la zéolithe ; la zéolithe A intervient quasi exclusivement comme agent de substitution partiel des polyphosphates de sodium dans les lessives [31,55].

La remarquable affinité des zéolithes pour l'eau, les a fait utiliser en premier lieu dans l'industrie, pour la déshydratation très poussée des gaz et des liquides. L'adsorption se fait par des interactions dipolaires entre la zéolithe et des molécules ayant une taille adéquate pour

entrer dans les pores et rester dans les cavités. Cette sélectivité de forme et/ou de taille de la part des zéolithes de type A et X est utilisée comme par exemple lors du processus de séparation entre les gaz et les hydrocarbures. Il est possible de moduler cette sélectivité en faisant varier la taille des cavités et des pores, en jouant sur la nature du cation structurant lors de la synthèse (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages, élimination de H₂S des fumées d'usines, élimination des produits sulfurés présents dans certaines fractions pétrolières). Les zéolithes les plus utilisées sont: Na-X (**FAU**), Na-A (**LTA**), Ca-A (**LTA**) [29]. Le domaine d'application s'est largement étendu à :

- ✓ La séparation d'oléfines et de paraffines [47].
- ✓ La séparation n/isobutane se fait sur la zéolithe A [29,47].
- ✓ L'élimination du CO₂, SO₂ dans des gaz [37].
- ✓ La déshydratation et la purification de gaz et de liquides [46].
- ✓ Procédé de séparation de l'air (production d'oxygène de haute pureté) [33].

**METHODES,
RESULTAT
ET DISCUSTUION**

III.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisant de zéolithe de type A.

Ce travail fait par cristallisation hydrothermale au niveau de laboratoire d'université de Ghardaïa.

III.2. Echantillonnage

L'effluent à traité est obtenu à partir de regard raccordes au réseau d'assainissement urbain qui drain vers la station de la quanage sis a la commune de l'Auttef.



Figure III-1 regard de prélèvement de brut a analyse

III.3. METHODES DE SYNTHESE

III.3.1 Réactifs utilise pendant la synthèse

Les réactifs utilisés au cours de synthèse de zéolithe de type A sont présentés avec leurs caractéristiques dans le **tableau III-1** et la **figure III-2**. Le solvant utilisé est l'eau bidistillé

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
oxyde d'aluminium	-	100	-	-	BIOCHEM
Soude en pastilles	-	-	NaOH > 98%	-	VWR prolabo

Tableau III.1. Principaux réactifs utilisés lors de la synthèse de la zéolithe A

III.3.2 Préparation du gel et synthèse hydrothermale de la zéolithe de type A

La composition globale du mélange réactionnel est exprimée en moles d'oxydes :



Le protocole opératoire adopté est comme suit :

- On prépare deux solutions, une solution A (solution de silicate de sodium) et une solution B (solution d'aluminate de sodium) :
- **Solution A** : on dissout, sous agitation, les pastilles de soude dans l'eau déminéralisée, puis on ajoute à cette solution la source de silice ; le mélange est maintenu sous agitation pendant quelques minutes.
- **Solution B** : on prépare une solution de soude, puis on ajoute sous agitation la solution d'aluminate de sodium. La solution est agitée pendant quelques minutes.
- On verse la solution B dans la solution A, le mélange ainsi formé, est soumis à une homogénéisation pendant 30 minutes à la température ambiante;

Les mélanges réactionnels sont transférés dans des autoclaves en acier inoxydable chemisés de téflon, puis chauffés à 80 °C pendant 24 heures sans agitation.

- Les produits de synthèse, ainsi récupérés, sont filtrés, lavés avec l'eau distillée jusqu'à neutralisation (pH= 9) et ensuite séchés dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures

Le protocole de synthèse de la zéolithe de type LTA est schématisé dans la figure III.3

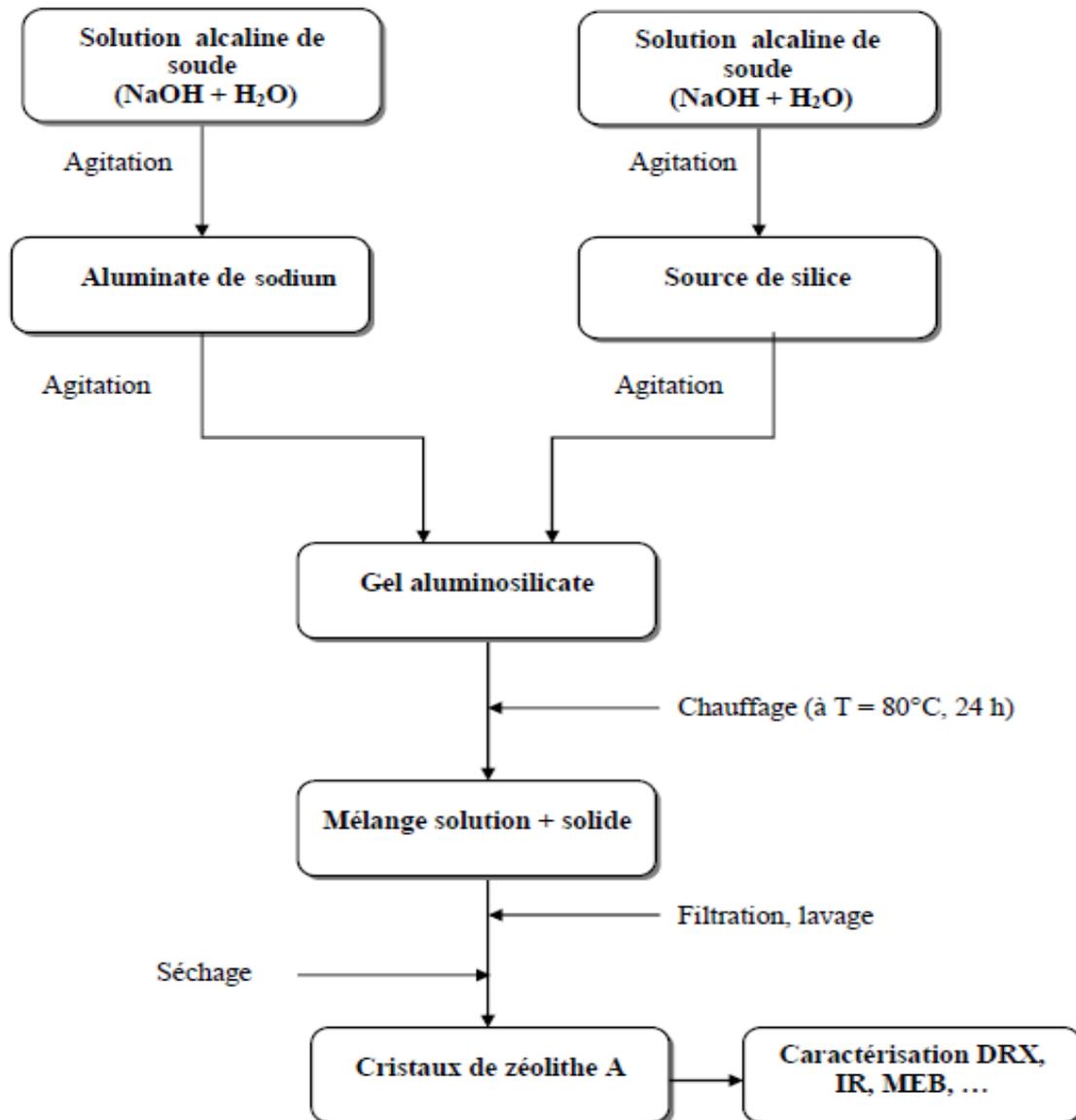


Figure III-2 : Organigramme de synthèse de la zéolithe de type A.

III.3.3 Mode opératoire

a- Préparation gel aluminosilicate

Le mélange réactionnel aqueux, appelle gel aluminosilicate, pour réalise en mélange directement les réactifs suivants :

Les réactifs sont mélangés par des quantités bien déterminées dans l'ordre:

- ✓ Solution NaOH +H₂O le mélange agitant pendant 1/2 h.
- ✓ Ajout oxyde d'aluminium Al₂O₃ (BIOCHEM) et agitant pendant 1h.
- ✓ Enfin, ajout Ludox ou l'dioxyde de silicium SiO₂ par goutte chaque 3 minute

Le mélange est agité vigoureusement au cours de l'ajout des réactifs pendant 24 heures

Le gel obtenu est appelle aluminosilicate.

b- Cristallisation

Mettre le gel aluminosilicate dans une étuve réglée à la température de 80°C appelle la température de cristallisation pendant 3jour pour faire la cristallisation

c- Filtration

Le mélange obtenu, qui se présente sous forme d'une phase solide et d'une phase liquide est filtré dans un pomp à vide pour récupérer la phase solide.

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.

d- Séchage

Enfin, la zéolithe est séchée dans un dessiccateur et dans l'étuve.

III.3.4. Techniques de caractérisation des zéolithes de type A

Dans le but d'identifier les structures des zéolithes synthétisées et prévoir leur comportement ultérieur dans les différentes applications industrielles, il est nécessaire de procéder à une caractérisation complète et précise. Cette caractérisation se fait par différentes techniques d'analyse

a. la diffraction des rayons X (DRX)

Un solide cristallisé donne lieu à une diffraction des rayons X dans des directions caractéristiques de ses distances interréticulaires. Les méthodes expérimentales consistent en la mesure de l'angle de diffraction.

La diffraction des rayons X est basée sur la loi de Bragg.

La loi de Bragg s'écrit : $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$

Où :

d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å ;

θ : angle de Bragg ;

λ : longueur d'onde du rayonnement en Å.

Cette technique est rapide, non destructive et nécessite la mise en jeu d'une faible masse d'échantillon (~30 mg). Elle est systématiquement utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans le solide. Elle permet de suivre l'évolution de la maille élémentaire et de la cristallinité. Elle est largement utilisée pour l'étude du processus de cristallisation des zéolithes et permet de déterminer rapidement la nature cristallographique du solide.

Les diffractogrammes des rayons X de zéolithe de type LTA est présentés respectivement dans le **tableau III.2.**

COMPOSITION : $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}(\text{H}_2\text{O})_{216}$ CRYSTAL DATA : Cubic $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$ (226)

A =24.61 b =24.61 c =24.61

 $\alpha =90.00$ $\beta =90.00$ $\gamma =90.00$

2 θ	d	Irel	h k l	2 θ	d	Irel	h k l	2 θ	d	Irel	h k l
07.18	12.305	100	2 0 0	33.37	2.685	1.90	8 4 2	49.71	1.834	1.7	10 8 4
10.17	8.701	54.0	2 2 0	34.18	2.623	34.6	6 6 4	49.71	1.834	0.9	12 6 0
12.46	7.104	25.4	2 2 2	35.75	2.512	6.90	8 4 4	51.45	1.776	0.7	8 8 8
16.11	5.503	17.8	4 2 0	36.51	2.461	3.40	10 0 0	52.03	1.758	1.1	12 6 4
17.66	5.023	1.30	4 2 2	38.00	2.368	1.50	10 2 2	52.59	1.740	9.3	10 10 0
20.41	4.350	3.30	4 4 0	38.00	2.368	0.80	6 6 6	52.59	1.740	3.5	14 2 0
21.36	4.160	2.30	5 3 1	40.14	2.247	2.10	10 4 2	52.59	1.740	0.6	10 8 6
21.67	4.102	9.30	6 0 0	41.52	2.175	6.10	8 8 0	53.16	1.723	1.4	14 2 2
21.67	4.102	16.8	4 4 2	42.19	2.142	3.90	10 4 4	54.27	1.690	0.7	14 4 0
22.85	3.891	0.70	6 2 0	42.86	2.110	2.50	10 6 0	54.27	1.690	7.0	12 8 2
23.99	3.710	46.3	6 2 2	42.86	2.110	1.10	8 6 6	54.83	1.674	0.9	14 4 2
26.11	3.413	11.3	6 4 0	43.51	2.080	1.80	10 6 2	54.83	1.674	0.7	12 6 6
27.12	3.289	43.3	6 4 2	44.16	2.051	8.00	12 0 0	56.46	1.630	3.2	10 8 8
29.03	3.076	0.50	8 0 0	44.16	2.051	1.40	8 8 4	57.00	1.616	0.7	14 6 0
29.94	2.984	23.1	8 2 0	44.80	2.023	0.70	12 2 0	57.53	1.602	6.1	14 6 2
29.94	2.984	24.5	6 4 4	47.30	1.922	2.50	10 8 0	57.53	1.602	0.6	10 10 6
30.83	2.900	3.20	6 6 0	47.30	1.922	2.00	8 8 6	58.59	1.575	3.4	12 10 0
30.83	2.900	5.80	8 2 2	47.91	1.899	4.10	10 8 2				
32.54	2.751	9.40	8 4 0	49.11	1.855	1.20	12 4 4				

Tableau III.2 Diffractogrammes des rayons X de zéolithe de type LTA

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Philips de type PW 1830 utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).

L'identification des phases formées est faite à partir des diagrammes de diffraction de rayons X donnés dans la collection des diagrammes de poudre de diffraction des rayons X simulés pour les zéolithes [57], ceci par l'intermédiaire des distances interréticulaires et de l'intensité des raies de diffraction correspondantes. Les solides obtenus par filtration des prélèvements effectués dans le milieu de synthèse tout au long de la cristallisation ont été caractérisés par diffraction de rayons X.

La DRX permet aussi d'évaluer au cours et en fin de synthèse, le pourcentage de cristallinité par rapport à un échantillon étalon qui est considéré comme étant totalement cristallisé. Ce rapport est calculé en faisant le rapport de la somme des aires de certains pics caractéristiques de l'échantillon synthétisé à celle des aires des pics correspondant à l'échantillon étalon analysé dans les mêmes conditions que les échantillons synthétisés.

Le pourcentage de cristallinité de la zéolithe A a été calculé en faisant le rapport de la somme des aires de certains pics caractéristiques de la zéolithe A synthétisée (**Tableau III.3**) à celle des aires des pics correspondant à l'échantillon de zéolithe A de référence (100% cristallin) analysé dans les mêmes conditions [56].

hkl	311	320	321	410
D	3.714	3.417	3.293	3.987

Tableau III.3. Pics caractéristiques de la zéolithe de type LTA.

b. Analyses par microsonde électronique (EDAX)

L'analyse chimique des éléments Na, Si et Al a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage type Cambridge Stereoscan 260 équipé d'une sonde d'analyse EDAX « Energy Dispersive X-ray fluorescence Analysis ».

La microsonde électronique permet par ailleurs de déterminer la concentration en différents éléments d'un ensemble de cristaux, ce qui est particulièrement intéressant pour l'analyse de solides polyphasés.

c. la spectroscopie infrarouge (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge dans le domaine des vibrations fondamentales entre 200 et 1300 cm^{-1} , nous renseigne sur les caractéristiques structurales des zéolithes, en particulier des

tétraèdres TO₄ (T = Si ou Al). Elle permet également de détecter la présence ou non des unités secondaires de construction dans la charpente.

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été effectuées sur un spectrophotomètre Nicolet FTIR 320. Le spectre de transmission infrarouge est obtenu en utilisant la technique du cachet KBr : 40 mg d'échantillon de zéolithe sont additionnés et broyés avec 100 mg de KBr sec jusqu'à obtenir une poudre fine et homogène. La pastille est ensuite obtenue avec une presse.

Les pastilles sont analysées dans le domaine des fréquences de vibration du réseau, compris entre 4000 et 400 cm⁻¹. Les spectres IR des zéolithes mettent en évidence deux classes de vibrations [58] :

- Les vibrations internes des tétraèdres de la charpente TO₄ (T=Al ou Si) et sont communes à toutes les zéolithes. Elles sont en général insensibles à la topologie de la structure (arrangement des tétraèdres). Elles sont représentées par trois bandes d'absorption dont la plus intense se situe entre 950-1250 cm⁻¹ et les autres entre 650-720 cm⁻¹ et 420-500 cm⁻¹.
- Les vibrations relatives aux liaisons externes entre les tétraèdres et qui sont sensibles à l'agencement structural des unités secondaires de construction (S.B.U) de la charpente zéolithique : les unités cubiques, prismatiques et polyédriques (cage sodalite). Elles se présentent sur le spectre sous la forme de deux bandes : l'une de moyenne intensité située entre 500-600 cm⁻¹, indique la présence des doubles cycles D_{4R} et D_{6R} dans la charpente (doubles chaînes à 4 et à 6 tétraèdres) et celle localisée entre 300 et 420 cm⁻¹ correspond aux ouvertures des pores (cycles isolés SR de 4, 6 et 8 tétraèdres).
- D'autres bandes attribuées aux liaisons des unités structurales primaires se trouvent dans les régions comprises entre 750-800 cm⁻¹ et 1050-1150 cm⁻¹.

Le tableau III.4 donne les bandes de vibrations (en cm⁻¹) de zéolithe LTA [58].

Vibrations internes des tétraèdres TO4	Elongation asymétrique	1250-950
	Elongation symétrique	720-650
	Déformation de liaison T-O	500-420
Vibrations du squelette zéolithique	Double cycle D4R ou D6R	500-650
	Ouvertures des pores	300-420
	Elongation symétrique	750-820
	Elongation asymétrique	1050-1150

Tableau III.4. Principales vibrations IR concernant la zéolithe LTA.

d. la microscopie électronique à balayage (MEB)

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Cette méthode permet de nous donner des informations sur la morphologie des cristaux ainsi que sur leur taille. Elle permet également de visualiser la texture du gel à partir duquel la zéolithe se forme.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés à l'aide d'un microscope à émission de champ, type Hitachi S-4500. La métallisation des échantillons a été faite sous un vide de 0,05 mbar d'argon avec de l'or.

e. l'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote

L'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote à 77 K permet d'évaluer la porosité du matériau (taille des pores, surface spécifique et volume poreux). Cette méthode est basée sur l'adsorption et la désorption de quantités bien définies de gaz inertes (N₂ ou Ar) sur la surface qu'il faut mesurer.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K ont été réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2010. Avant analyse, les échantillons (~100 mg) sont dégazés à 250 °C pendant 15 h.

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente.

La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure (**Figure. III.4**) :

Les isothermes de type I, sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III, reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface énergiquement très homogène.

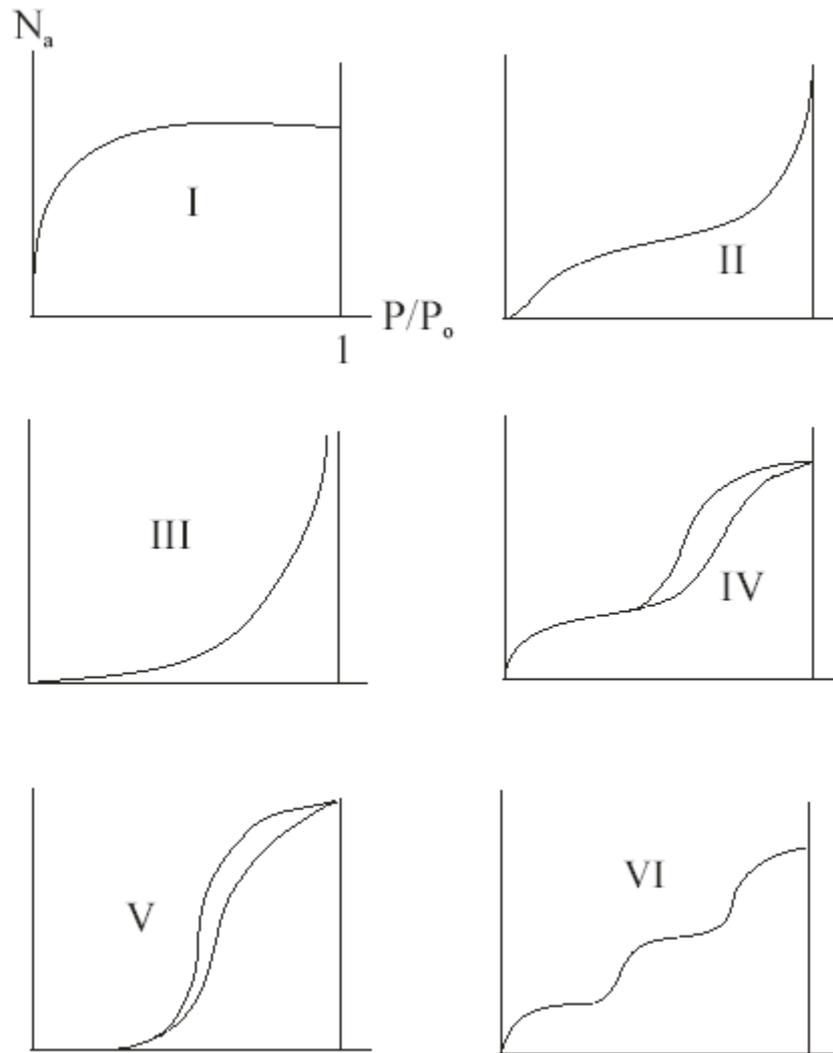


Figure III.3. Classification des isothermes selon Brunauer et coll. [59].

III.4.5 Protocole de traitement

Nous avons suivis le protocole suivant : voir la Figure III.4 Schéma de protocole de traitement par zéolithe A ci-après :

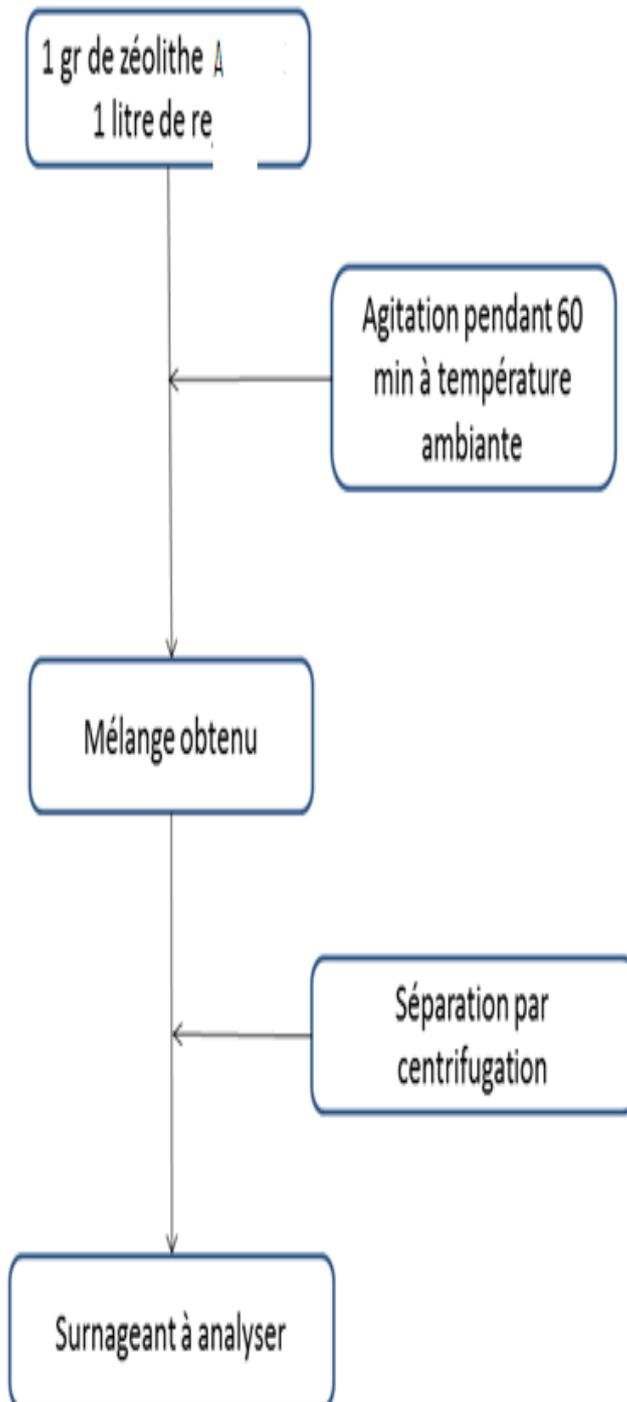


Figure III.4. Schéma de protocole de traitement par zéolithe A

III.3.6. Protocoles d'analyses physicochimiques utilisées [60].

a. Détermination de Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH est déterminé à l'aide d'un pH-mètre à électrode combiné.

PRINCIPE

La détermination électrométrique du pH s'effectue par mesure de la différence de potentiel entre une électrode en verre et une électrode de référence (calomel-KCl saturé) plongeant dans une même solution.

Cette différence de potentiel est une fonction linéaire du pH de la solution. Selon la loi de Nernst, le potentiel de l'électrode est lié à l'activité des ions H^+ présents par la relation:

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log a_{H^+}$$

Avec:

E = Potentiel mesuré.

E_0 = Constante dépendant du choix de l'électrode de référence et des solutions internes.

R = Constante des gaz ($J/^\circ C$).

T = Température absolue ($^\circ C$).

n = Charge de l'ion.

F = Constante de Faraday (96 500 C).

a_{H^+} = Activité de l'ion dans l'échantillon (H^+).

b- Détermination de Conductivité électrique (CE)

PRINCIPE

La conductivité électrique d'une eau est une mesure du courant électrique conduit par les ions présents dans l'eau. Elle dépend de la concentration, nature des ions, de la température et la viscosité de la solution.

La conductivité d'une solution est définie comme la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm² de surface et séparées l'une de l'autre de 1 cm. Elle est l'inverse de la résistivité électrique. L'unité de la conductivité électrique est le siemens par mètre (S/m) mais est généralement exprimée en micro-siemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

c- détermination des métaux lourds

c-1 Préparation de solution du plomb, cuivre et cadmium

On pèse des quantités adéquates de plomb, cuivre et cadmium puis on le fait dissoudre avec de l'eau distillée. Les solutions filles étalons sont préparées à partir de la solution mère par dilution.

Dans une série de fioles jaugées à 50 ml, on prépare à partir de la solution mère du plomb , cuivre et cadmium 3 dilutions de concentrations 20, 15, 10, 05 ppm.

Les dilutions du plomb varient entre 0 et 20 ppm.

Les dilutions du cuivre varient entre 0 et 5 ppm.

Les dilutions du cadmium varient entre 0 et 2 ppm.

c-2 Mode de prétraitement d'échantillons (méthode de dosage des métaux lourds)

Ajouter 5 ml d'acide Sulfurique par prise d'essai de 100 ml. Chauffer à l'aide d'une plaque chauffante jusqu'à réduction du volume entre 15 et 20 ml. Veiller à éviter toute ébullition de l'échantillon.

Laisser refroidir, laver le filtre plusieurs fois avec l'acide Nitrique 1% et filtrer l'échantillon de façon à retenir sur le filtre les matériaux insolubles susceptibles de boucher le nébuliseur.

Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 mL. Laver le filtre plusieurs fois avec de l'eau ultra pure, Puis continuer le volume jusqu'à 100 ml. [61]

c-3 Etablissement des courbes d'étalonnages

Les analyses ont été réalisées par la Spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Par une série de données on a obtenu la courbe d'étalonnage de métaux en question. Dans un tube à essai, on a introduit un volume suffisant de la solution à analyser avec des concentrations connues de métaux concerné (généralement entre 2.5ppm et 20 ppm), chaque concentration donne une valeur d'absorbance définit. L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental. Comme solution de référence on a utilisé l'eau distillée.

Courbe d'étalonnage de Cadmium

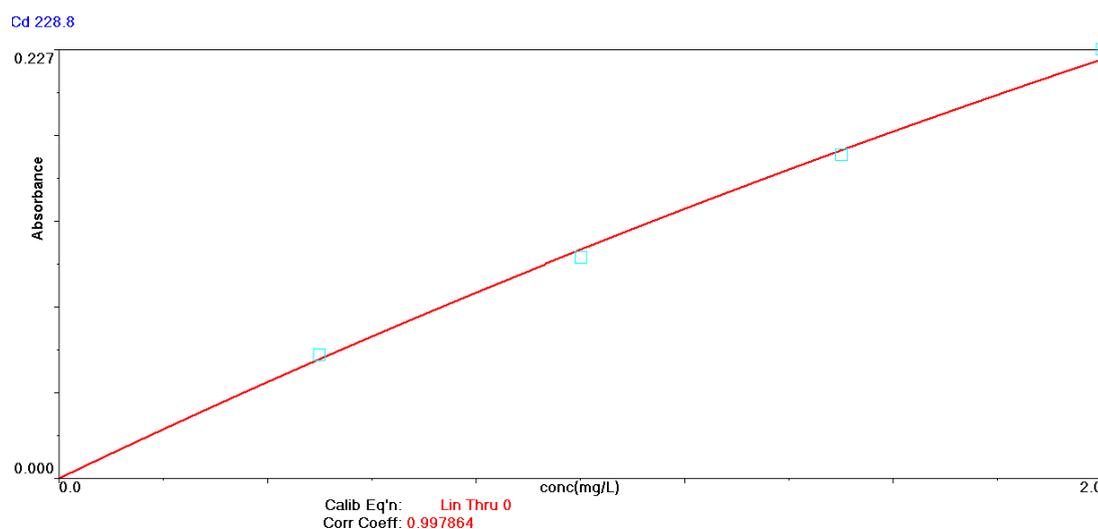


Figure III.5- Courbe d'étalonnage de Cadmium :

Courbe d'étalonnage de Cuivre :

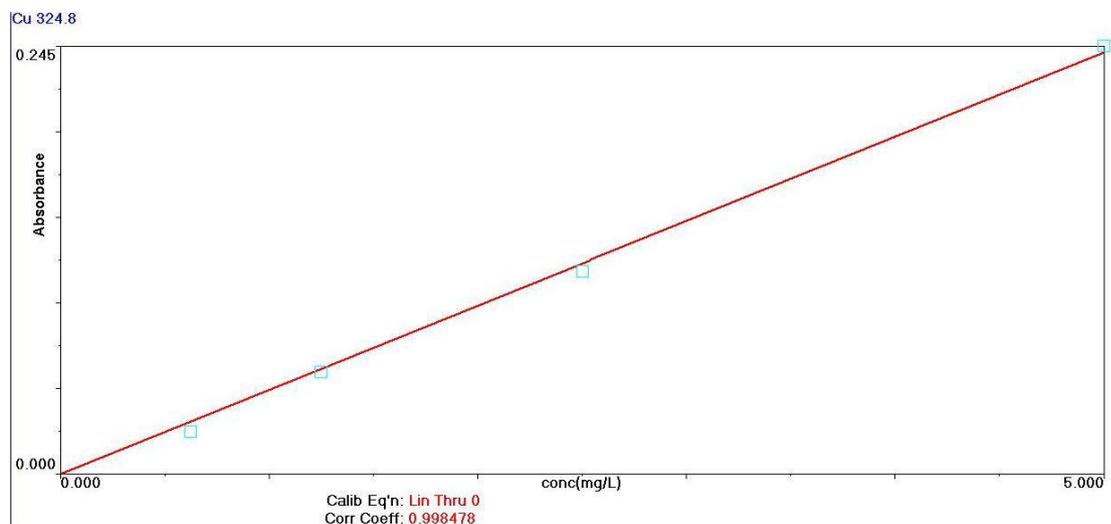


Figure III.6- courbe d'étalonnage de Cuivre

Courbe d'étalonnage de Plomb :

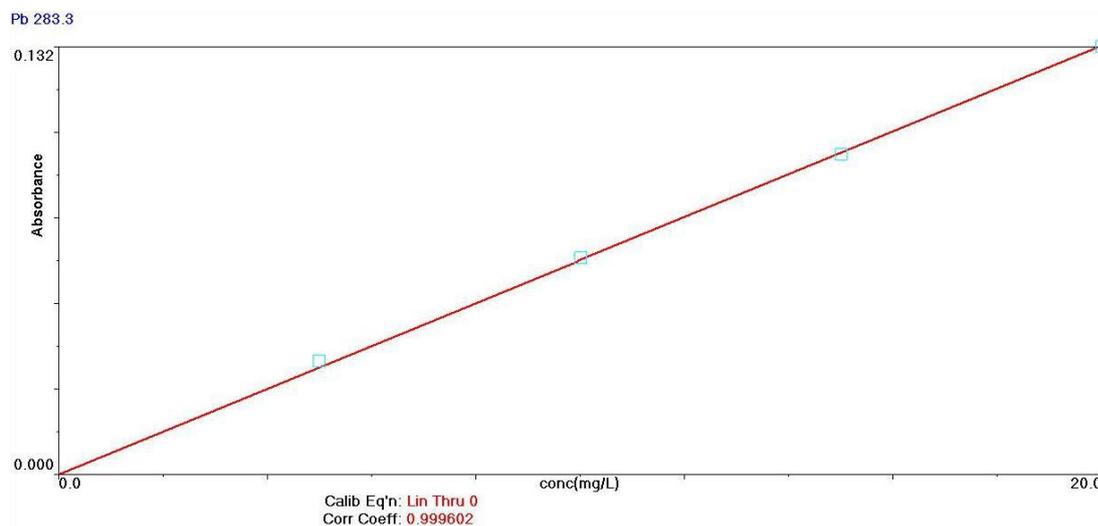


Figure III.7- courbe d'étalonnage de Plomb

c-4 Principe de l'analyse

- Minéralisation de l'échantillon.
- Injection de l'échantillon dans le spectromètre d'absorption atomique équipé d'un système d'atomisation par flamme
- Mesure de l'absorbance à une longueur d'onde spécifique de l'élément à doser

c-5 Lecture des résultats

Par le biais de la courbe d'étalonnage établis par le PC attaché à l'appareil, on obtient la valeur (l'absorbance mesurée par l'appareil) correspondante à la concentration de métaux étudié dans la solution à analyser.

Les courbes d'étalonnages de métaux à analyser ont été réalisées par l'assistant de microordinateur relié à l'appareil, ils sont configurés en dessous

III-4- Résultats de synthèse de zéolithes A

DRX zéolithe A

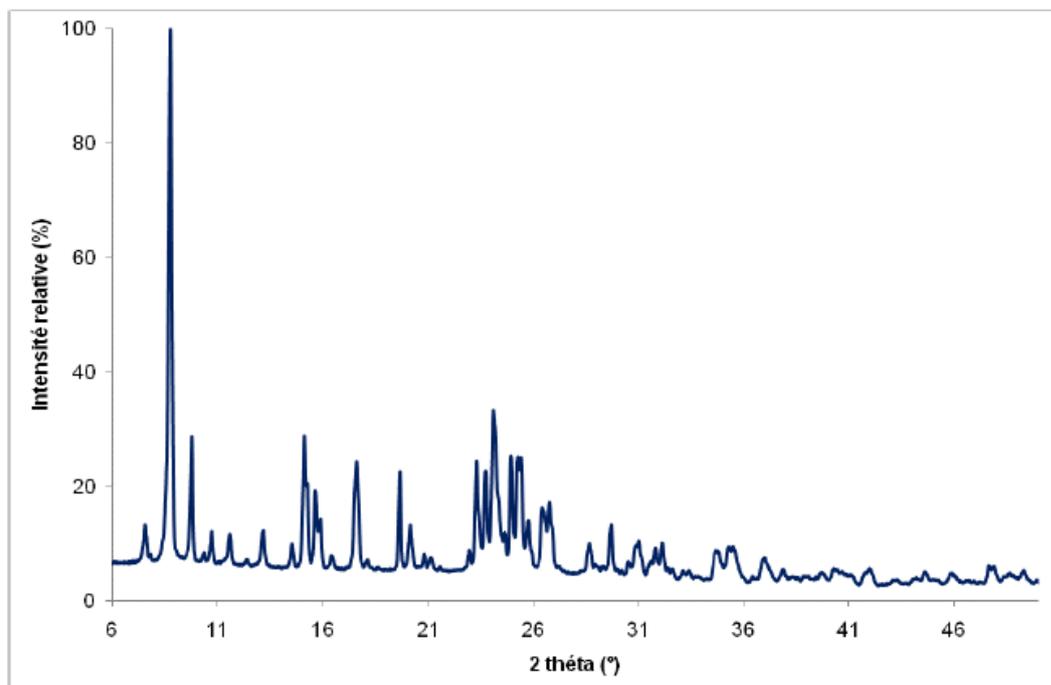


Figure III.8 Diffractogrammes des rayons X de zéolithe de type LTA

IFTR zéolithe A

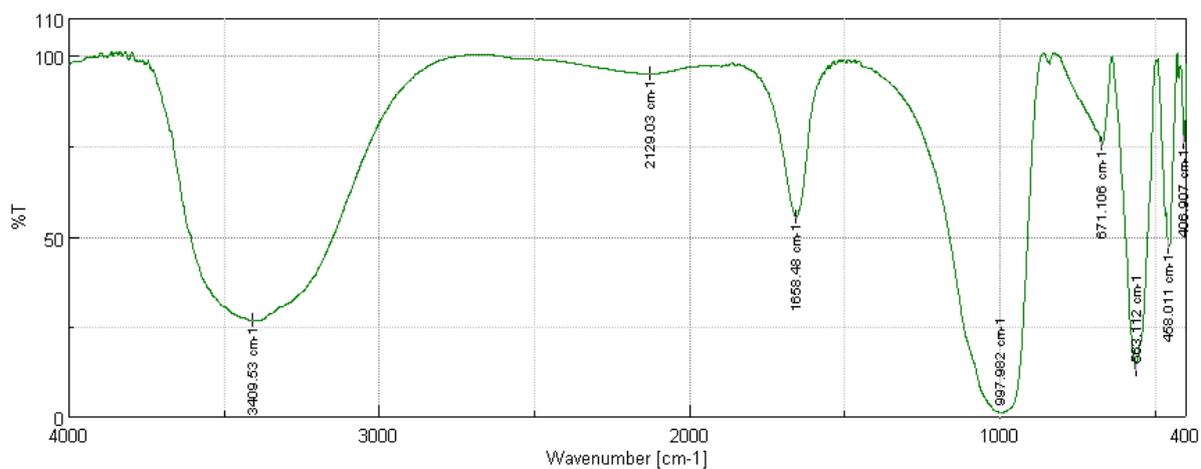


Figure III.9 Vibrations IR concernant la zéolithe LTA.

D'après la comparaison entre les tableaux III-2, III-4 et les figures III-9, III-10, on remarque que la poudre synthèse est la zéolithe A donc le résultat est correct

III-5- Résultats de traitement de rejet par zéolithes A

Le tableau montre les résultats des analyses physico-chimiques du rejet avant et après traitement par zéolithe A.

Paramètre	Rejet brute	Après traitement par zéolithes A	% d'élimination	Normes de rejets algériennes (valeurs limites maximales)
PH	6.95	7.4	9.3%	6.5-8.5
Conductivité µs/cm	10880	5800	46.69%	2500-3500
Pb²⁺	0.364	0.205	56.16%	0.5
Cd²⁺	0.187	0.088	47.05%	0.25
Cu²⁺	0.284	0.109	38.38%	0.5

Tableau III.5 résultats d'analyses physico chimique de rejet brute, après traitement par zéolithe A

III-5-1.Variation de pH

Elément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe A
PH	6.9	7.4
% de variation		9.3%

Tableau III.6 : taux de variation de (pH) après traitement par zéolithes

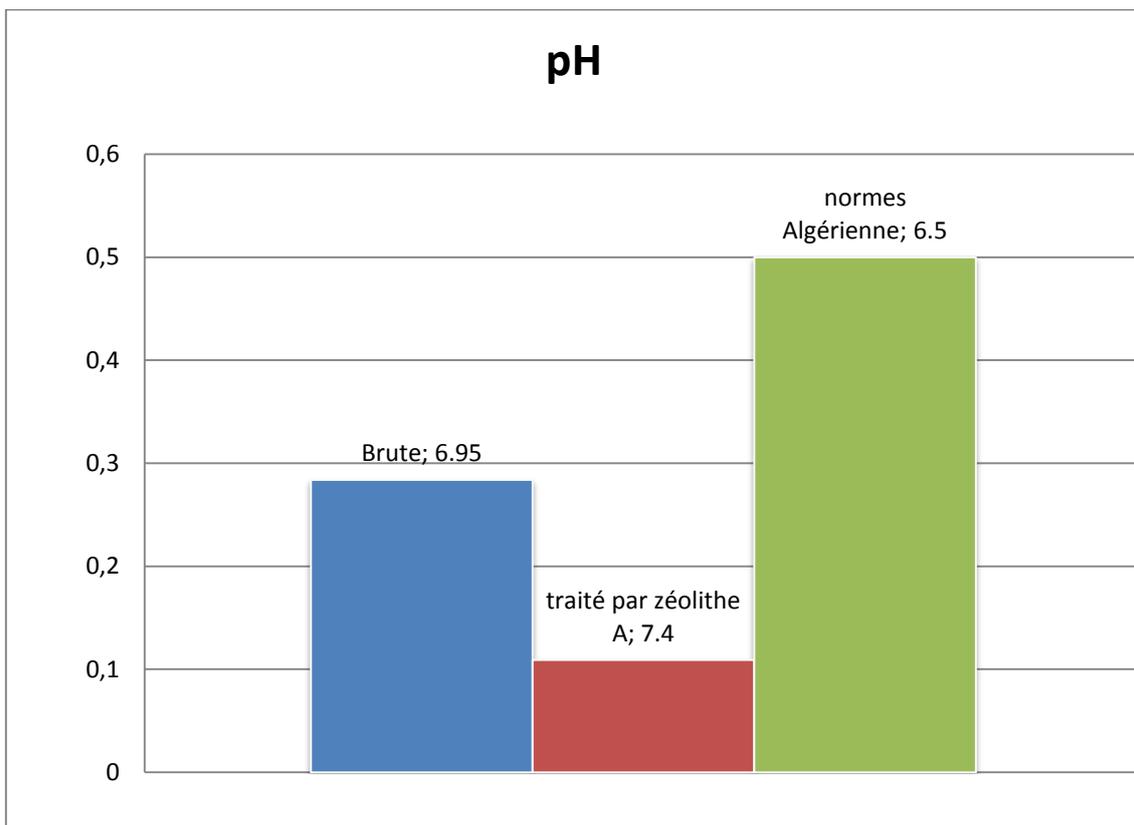


Figure III- 10 : pH du rejet brut, après traitement par zéolithe A.

Le PH de rejet est de 6.95, après traitement par zéolithe A est devenu 7.4 soit un taux d'évolution de 9,3%

III-5-2 variation de la conductivité

Element	Rejet brute	Après traitement par zéolithe A
Conductivité $\mu\text{s/cm}$	10880	5800
% d'élimination		46.69%

Tableau III.7 : taux d'élimination de (conductivité) après traitement par zéolithes

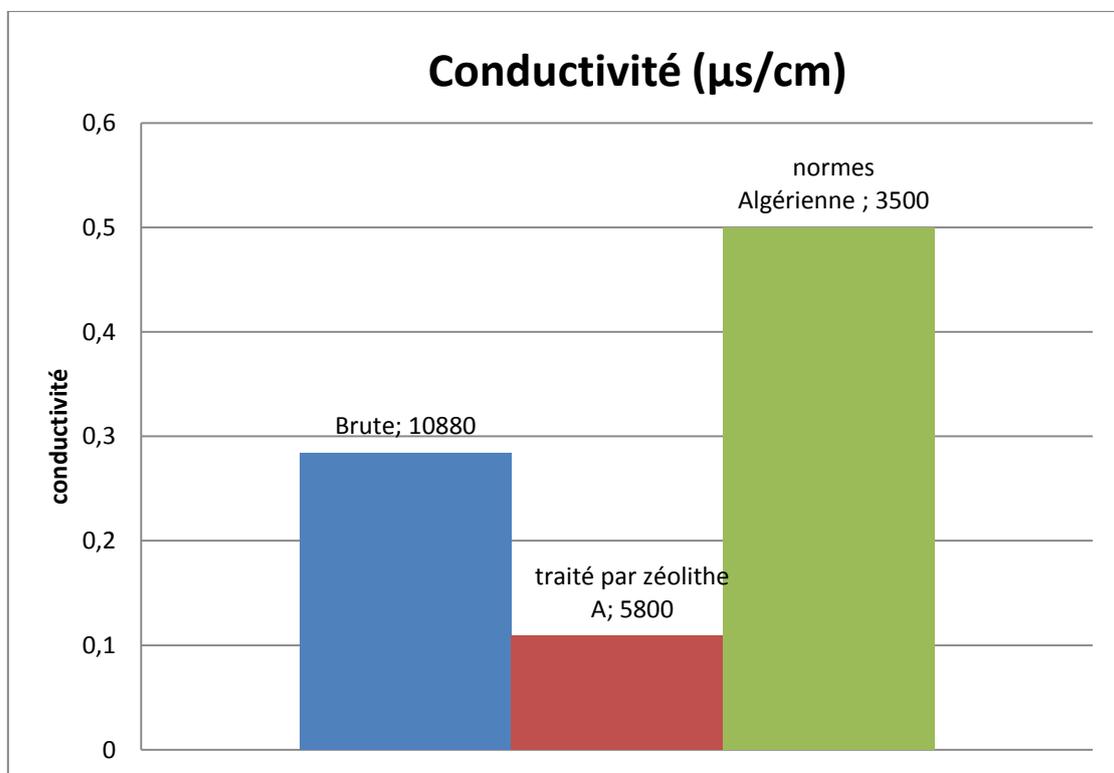


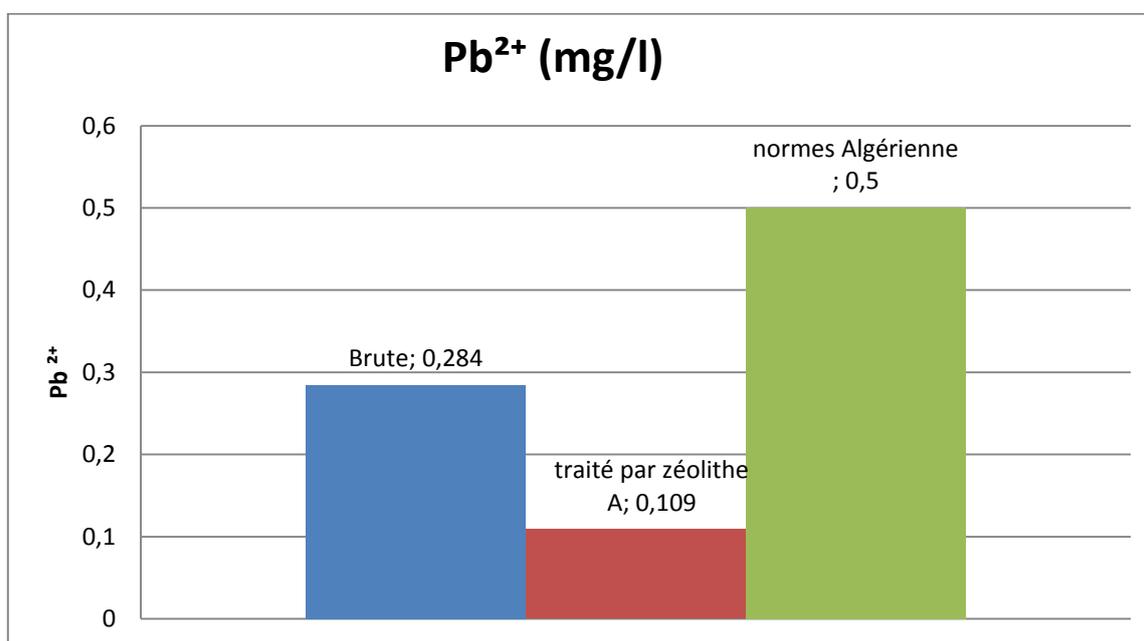
Figure III-11 Conductivité des rejets brute, après traitement par zéolithe A

La conductivité de rejet est de 10880 $\mu\text{s/cm}$, après traitement par zéolithe A est devenu 5800 $\mu\text{s/cm}$ soit un taux d'élimination de 46,69%.

La conductivité des rejets est supérieure aux normes algériennes.

III-5.3 élimination du plomb Pb^{2+}

Element	Rejet brute	Après traitement par zéolithe A
Pb^{2+} (ppm)	0.364	0.205
% d'élimination		56.16%

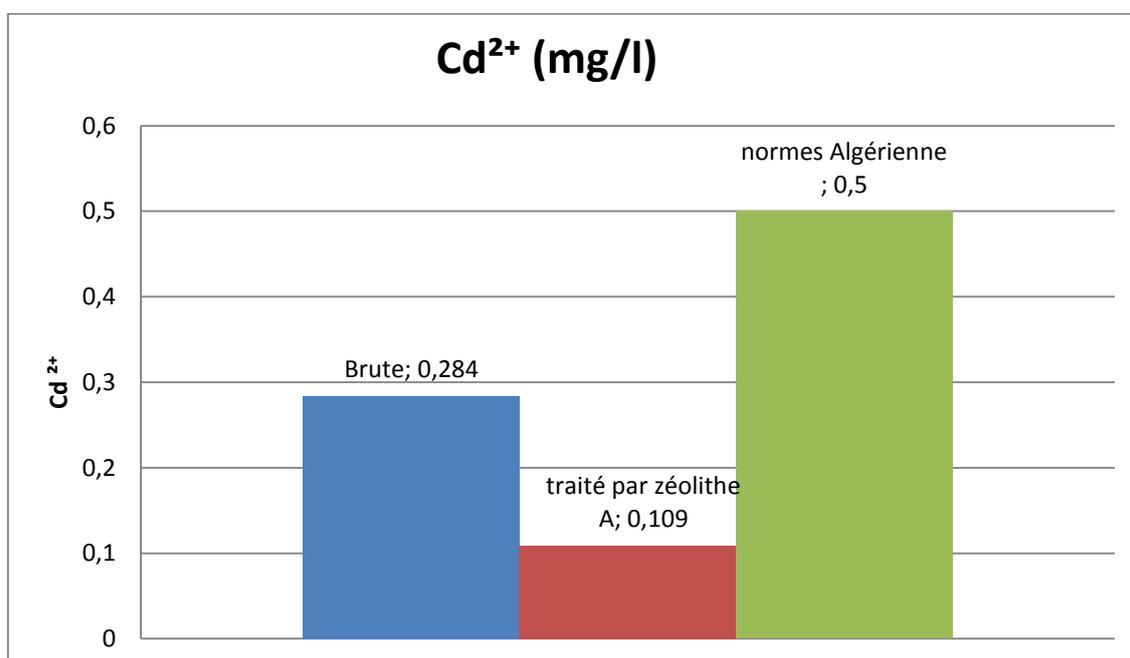
Tableau III.8 taux d'élimination de (Pb^{2+}) après traitement par zéolithesFigure III-12 Concentration d'ions Pb^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe A

Le plomb analysé dans le rejet est de 0,364 ppm, après traitement par zéolithe A est devenu 0.250 ppm soit un taux d'élimination de 56.16%.

La teneur de plomb dans les rejets est inférieure aux normes algériennes.

III-5-4 élimination du cadmium Cd^{2+}

Element	Rejet brute	Après traitement par zéolithe A
Cd^{2+}	0.187	0.088
% d'élimination		47.05%

Tableau III-9 taux d'élimination de (Cd^{2+}) après traitement par zéolithesFigure III-13 Concentration d'ions Cd^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe A

Le cadmium analysé dans le rejet est de 0,187 ppm, après traitement par zéolithe A est devenu 0,088 ppm soit un taux d'élimination de 47,05%.

La teneur de cadmium dans les rejets est inférieure aux normes algériennes.

III-5-5 élimination du cuivre Cu^{2+}

Element	Rejet brute	Après traitement par zéolithe A
Cu^{2+}	0.284	0.109
% d'élimination		38.38%

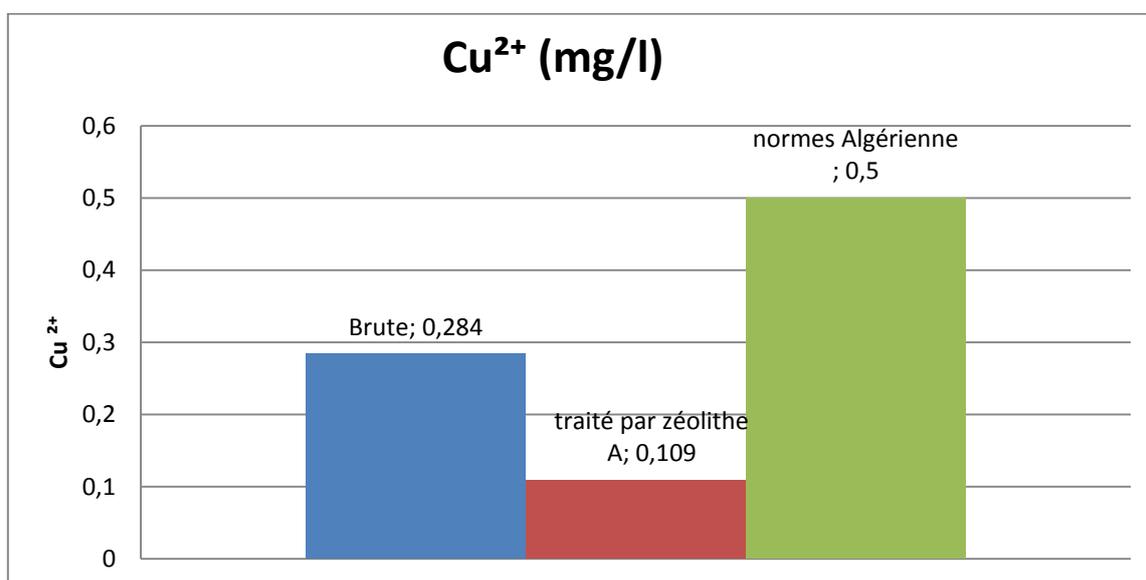
Tableau III-10 : taux d'élimination de (Cu^{2+}) après traitement par zéolithes

Figure III-14 Concentration d'ions Cu^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe A

Le cuivre analysé dans le rejet est de 0,284 ppm, après traitement par zéolithe A est devenu 0,109 ppm soit un taux d'élimination de 38,38%.

La teneur de cuivre dans les rejets est inférieure aux normes algériennes.

III-6 Interprétation des résultats

D'abord, on observe que le pH a augmenté de 6.95 à 7.4 et cela signifie que les ions H^+ sont diminués dans le rejet brute ca veut dire que la zéolithe de type A est captée les ions positive a cause de leur charge négative.

Par contre on note que la conductivité a diminué après le traitement, Ceci est la preuve de la baisse des minéraux dans l'eau usée parce que les lourds sont ceux qui provoquent une bonne conductivité, en particulier le cuivre

On remarque une diminution significative ; représenté par des pourcentages comme suit : une diminution de 56.16 % de plomb (Pb^{2+}), de 47.05 % de cadmium (Cd^{2+}) et de 38.38 % de cuivre (Cu^{2+}).

Donc la zéolithe de type A possède une grand capacité d'échange cationique, une grande capacité d'absorber les métaux lourds des eaux usées et est employées comme piège moléculaire : les molécules piégées peuvent ainsi être analysées séparément ;

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine c'est pour cela qu'on utilise les zéolites comme l'un des solutions les plus efficaces pour les éliminer dans les eaux usée.

La zéolite est un minéral alcalin qui est très poreux et a une charge négative. Puisque la plupart des toxines, des métaux lourds, des radiations et des pesticides est chargée positivement, la zéolite attire les toxines comme un aimant et les aspire dans sa structure.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était la synthèse de zéolithe A (LTA) capable d'éliminer les majorités métaux lourds dans les rejets industriels ou urbains.

La zéolithe de type A, est une zéolithe à petits pores. Elle est largement utilisée dans le domaine de la détergence comme additif dans les lessives pour l'adoucissement de l'eau en échangeant les cations magnésium et calcium, la séparation d'oléfines et de paraffines, la séparation n/isobutane se fait sur la zéolithe A, l'élimination du CO₂, SO₂ dans des gaz, la déshydratation et la purification de gaz et de liquides et procédé de séparation de l'air (production d'oxygène de haute pureté).

La structure de zéolithe de type A est prouvée par La diffractogrammes des rayons X (figure III.8), la spectroscopie infrarouge (figure III.9) et préservée selon un échange cationique.

Cette zéolithe de type A, elle donne des résultats très encourageants sur l'épuration des eaux urbaines. Durant cette étude on a démontré que cette technique est efficace pour la dépollution des eaux industrielles surtout l'élimination des micropolluants (métaux lourds).

Les résultats obtenus lors de la récupération des métaux lourds au moyen de la zéolithe ont permis de conclure ce qui suit :

- Pour le pH le rendement de variation est de **9.3 %**
- pour la conductivité le taux d'élimination est 46.96%
- pour le plomb le taux d'élimination est 56.16%
- pour Le cadmium le taux d'élimination est 47.05%
- pour le cuivre le taux d'élimination est 38.38%

La capacité d'échange d'ion métallique est selon l'ordre suivant :



Pour les trois contractions 0.205 (mg/l) ; 0.088 (mg/l) ; 0.109 (mg/l).

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01]: Hao Y.-M, C. Man, et Hu, Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nano-particles. *Journal of Hazardous Materials* (2010).
- [02]: Yuan Feng, Ji-Lai Gong-Ming Zeng, Qiu-Ya Niu, Hui-Ying Zhang, Cheng Gang Nui, Jiu-Hua Deng, Ming Yan, Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chemical Engineering Journal* (2010).
- [03]: M. Mahdavi, M. Bin Ahmad, M.J.Haron, Y. Gharayeb, K. Shameli, B. Nadi, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* (2013)
- [05]: J. Gong, L. Chen, G. Zeng, F. Long, J. Deng, Q. Niu, X. He, *Journal of Environmental Sciences* (2012).
- [06]: Y. Zhou, L. Chen, P. Lu, X. Tang, J. Lu, Use of Bamboo Powder Waste for Removal of Bisphenol A in Aqueous Solution. *Separation and Purification Technology*, (2011).
- [07]: D. Bozic, V. Stankovic, M. Gorgievski, G. Bogdanovic, R. Kovacevic, *Journal of Hazardous Materials* (2009).
- [08]: Y. Tan, M. Chen, Y. Hao, High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles. *Chemical Engineering Journal* (2012).
- [09]: N.N. Nassar, Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *Journal of Hazardous Materials* (2010).
- [10]: A.Z.M, Badruddoza, A.S.H Tay, P.Y. Tan, K. Hidajat, M.S. Uddin, Carboxymethyl-cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies. *Journal of Hazardous Materials* (2011).
- [11]: G. Grini, P.M. Badot. *Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Universitaires de Franche-Comté, Besancon*, (2010).
- [12]: Raphael Veyret, Abdelhamid Elaissari, Thierry Delair, polyelectrolyte functionalized magnetic emulsion for specific isolation of nucleic acids. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* (2006).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [13]: Raphael Veyret, Thierry Delair, Christian Pichot, Abdelhamid Elaissari, Amino-containing magnetic nanoemulsions: elaboration and nucleic acid extraction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2005).
- [14]: B.-R. White, B.-T. Stackhouse, et J.A. Holcombe, Magnetic Fe₂O₃ nanoparticles coated with poly-L-cysteine for chelation of As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II). *Journal of Hazardous Materials* (2009).
- [15]. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K.S.W. Sing and K. K. Unger; *Pure and Applied Chemistry*, **66**,8 (1994) 1739-1758.
- [16]. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna and O. Terasaki; *Nature*, 416, 6878 (2002) 304.
- [17]. A.F. Cronstedt; *A. Kongl. Svenska Vetenskaps, Akademins Handlingar*, Stockholm, 17 (1756) 120.
- [18]. C. S. Cundy et P. A. Cox, *The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time*, *Chemical Reviews*, 103 (2003) 663-701.
- [19]. R.L. Hay, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28 (1986) 35.
- [20]. J. Weitkamp, "Zeolites and catalysis", *Solid State Ionics*, 131 (2000) 175-188.
- [21]. C. Baerlocher, Meier, L.B. McCusker, D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", 6th Edition, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [22]. A. Martucci, M. Sacerdoti, G. Cruciani, C. Dalconi, *European Journal of Mineral.*, 15 (2003) 485.
- [23]. D.W. Breck, "Zeolites Molecular Sieves- Structure chemistry and use", John Wiley. Interscience, New York, (1974).
- [24]. A. Dyer, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, Chichester (1988) 149.
- [25]. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, "Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials", Wiley- Interscience (2007).
- [26]. D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. D. Grice, F. Liebau, J.A. Metarino, H. Minato "European Journal of Mineralogy", **10** (1998) 1037.
- [27]. R.M. Barrer, et P.J. Denny, *J. Chem. Soc.*, (1961) 971.
- [28]. R. Aiello, J. B. Nagy, G. Giordano, A. Katovic and F. Testa, *Isomorphous substitution in zeolites*, *Comptes Rendus de Chimie*, 8 (2005) 321-329.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [29]. A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia, *Nature*, 431 (2004) 287.
- [30]. J.B.Nagy, P.Bodart, "Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials", Deca Gen Ltd., Szeged (1998).
- [31]. N. F. Chelishchev "Natural Zeolites : Occurrence, Properties, Use", International Committee on Natural Zeolites, Ed. Ming, D. W. Mumpton, A. Brockport, New York(1995) 525.
- [32]. H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, *Tenside Surfact. Det.*, 33 (1996) 385.
- [33]. V.J. Inglezakis and S.G. Pouloupoulos, "Adsorption, Ion Exchange and Catalysis", Elsevier, (2007).
- [34]. J. Cornier, J. M. Popa, M. Gubelmann, *Industrial Applications of zeolites*, L'actualité Chimique, Nov-Déc (1992).
- [35]. W. Schmidt, "Handbook of porous solids", Ed. F.Schüth, K. S. W.Sing, J.Weitkamp, WILEY-VCH, Weinheim, vol II (2002) 1087.
- [36]. O. Talu, J.Li, R. Kumar, P.M. Matthias; *Gas purification and separation*, **10** (1996) 149.
- [37]. C. Marcilly, *Oil and Gas Science and Technology, Rev. I.F.P.* 56 (2001) 5, 499.
- [38]. G.H. Kühlin: *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, J. Weitkamp, L. Puppe (Eds) Springer, Berlin, (1999) 81-196
- [39]. C. Marcilly, *J. Catal.* 216 (2003) 47.
- [40]. A. A. G. Tomlinson; "Modern Zeolites, structure and function in detergents and petrochemicals", Materials Science Foundations, Ed. M. Magini, F. H. Wöhlbier, TransTech Publications Ltd., 3 (1998).
- [41]. B. Notari "Innovation in zeolite materials science", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Ed. P.J. Grober, W. J. Mortier, E. F. Vansant, G.Schultz-Ekloff, Elsevier, Amsterdam, 37 (1987) 413.
- [42].C. Marcilly, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 39 (1984) 2,189.
- [43]. R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, (1982).
- [44]. I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis et S. I. Zones, *Thermochemical study of the stability of frameworks in high silica zeolites*, *Chemistry of Materials*, 5 (1993) 1805.
- [45]. P. Wenqin, S. Ueda, M. Koizumi, *Proceedings of the 7th International Conference on Zeolites*, (1986) 177.
- [46]. T. Molet, J.V Sanders, *Metals Forum*, 6, (3), (1983) 161
- [47]. D.E.W. Vaughan, *the Properties of Zeolites*, R.P. Townend (Ed.), London, Spec. Pub. 33, Chem. Soc., (1980).
- [48]. R.M. Milton, Union Carbide Corporation U.S. Pat. N° 2882243 (1953).
- [49]. T.B. Reed et D.W.Breck, "Crystalline zeolites".II. "Crystal structure of synthetic zeolite,

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- type A*", *Journal of the American Chemical Society*, 78 (1956) 5972-5977.
- [50]. R.M. Milton, "Molecular Sieves ", Soc. of Chem. Ind., London, (1968) 199-203.
- [51]. R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, New York, *Academic Press*, (1978).
- [52]. A. Pereyron, *Thèse Dr. Ingénieur, Mulhouse (1971)*.
- [53]. M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 111 (1997) 1.
- [54]. L. D. Rollman and E. W. Valyocisk, *Inorganic Syntheses, John Wiley and Sons, New York*, 22 (1981) 61.[55]. C. D. Chang, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 25 (1983) 1.
- [56]. F. Hamidi, *Thèse de magister, Université d'Oran (1991)*.
- [57]. M.M.J. Treacy & J.B. Higgins, "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", 4th Revised Edition, Elsevier, (2001).
- [58]. R. M. Barrer, E. Geidel, Ch. Penker & W. Pilz, *Zeolites* 17 (1996) 278.
- [59]. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309
- [60] R. Grosse, E.M. Flanigen, U.S. Patent 4,061,724 (1977)
- [61] SO. QUALITE DE L'EAU : Dosage du Cobalt, Nickel, Cuivre, Zinc, cadmium et Plomb- méthodes par spectrométrie d'absorption atomique. Suisse : ISO 8288, 1986.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو:

تخليق الزيوليت من نوع A وفق خطة منهجية علمية فتخليق الزيوليت الصناعي يتم بواسطة التبلور الحراري المائي على مستوى
مخابر جامعة غرداية ،
دراسة نزع و استرجاع بعض المعادن الثقيلة في المياه المستعملة حسب عملية الامتزاز باستخدام الزيوليت المركب وقد اعطى
نتائج مشجعة وهي كالتالي
(نسبة الحموضة 9.3% , الناقلية الكهربائي ة 46.96% , نسبة الرصاص , 56.16% , الكاديوم , 47.05% , النحاس 38.38%)

الكلمات المفتاحية: الزيوليت، التوليف، الامتزاز، التبلور ، المياه المستعملة، التحاليل

Résumé :

L'objectif de ce travail est :

La synthèse de zéolithe de types A en suivant un plan systématiques de condition de synthèse. La synthèse de zéolithe faite par cristallisation hydrothermale au niveau de laboratoire de chimie d'université de Ghardaïa,

L'étude de la récupération de quelques métaux lourds d'un rejet selon un processus d'adsorption en utilisant la zéolithe synthétisée ; elle a donne des résultats très encourageants sur l'épuration des eaux urbaines (pH : 9.3%, conductivité : 46.96%, plomb : 56.16%, cadmium : 47.05%, cuivre : 38.38%)

Mots clés : zéolithe- adsorption- eaux usées- récupération - analyses physico-chimique

Abstract:

The objective of this work is:

The synthesis of type zeolite A following systematic plan of synthesis condition. The synthesis of zeolite made by hydrothermal crystallization at Ghardaia University laboratory level,

The study of the recovery of some heavy metals from a discharge according to an adsorption process using the synthesized zeolite; it gives very encouraging results on the purification of urban waters (pH: 9.3%, conductivity: 46.96%, lead: 56.16%, cadmium: 47.05%, copper: 38.38%)

Keywords: zeolite- adsorption- wastewater- removal- Physico-chemical analysis.