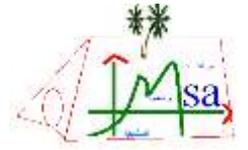




الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



مخبر الرياضيات و العلوم التطبيقية

جامعة غرداية

N° d'enregistrement

Université de Ghardaïa

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de génie des procédés

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat 3^{ème} cycle LMD

Domaine: sciences et technologie

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Gestion et valorisation des ressources naturelles dans les zones sahariennes.

Elimination des métaux lourds des effluents aqueux par des
silicates en feuillets pontés : cas des rejets de la zone
industrielle de Bounoura (wilaya de GHARDAIA)

Soutenue publiquement le: 16 /11 /2022

Par: Hanane BHAZ

Devant le jury composé de:

BABA AMER Zohra	Pr	Université de Ghardaïa	Présidente
HADJ SEYD Abdelkader	Pr	Université de Ouargla	Rapporteur
GUERGUEB EL-Yamine	MCA	Université de Ghardaïa	Examineur
BELFAR Mohammed	Pr	Université de Ouargla	Examineur
BEN ALI Mustapha	MCA	Université de Ouargla	Examineur

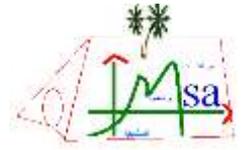
Année universitaire:2021/2022



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



مخبر الرياضيات و العلوم التطبيقية

جامعة غرداية

N° d'enregistrement

Université de Ghardaïa

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de génie des procédés

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat 3^{ème} cycle LMD

Domaine: sciences et technologie

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Gestion et valorisation des ressources naturelles dans les zones sahariennes.

Elimination des métaux lourds des effluents aqueux par des silicates en feuillets pontés : cas des rejets de la zone industrielle de Bounoura (wilaya de GHARDAIA)

Soutenue publiquement le: 16 /11 /2022

Par: Hanane BHAZ

Devant le jury composé de:

BABA AMER Zohra	Pr	Université de Ghardaïa	Présidente
HADJ SEYD Abdelkader	Pr	Université de Ouargla	Rapporteur
GUERGUEB EL-Yamine	MCA	Université de Ghardaïa	Examineur
BELFAR Mohammed	Pr	Université de Ouargla	Examineur
BEN ALI Mustapha	MCA	Université de Ouargla	Examineur

Année universitaire:2021/2022

Dédicace

*Pour leur soutien le long de toute ma vie et pendant les moments les plus
Difficiles , ce mémoire est particulièrement dédié à mes très chers parents.*

A Mon chère époux

A mes frères et mes sœurs

Remerciement

Nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce Modeste travail.

Mes remerciements les plus sincères vont à Monsieur **Hadj Seyd Abdelkader** d'avoir accepté de diriger ce travail, pour ses nombreux conseils qui m'ont permis d'élargir mes connaissances. Je tiens à lui exprimer aussi toute ma gratitude pour m'avoir fait profiter de son expérience au travers de tous ses conseils. Je suis très reconnaissante à sa méthode attentive et à ses qualités qui m'ont été d'un grand soutien moral, Sans oublier son épouse

Mes remerciements les plus sincères vont à madame **Zohra BABA AMER,**

Kroumia Moulai et Monsieur **Mohamed Salah AGGOUN** pour leurs soutien, et leurs conseils au long du travail .

Mon respect aux membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger ce travail, d'apporter leurs réflexions et leurs critiques scientifiques.

Toute ma sympathie et mes sincères remerciements vont à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	page
Tableau I.1	Les différentes origines de quelques codes structuraux de zéolithes.	5
Tableau I.2	Classification structurale des zéolithes selon Meier	9
Tableau I.3	Répartition des sites dans la zéolithe Na-Y déshydratée	24
Tableau I.4	Récapitule le nombre et la position des sites cationiques, et le nombre de cavités par maille élémentaire	24
Tableau I.5	Principales synthèses de la zéolithe Y	24
Tableau II-1	Les principales caractéristiques physico-chimiques des métaux lourds	31
Tableau II-2	Le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel	33
Tableau II-3	Classification de quelques métaux lourds selon leur densité et leur toxicité	33
Tableau II- 4	Sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux Présent dans l'environnement	34
Tableau II-5	Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (En mg/kg)	35
Tableau III-1	Différences entre la physisorption et la chimisorption	49
Tableau III-2	Principales bandes de vibrations IR concernant les zéolithes FAU- X	70
Tableau IV-1	Etat du foncier des zones industrielles	76
Tableau IV-2	Quantités de produits utilisés pour la préparation des solutions mères à 1g/L	81
Tableau V-1	Résultats de l'étude des isothermes d'adsorption	91
Tableau V-2	Paramètres équationnels des modèles de Freundlich, de Langmuir et de Temkin pour l'adsorption du Zn , Cd et Cu sur la zéolithe Y	96
Tableau V-3	Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption des métaux lourds Zn, Cd et Cu par la zéolithe Y.	100
Tableau V- 4	Résultats de l'étude cinétique pour le Zinc.	102

Tableau V-5	Résultats de l'étude cinétique pour le Cadmium	103
Tableau V-6	Résultats de l'étude cinétique pour le Cuivre.	103
Tableau V-7	Paramètres des modèles cinétique de Zn, Cd et Cu	104

Listes des figures

Figures	Titre	Pages
Figure I.1	Deux zéolithes naturelles : la Scolecite et la Stilbite	4
Figure I.2	Enchaînement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 .	9
Figure I.3	Structure générale d'une zéolithe.	7
Figure I.4	Unités secondaires de construction (SBU) et leurs symboles	8
Figure I.5	Représentation de l'acidité de Bronsted sur une zéolithe.	10
Figure I.6	Représentation de l'acidité de Lewis sur une zéolithe.	11
Figure I.7	Schéma de la synthèse des zéolithes.	16
Figure I.8	Diagramme de solubilité. La flèche correspond à l'évolution de la solution lors Du vieillissement de l'hydrogel.	16
Figure I.9	Faujasite naturelle	20
Figure I.10	Représentation des différentes cages dans la structure de type FAU	21
Figure I.11	Structure de la zéolithe Y.	22
Figure I.12	Empilement des motifs sodalites et emplacement des sites cationiques dans la zéolithe Y.	23
Figure I.13	Structure de la zéolithe de type X.	26
Figure II.1	Vue au microscope électronique d'un grain de charbon actif	41
Figure II.2	argile à différents couleur / Vue au microscope électronique d'une argile	41
Figure II.3	zéolithe naturelle / cristaux de la zéolithe naturelle	44
Figure III.1	Phénomène d'adsorption	48
Figure III.2	Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain	50
Figure III.3	Classification des isothermes selon Brunauer et al	52
Figure III.4	Linéarisation de l'isotherme de langmir	54
Figure III.5	Linéarisation de l'isotherme de frendlich	56
Figure III.6	Linéarisation de l'isotherme de Temkin	57
Figure III.7	Thermodynamique de l'adsorption	64
Figure III.8	Principe de fonctionnement d'un diffractomètre	68
Figure III.9	Relation entre le paramètre de maille (a), le diamètre poreux (\O pore) et l'épaisseur de mur (t) pour une structure hexagonale.	69
Figure III.10	Interaction électron-matière	72
Figure IV.1	La zone industrielle de Bounoura	76
Figure IV.2	Lavage par pompe à vide	78
Figure IV.3	Organigramme de synthèse de la zéolithe de type X et Y	79
Figure IV.4	Procédure de synthèse	79
Figure IV.5	Schéma de protocole de traitement par zéolithe	82
Figure IV.6	Analyse par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).	83
Figure V.1	L'imagerie MEB de la zéolite NaX	88

FigureV.2	L'imagerie MEB de la zéolite NaY	88
FigureV.3	L'imagerie MEB de la zéolite NaX	88
FigureV.4	L'imagerie MEB de la zéolite NaY	89
Figure V.5	Le spectre DRX de la zéolite NaY	89
FigureV.6	Spectre FTIR de la zéolite NaX	90
FigureV.7	Spectre FTIR de la zéolite NaY	90
Figure V-8	Effet de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'adsorption de la zéolite (T=25C°. pH 6.8, t=2H)	92
Figure V-9	Effet du temps sur la capacité d'adsorption de la zéolite (C0=100 mg/l. T=25C°. pH=6.8)	93
Figure V-10	Effet de la température sur la capacité d'adsorption de la zéolite (C=100 mg/l. pH=6.8. t= 60 min)	94
Figure V-11	Effet de la température sur la capacité d'adsorption de la zéolite (C=100 mg/l. pH=6.8. t= 60 min)	95
Figure V-12	Effet du pH sur l'absorption de la zéolite (C=100 mg/l. T=25C°. t= 60 min)	97
Figure V-13	Linéarisation du modèle de Freundlich appliquée à l'isotherme d'adsorption de Zn , Cd et Cu sur la zéolite.	98
Figure V-14	Linéarisation du modèle de Temkin appliquée à l'isotherme d'adsorption de Zn , Cd et Cu sur zéolite	99
Figure V-15	Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de Zn par zéolite	101
Figure V-16	Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de Cd par zéolite.	101
Figure V-17	Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de Cu par zéolite	101

Listes des abréviations

- SAA** : spectrométrie d'absorption atomique
- MEB** : Microscopie Electronique à Balayage
- RTF** : spectroscopie Infrarouge à transformé de fourier
- C₀** : Concentration initiale du substrat (mg.L⁻¹)
- C_e** : Concentration de l'ion métallique à l'équilibre
- C_t** : Concentration du substrat (mg.L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption
- q_e** : La quantité de soluté adsorbé par unité de masse.
- q_m** : La quantité d'adsorbat nécessaire pour couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)
- q_t** : La quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement
- K_l** : constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbat, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg)
- K_F** : constantes de Freundlich
- K_e** : Constante d'équilibre
- x** : masse de l'adsorbat (métal)
- M** : Masse de l'adsorbat (Zéolite) (g).
- V** : Volume de la solution (litre).
- R** : Rendement d'adsorption
- K_d** : Constante d'équilibre
- ΔG** : l'enthalpie libre (joule/mole)
- ΔH** : L'enthalpie (joule/mole)
- ΔS** : L'entropie (joule/mole.K)
- T** : Température absolue (K)
- R** : constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole K)

Table des matières

Dédicace

Remerciement

Liste des tableaux

Listes des figures

Listes des abréviations

Table des matières

Introduction Générale1

CHAPITRE 1 : Notions Générales sur les zéolithes

I.1-Historique4

I.2- Généralité et structure6

I.3- Classification des zéolithes8

I.4- Principales propriétés des zéolithiques9

 I.4.1- Acidité des zéolithes 10

 I.4.2- Adsorption, tamis moléculaire 11

 I.4.3- Echange d'ions : 12

I.5- Applications12

I.6- Synthèse des zéolithes14

 1.6.1- Histoire de la synthèse 14

I.7- Formation des zéolithes15

 I.7.1- Étapes clés 15

 I.7.2- Supersaturation de la solution 15

 1.7.3- Nucléation 17

 1.7.4- Croissance des cristaux 17

I.8- Paramètres déterminant la zéolithisation17

 I.8.1- Alcalinité 17

 I.8.2- Température de cristallisation 18

 I.8.3- Durée de cristallisation 18

I.8.4- Rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	18
I.8.5- Agent structurant.....	19
I.8.6- Sources d'aluminium et de silice.....	19
I.8.7- Mûrissement du gel.....	19
I.8.8- Ensemencement.....	20
I.9- La faujasite naturelle.....	20
I.10. Zéolithe de type Y	21
I.10.1-Sites cationiques	22
I.10.2- Synthèse de la zéolithe Y	24
I-11 Zéolithe de type X.....	25
I-11-1 Présentation de la zéolithe X.....	25
I-11-2 Structure et composition de la zéolithe X	26
I-11-3 Position des sites cationiques.....	27
I-11-4 Propriétés et applications de la zéolithe X.....	28

CHAPITRE 2 : Généralité sur les métaux lourds

II-1. Introduction.....	30
II-2. Définitions des métaux lourds	30
II-3 Origine des métaux lourds	32
II-3-1 Origine naturelle.....	32
II-3-2 Origine anthropique	32
II-4. Impact des métaux lourds sur l'environnement.....	34
II-4-1 Contamination du sol	34
II-4.2 Contamination de l'air	36
II-4-3. Contamination de l'eau	36
II-5. Toxicité des métaux lourds	37
II-6. Impact des métaux lourds sur l'homme	37
II-6.1. Adsorption par voie respiratoire.....	38
II-6.2. Adsorption par voie orale.....	38

II-7. Effets sur la santé	39
II-8 Méthodes de dépollution	40
II-8-1 Charbon actif	40
II-8-2 Les argiles	41
II-8-3 Séparation par échangeurs d'ions :	41
II-8- 4 Résines synthétique	42
II-8-5 Filtres à sable lents	42
II-8-6 Coagulation	43
II-8.7. Zéolithe naturelle	44
II-7- 8 Séparation par complexation	44
II-8. Conclusion	45

CHAPITRE 3 : Adsorption et techniques de ~~caractérisation~~

III-1. Introduction.....	47
III-2. Historique	47
III-3. Définition de l'adsorption.....	47
III-4. Caractéristiques de l'adsorption	48
III-4.1 Adsorption physique	48
III-4-2 Adsorption chimique.....	49
III-5. Cinétique d'adsorption.....	49
III-6. Isothermes d'adsorption	51
III-7. Modélisation d'isothermes	53
III-7-1 Modèle de Langmuir	53
III-7-2 Modèle de Freundlich	55
II-7-3 Isotherme de Temkin	56
Figure III-6: Linéarisation de l'isotherme de Temkin.....	57
III-7- 4 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, et Teller)	58
III-8 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption:	58
II.8.1 La température	58

III.8.2 Facteurs caractérisants l'adsorbat	58
III.8.3 Facteurs caractérisant l'adsorbant	59
III-9. Structure de l'adsorbant.....	59
III-10. Capacité d'adsorption	60
III-11. Utilisation de l'adsorption.....	60
III-12. Critères du choix d'un adsorbant.....	61
III-13.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	62
III-13.2. Modèle de pseudo- deuxième ordre	62
III-14. Thermodynamique d'adsorption.....	63
III-15. Techniques de caractérisation	64
III-15.1. Morphologie et propriétés texturales	64
III-15-1-1 Mesure de porosité par adsorption d'azote	64
III-15-2 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	66
III-15-3 Caractérisation du cœur.....	67
III-15-3-1 Diffraction des Rayons X (DRX)	67
III-16. Caractérisation de surface	69
III-16.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR).....	69
III-16.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	70
III-17. Conclusion	73

CHAPITRE 4 : Matériel et méthodes

IV.1- La zone industrielle de Bounoura.....	75
IV-2. Protocole de synthèse des zéolithes de type X et Y	77
IV.3.- Préparation du gel et synthèse hydrothermale de la zéolithe de type X et Y.....	77
IV-3 Techniques Utilisées Pour La caractérisation.....	80
IV- 4 Elimination des métaux lourds dans des solutions pré-préparées	80
IV-5 Matériels utilisés.....	81
A./ L'adsorbant (zéolite X et Y).....	81
B/ L'adsorbat (métaux lourds).....	81

C/ Acides et bases	81
IV-6 Procédure expérimentale.....	81
IV-6-1 Préparation des solutions mères	81
IV-6-2 Etude de l'effet de paramètres	83
IV-6-2-1 Effet de la concentration	83
IV- 6-2-3 Effet du temps.....	83
IV-6-2-3 Effet du pH.....	84
IV-6-2-4 Effet de la Température.....	84
IV-6- 3 Etude de la thermodynamique de l'adsorption :	84
IV-6-3-1 Isothermes d'adsorption	84
IV-6-3-2 Détermination des grandeurs thermodynamiques	84
IV-6-4 Etude de la cinétique de l'adsorption	85

CHAPITRE 5 : Résultats et ~~disc~~ussion

V.1-Introduction	87
V.2- La caractérisation.....	87
V.2.1 La microscopie électronique balayage (MEB)	87
V.2.2 La diffraction des rayons X (DRX)	88
V.2.3 La spectroscopie infrarouge (FTIR)	90
V.3 L'étude de l'extraction des métaux lourds.....	91
V.3.1 Effet de la concentration	92
V.3.2 Effet du temps	93
V.3.3 Effet de température.....	94
V.3.4 Effet du pH	94
V.4 Etude thermodynamique de l'adsorption.....	95
V.4.1 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	95
V.4.2 Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption	100
V.5 - Etude de la cinétique d'adsorption	102
Conclusion générale.....	108

Références bibliographiques

Annexes

Résumé:

Introduction
Générale

Les activités industrielles sont presque entièrement responsables de la pollution de l'environnement, car elles génèrent de grandes quantités de rejets toxiques sous différentes formes solides, liquides et même gazeuses. Ces rejets présentent un risque imminent pour la santé humaine et l'environnement, à condition qu'ils soient caractérisés par une toxicité cumulative.

Malgré les normes et les lignes directrices élaborées pour réduire les risques de rejets polluants et les lois qui pénalisent les exploitants industriels contrevenants, ce fléau continue de s'aggraver et la pollution industrielle continue de s'accumuler dans l'environnement dans de nombreux pays du monde.

Le traitement des effluents et des déchets industriels est devenue l'une des grandes préoccupations des pays industrialisés. Malgré que les opérations de traitement sont très coûteuses et font intervenir beaucoup de moyens humains et matériels, elles restent toujours nécessaires, du moment qu'elles ont un but essentiel qui est la protection de l'environnement et la santé des citoyens.

En ce qui concerne le traitement des effluents industriels, les adsorbants les plus utilisés sont : charbon actif ; adsorbants minéraux sous forme d'alumine et divers oxydes métalliques ; et les adsorbants organiques sous forme de résines macromoléculaires ayant une grande surface spécifique.

Les zéolites sont des minéraux silico-alumineux remarquables qui ont démontré leur efficacité dans le traitement des eaux usées et des rejets industriels ; le traitement des lixiviats complexes avec des métaux lourds et des effluents gazeux est dû à leur capacité à adsorber sélectivement les ions et les molécules polarisées. Les zéolites se caractérisent par une grande surface qui les rend bien adsorbants. En outre, ils sont respectueux de l'environnement, respectueux de l'environnement et à faible coût. Les zéolites ont une grande capacité d'échange de cations et sont considérées comme un matériau efficace pour l'élimination des métaux lourds et très largement utilisées dans le traitement des effluents industriels.

On a étudiée les paramètres influents sur la capacité d'adsorption de quelques métaux lourds contenus en solution aqueuse, cuivre, zinc et cadmium, sur une zéolite synthétique Na-X et Y. Cette zéolite a été synthétisée au laboratoire de Mathématique et Sciences Appliquées (LMSA) de l'université de Ghardaïa.

Afin de tester la capacité d'adsorption de cette zéolite synthétisée, des essais d'élimination des métaux lourds contenus dans un effluent de la plus grande zone industrielle de Bounoura de la wilaya de Ghardaïa (Algérie). Les concentrations initiales de métaux lourds (dans l'effluent brut) et finales (après traitement) ont été mesurées et les rendements ont été déterminés

Cette thèse divisée en deux grandes parties réparties sur cinq chapitres, à savoir

1. Première partie constituée de trois chapitres, comprend une analyse bibliographique sur les zéolites, les métaux lourds et le procédé d'adsorption, son utilisation, sa mise en œuvre, ses différentes applications industrielles.
2. La deuxième partie comprend deux chapitres, concerne les résultats des expérimentations réalisées et la discussion de ces résultats, une conclusion générale.

CHAPITRE 1

Notions Générales sur les zéolithes

I.1-Historique

Les zéolites sont des solides cristallins, d'origine naturelle ou synthétique dont le diamètre des pores est inférieur à 20 Å. Elles furent découvertes à l'état naturel par le minéralogiste suédois Cronsted en 1756 [1].

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). [2]

Les zéolites sont restées cantonnées près de 200 ans dans des musées minéralogiques à cause de leur beauté (Figure I-1). La possibilité de les synthétiser avec des structures, tailles et porosités contrôlées a permis de les utiliser ensuite dans diverses applications allant de la séparation de gaz à des procédés catalytiques. [3]

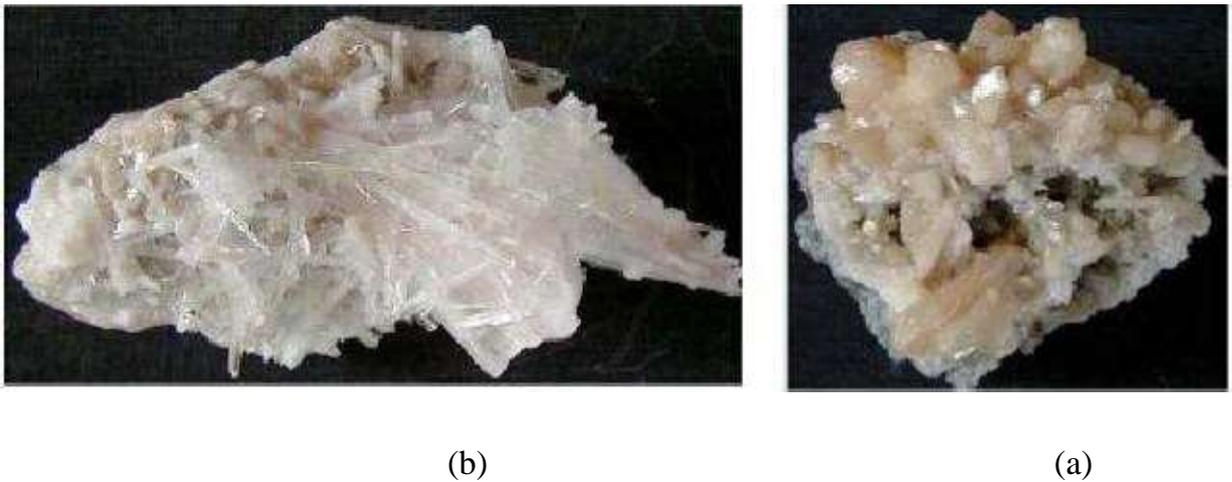


Figure I.1 : Deux zéolites naturelles : la Scolecite (a) et la Stilbite (b)

- Les zéolites naturelles sont rares et sont généralement contaminées à divers degrés par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolites. Elles ont des compositions et des propriétés variables selon l'origine du minerai [4].

A ce jour, plus de 170 types structuraux zéolithiques comprenant également les matériaux phosphates sont répertoriés [5] et 55 zéolites naturelles sont connues [6]. A chaque topologie de charpente est attribué un code composé de trois lettres proposé par la Commission Structure de l'IZA (International Zeolite Association).

Chapitre 1 : Notions Générales sur les zéolites

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 zéolites X et Y appartiennent au type structural **FAU**. Ces trois zéolites 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 [7].

Le tableau I.1: les différentes origines de quelques codes structuraux de zéolites. [7].

Code structural	Abréviation	Nom complet	Type
BEA	BEA	Bêta	Synthétique
EMT	EMC-2 (two)	Elf Mulhouse Chimie - Two	Synthétique
EUO	EU- (One)	Edinburgh University - One	Synthétique
FAU	FAU	Faujasite	Naturel
IFR	ITQ-4 (four)	Instituto of Tecnologia Quimica Valencia - Four	Synthétique
LTA	Linde Type A	Zeolite A (Linde Division, Union Carbide)	Synthétique
MEL	ZSM-11 (eleven)	Zeolite Socony Mobil -Eleven	Synthétique
MFI	ZSM-5 (five)	Zeolite Socony Mobil - Five	Synthétique
MOR	MO R	Mordénite	naturel
STF	SSZ-35 (thirty-five)	Standard Oil Synthetic Zelite – Thirthy- Five	Synthétique
SOD	SOD	Sodalite	Synthétique

Chapitre 1 : Notions Générales sur les zéolithes

I.2- Généralité et structure

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 I.2). Ces unités de base s'assemblent ensuite en réseau tridimensionnel par répétition de blocs identiques : la maille élémentaire [8]. 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 [9].

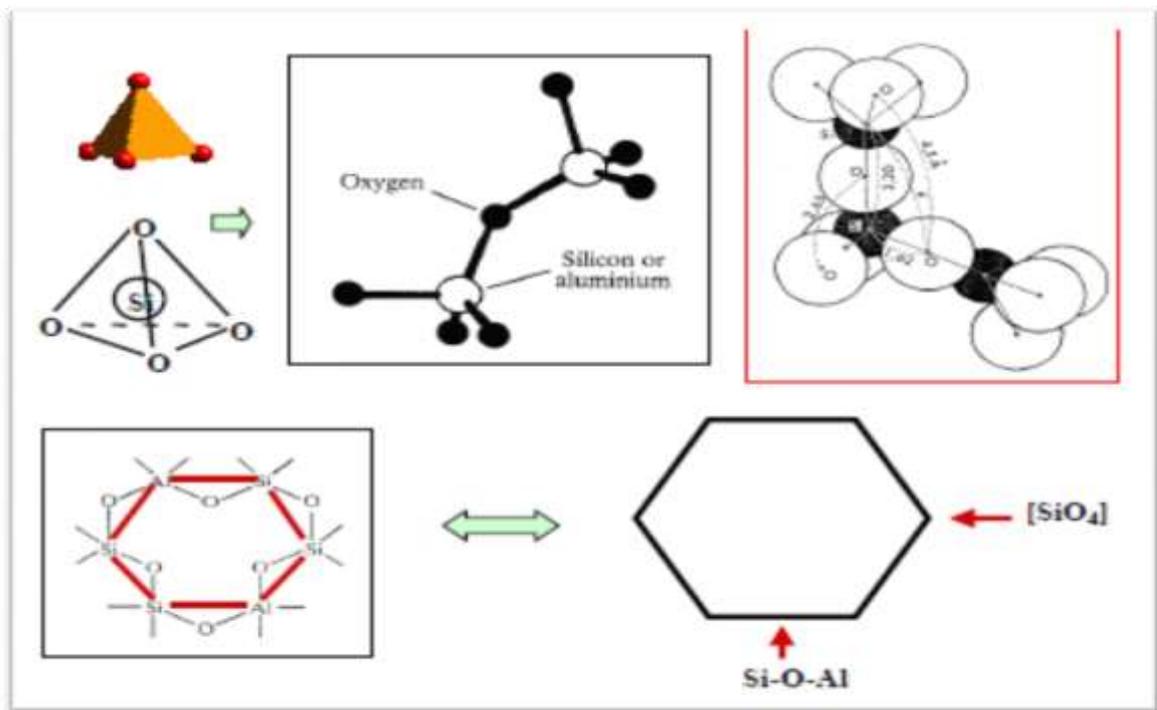


Figure I.2 : Enchaînement des tétraèdres SiO₄ et AlO₄ . [9]

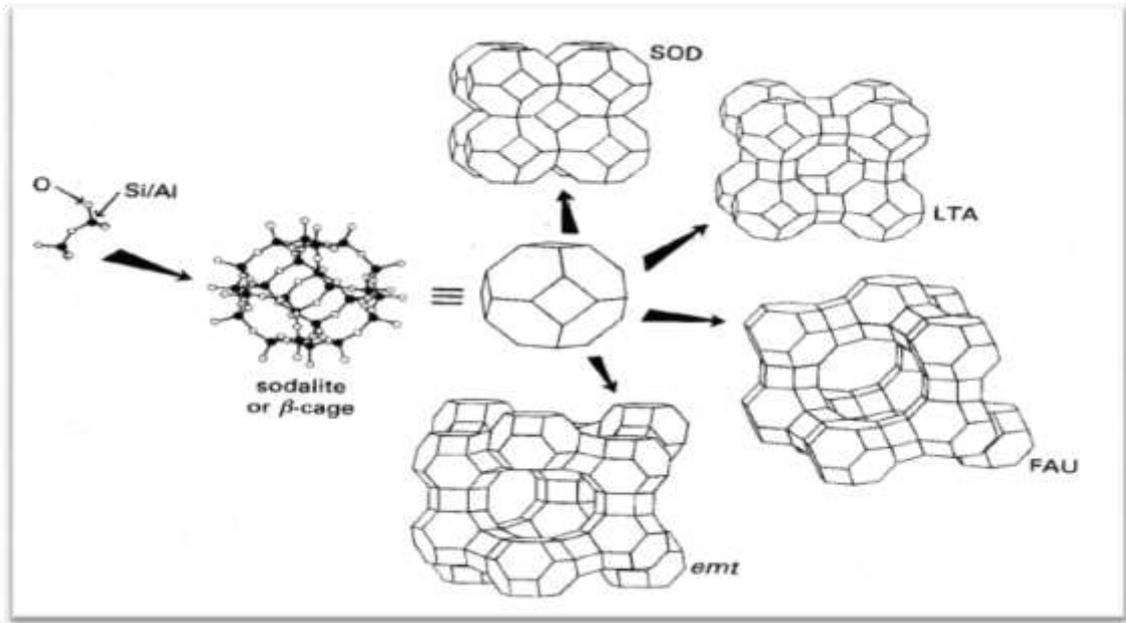
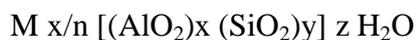


Figure I.3 : Structure générale d'une zéolithe.

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 (Ca^{2+} , Ba^{2+} ...) auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolites synthétiques, des cations ammonium. 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 ($T = \text{Al}, \text{Ga}, \text{B}, \text{Fe} \dots$) ou tétravalents ($\text{Ge}, \text{Ti} \dots$) [10]

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 ;

Chapitre 1 : Notions Générales sur les zéolithes

z : représente le nombre de molécules d'eau adsorbées, éliminées après activation thermique du solide. [10]

I.3- Classification des zéolithes

L'ensemble des zéolithes connues ont été classées par Meier [11] à partir de l'existence d'unités secondaires de construction appelées « Secondary Building Units » (Figure I.4).

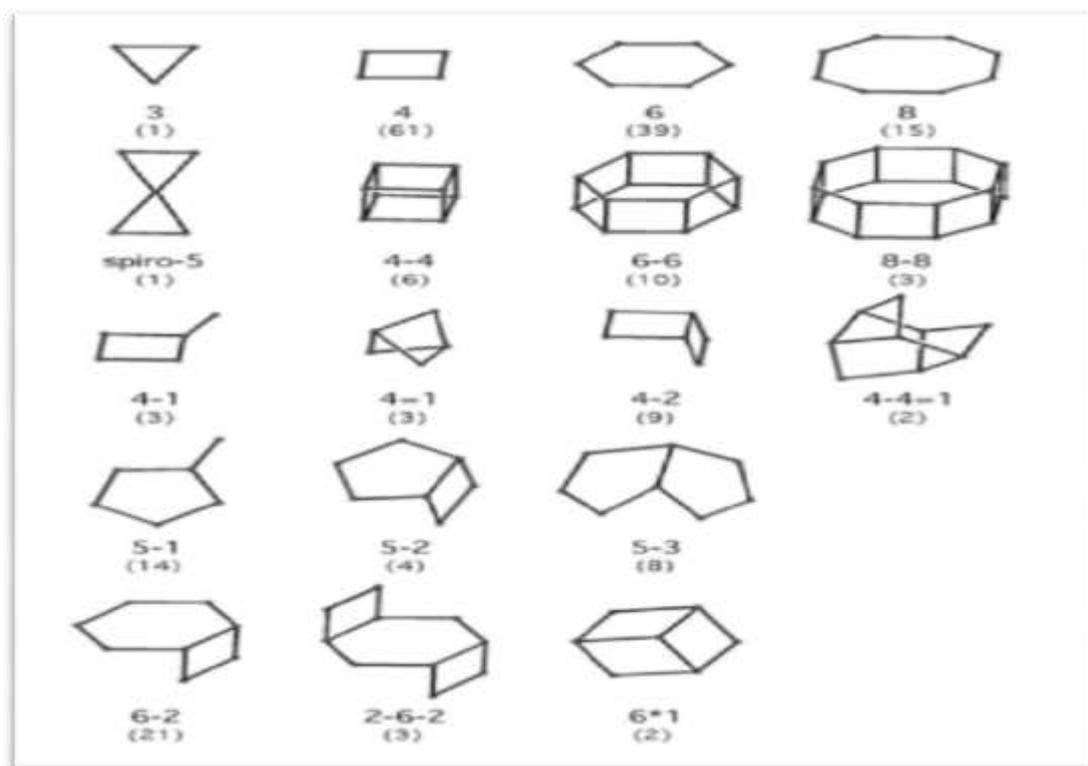


Figure I.4 : Unités secondaires de construction (SBU) et leurs symboles [12].

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 sixring" pour double cycle à six atomes T).

Chapitre 1 : Notions Générales sur les zéolithes

Tableau I.2: Classification structurale des zéolithes selon Meier [11].

Zéolithe	TO4*	Zéolithe	TO4	Zéolithe	TO4
Groupe de la Natrolite		Groupe de la Faujasite		Groupe de l'Analcite	
Edingtonite	10	Linde A	24	Analcite	48
Gonnardite	12	Rho	48	Leucite	48
Thomsonite	40	ZK5	96	Wairakite	48
Natrolite	40	Faujasite	192	Pollucite	48
Scolécite	40	Paulingite	672		
Mésolite	120	Linde N	768		

*(TO4 : nombre de tétraèdres par maille).

I.4- Principales propriétés des zéolithiques

Grâce à la forme régulière du réseau cristallographique constitué de canaux et cavités de dimensions moléculaires qui communiquent avec l'extérieur, les zéolithes présentent des propriétés remarquables :

- Un volume poreux important associé à la taille parfaitement calibrée des pores, qui permet la séparation et l'adsorption sélective des molécules organiques selon leur taille.

1. La présence de cations compensateurs qui peuvent donner lieu à un échange réversible dans la structure cristalline des zéolithes, leur confère des propriétés d'échangeurs d'ions remarquables;
2. Une grande stabilité thermique ; - Une grande capacité 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.

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 [10].

Par exemple, suite au désastre de Tchernobyl en 1986, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs (^{137}Cs) [13].

I.4.1- Acidité des zéolithes

Les propriétés acido-basiques des zéolithes sont d'une importance principale en catalyse. L'acidité d'une zéolithe peut se caractériser par trois points : le nombre de sites acides, leur type et leur force. La force des sites est difficile à mesurer, elle peut être mesurée en étudiant l'interaction de molécules sondes avec le site acide et dépend notamment du type de site et du nombre d'aluminium en plus proche voisin. Il est vrai que des sites acides trop proches interagissent et s'affaiblissent, c'est donc quand ils sont mieux espacés qu'ils peuvent exercer toute leur force acide. Il semble exister une fraction molaire d'aluminium en dessous de laquelle la force des sites acides n'augmente plus. [14,15].

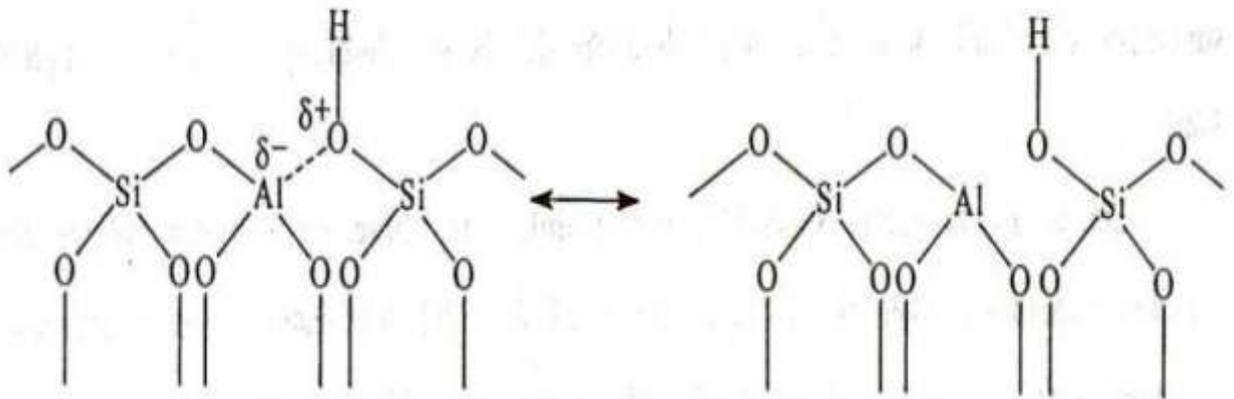


Figure I.5 : Représentation de l'acidité de Brønsted sur une zéolithe [15] .

Les sites formés sont des sites acides de Brønsted (**figure I.5**) : à chaque aluminium de la charpente peut correspondre un site protonique. La force des sites acides protoniques dépend de l'environnement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 .

3. engagés dans le groupement Si-OH-Al [16].

Les sites acides de Lewis sont générés à partir des sites de Brønsted sous l'effet de la température (au moins 500°C), une déshydroxylation partielle de la surface [17] entraîne la formation des sites acides de Lewis à partir de deux sites de Brønsted, comme il est montré sur la (**figure I.6**).

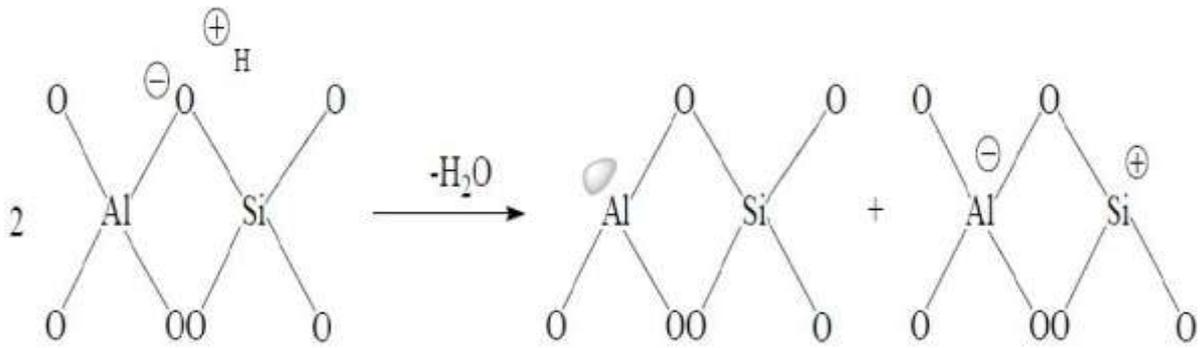


Figure I.6: Représentation de l'acidité de Lewis sur une zéolithe [17].

I.4.2- Adsorption, tamis moléculaire

A l'état normal, les zéolites sont saturées d'eau de cristallisation qui se retrouve à l'intérieur des canaux et cavités du réseau cristallin. Les molécules d'eau peuvent être et remplacées par des molécules de tailles inférieures à la dimension des pores sans détruire la structure. C'est toutefois la découverte de leurs propriétés d'adsorption sélectives de molécules organiques qui a provoqué l'essor des travaux sur les zéolites. Les propriétés adsorbantes des zéolites sont essentiellement dues à trois facteurs [18] :

1. L'existence d'un puissant champ électrique au sein des cavités de la structure de la zéolithe, dû à la présence des cations, il en résulte une grande affinité pour les molécules polaires (H_2O , NH_3) et polarisable (CO_2 , hydrocarbures).

Leur grande surface spécifique associée à la dimension parfaitement calibrée des pores, qui permet un accès des molécules jusque dans les cavités.

1. La taille des pores est importante aussi, par l'effet de concentration dans les micropores, où les molécules interagissent avec les parois plus que sur une surface plane.

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 : [19]

1. La déshydratation et la purification des gaz et des liquides (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages).
2. l'humidité dans les doubles vitrages).
3. Elimination de H_2S des fumées d'usines.

Elimination des produits sulfurés présents dans certaines fractions pétrolières.

1. Séchage des gaz.
2. Séchage des solvants organiques.
3. Séchage d'enceinte pour vide poussé.
4. Séchage dans les réactions inhibées par l'eau. [19]

I.4.3- Echange d'ions :

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. [10]

Les capacités d'échange d'ions sont extrêmement variables d'une zéolithe à l'autre. En effet, ces capacités dépendent de la structure et plus particulièrement du rapport Si/Al. Le nombre de sites échangeables est en effet assimilable au nombre d'aluminium. Donc plus Si/Al est petit, plus la zéolithe possède une forte capacité d'échange.

Plusieurs autres facteurs ont une influence importante sur l'échange:

- ✓ La nature du cation de compensation initial de la zéolithe, selon la force de son adsorption sur le solide
- ✓ La nature du cation que l'on veut immobiliser : certains sont trop gros pour parvenir à entrer dans la zéolithe, et ne peuvent être échangé. [20]

I.5- Applications

Il en résulte que les zéolithes trouvent beaucoup d'applications dans la protection de l'environnement

Elles interviennent principalement comme adoucisseurs d'eau, en échangeant les ions calcium et magnésium de l'eau contre les ions sodium de la zéolithe (remplacement des poly phosphates dans les lessives).

Chapitre 1 : Notions Générales sur les zéolites

Les propriétés d'échange d'ions sont également mises à profit pour l'élimination de NH_3 et NH_4^+ des eaux résiduelles.

On les retrouve aussi dans les systèmes de rétention des radio-isotopes des effluents nucléaires (décontamination par fixation de Cs^+ et Sr_2^+) dans les procédés d'élimination des ions ammonium des eaux usées (dans les stations d'épuration).

Elles sont également utilisées dans les engrais agricoles pour favoriser la libération lente et contrôlée des cations. [21]

Les propriétés de sélectivité de forme et de taille font que les zéolites sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Les zéolites les plus utilisées dans la séparation et l'adsorption sont Na-A, Na-X et Ca-A [22].

Dans l'industrie de la séparation, l'utilisation de membranes zéolithiques présente un intérêt croissant [23]. Une membrane est un film mince qui permet le passage sélectif d'un ou de plusieurs composants d'un mélange gazeux ou liquide. Les membranes microporeuses permettent la séparation des constituants d'un mélange en accord avec la taille des molécules impliquées.

Différentes applications sont apparues dans le domaine des photo-commutateurs, des capteurs (détection de gaz), des semi-conducteurs, de la biochimie mais aussi pour le doublage de fréquence SHG (Génération d'une Harmonique 2) [24].

L'adsorption de gaz modifie la constante diélectrique des zéolites. Ces matériaux peuvent donc avantageusement être utilisés comme capteurs pour déterminer, avec une grande précision, la concentration d'un gaz donné. Les zéolites peuvent également être utilisées comme stabilisants de semi-conducteurs hautement dispersés (CdS, PbS) et ce pour des applications comme la photolyse de l'eau [25]. Les applications des zéolites en biochimie et dans le cadre de l'industrie alimentaire sont diverses, parmi ces applications on peut mentionner :

1. des supports pour enzymes (les zéolites 4A (LTA) et X pour glucose oxydase) [26] ;
2. des compléments nutritionnels dans l'alimentation animale (Clinoptilolite) [27];
des agents antibactériens (nanoparticules d'Ag, Cu ou Zn dans les zéolites) [28].

I.6- Synthèse des zéolites

1.6.1- Histoire de la synthèse

Les premières synthèses de zéolites ont été effectuées à la fin du XIX^{ème} siècle en reproduisant les conditions naturelles de synthèse (présence d'ions alcalins ou alcalinoterreux, milieu aqueux, températures ($T > 200\text{ °C}$) et pressions ($P > 100\text{ bar}$) élevées.

Cependant, le vrai développement de la synthèse des zéolites s'est produit dans les années 1950. En 1948, Barrer rapporte la première synthèse complète d'une zéolithe analogue à la zéolithe naturelle mordénite [29]. L'utilisation des conditions de synthèse plus douces ($T \sim 100\text{ °C}$, pression autogène) a permis aussi la synthèse de nouvelles phases zéolithiques sans équivalent naturel comme la zéolithe A [30].

Un grand pas dans la synthèse de zéolites a été franchi au début des années 60 lorsque Barrer et Denny [31] ont introduit des molécules organiques dans le mélange réactionnel. Ils ont en particulier utilisé le cation tétraméthylammonium (TMA) pour synthétiser les zéolites suivantes : N-X, N-Y et N-A. L'utilisation de molécules organiques dans la synthèse de zéolites a permis l'augmentation du rapport Si/Al ; ce dernier pouvant aller jusqu'à l'infini. La première zéolithe purement silicique a été obtenue par Grosse et Flanigen en 1977 [32]. Ce matériau iso structural de la zéolithe ZSM-5 a été nommé Silicalite-1. Les zéolites purement siliciques possèdent une charpente neutre et ne contiennent pas de cations de compensation.

Une nouvelle voie de recherche a été ouverte dans les années 80 avec la découverte de tamis moléculaires du type aluminophosphate de formule générale AlPO_4 [33]. Dans ces matériaux microporeux, l'association de tétraèdres AlO_2^- et PO_2^+ génère une charpente globalement neutre, avec un caractère hydrophile, contrairement à celui des zéolites purement siliciques. Depuis, un grand nombre de structures microporeuses AlPO_4 et dérivés (silicoaluminophosphates, gallophosphates, ...) ont été obtenues et parmi celles-ci certaines n'ont pas d'équivalent silicates ou aluminosilicates [34,35].

I.7- Formation des zéolithes

I.7.1- Étapes clés

Le processus de synthèse des zéolithes appelé encore zéolithisation correspond à la transformation d'un mélange de composés aluminiques et siliciques, de cations de métaux alcalins, éventuellement de molécules organiques et d'eau en un aluminosilicate cristallin microporeux (zéolithe) via une solution alcaline supersaturée.

Les composés siliciques (a) et aluminiques (b) utilisés sont très divers : a) silice colloïdale, silice pyrogénique, tétraméthyl, ou tétraéthylsilicate ; b) gibbsite, pseudoboehmite, sels d'aluminium, etc. Après mélange, les réactifs sont rapidement transformés en un hydrogel aluminosilicaté. Le vieillissement de ce gel à température ambiante (ou légèrement supérieure) permet la dissolution lente de ce solide et la formation dans la solution de monomères et oligomères silicates et aluminates qui se condensent en précurseurs aluminosilicatés spécifiques de la structure souhaitée (unités de construction secondaires) ; ceux-ci s'organisent en structures plus étendues conduisant finalement à la phase cristalline. La cristallisation est réalisée entre 60 et 200 °C, un autoclave devant être utilisé pour les températures supérieures à 100 °C.

Comme toute cristallisation, la zéolithisation peut être divisée en trois étapes : supersaturation de la solution, nucléation, croissance des cristaux. [36]

I.7.2- Supersaturation de la solution

Une solution peut être, selon les conditions de concentration et de température, sous forme stable, métastable ou labile (Figure I.7). Les domaines de stabilité et métastabilité sont séparés par la courbe de solubilité : concentration d'équilibre du composant C^* en f (température). Le degré de super saturation S est défini comme le rapport des concentrations réelle et d'équilibre ($S = C/C^*$).

Dans le domaine de stabilité, ni la nucléation, ni la croissance des cristaux ne peuvent se produire.

Dans le domaine de labilité, la nucléation et la croissance des cristaux sont possibles, dans celui de métastabilité uniquement la croissance des cristaux. Pendant le vieillissement réalisé à température constante, la concentration en espèces précurseurs aluminosilicatées augmente avec le temps par dissolution de la phase solide amorphe avec passage progressif d'une solution stable à une solution métastable puis à une solution labile (Figure I.8). [36]

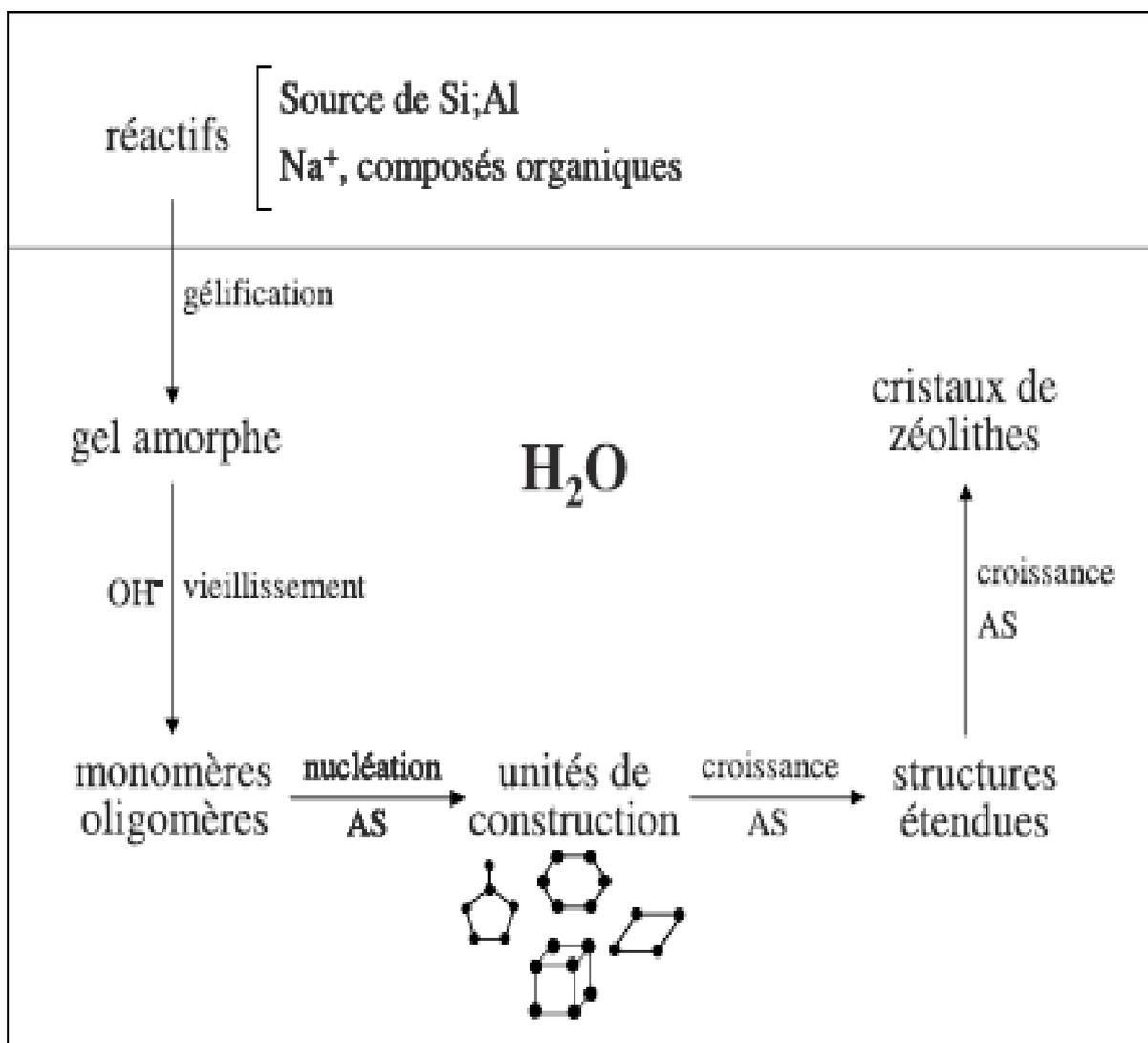


Figure I.7 : Schéma de la synthèse des zéolites [36]

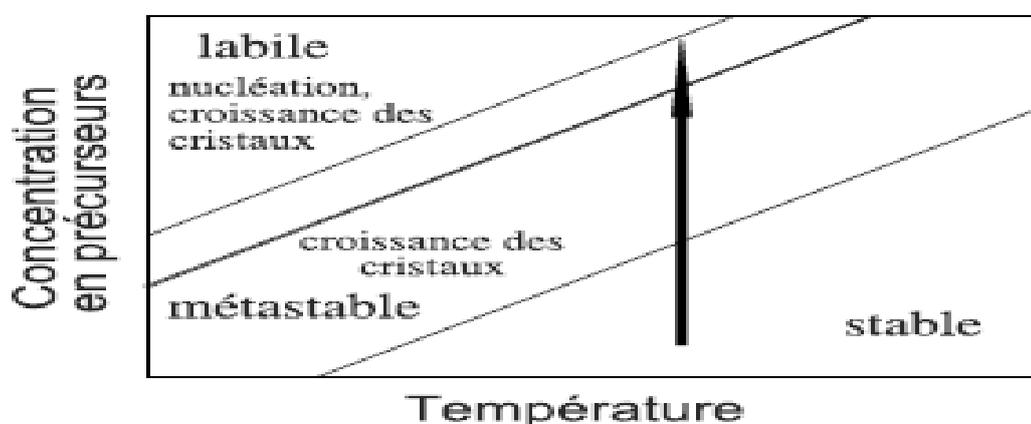


Figure I.8 : Diagramme de solubilité. La flèche correspond à l'évolution de la solution lors du vieillissement de l'hydrogel. [36]

1.7.3- Nucléation

La nucléation initiale (ou primaire) à partir de la solution labile peut être homogène (formation spontanée) ou hétérogène (induite par des impuretés) ; la nucléation secondaire est induite par des cristaux. La nucléation est un phénomène activé, sa vitesse augmentant avec la température (selon Arrhenius) de même que le degré de supersaturation

La nucléation démarre pour une valeur critique de S, la vitesse passe par un maximum pour une valeur plus élevée ; la diminution observée aux valeurs élevées de S provient de limitations dans le transport des espèces, provoquées par l'augmentation de la viscosité de la solution. [36]

1.7.4- Croissance des cristaux

La croissance des cristaux (ou des nuclei) de zéolithes se produit à l'interface cristal-solution par condensation d'espèces dissoutes (unités de construction secondaires ou espèces plus étendues). Les courbes de cristallisation (rendement en cristaux en f (temps)) présentent une forme en S.

Le point d'inflexion de ces courbes est dû au passage d'une croissance autocatalytique à une croissance limitée par la diminution de la concentration en espèces précurseurs dans la solution. [36]

I.8- Paramètres déterminant la zéolithisation

La formation des cristaux des zéolithes ou zéolithisation est déterminée par plusieurs paramètres tel que ; méthode de synthèse, la composition de l'hydrogel, le vieillissement du gel avant la cristallisation l'alcalinité, la température du mélange, le temps de cristallisation, , les agents structurants, la nature des réactifs...etc

Toute une zéolithe a un domaine de composition bien défini, parfois est très large, et contrairement très étroit ; donc on distingue que la composition de l'hydrogel est un paramètre essentiel pour la synthèse de la zéolithe

I.8.1- 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

Chapitre 1 : Notions Générales sur les zéolites

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 [37].

I.8.2-Température de cristallisation

La température influe de différentes façons sur la synthèse des zéolites, 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 [37]. 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 [38].

I.8.3- Durée de cristallisation

La durée de synthèse des zéolites peut influencer la morphologie, la taille des cristaux et la pureté de la zéolithe obtenue. En effet, les zéolites 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 zéolites telles que la gismondine ou le quartz) [37].

I.8.4- 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.[38]

I.8.5- 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 [39].

I.8.6- 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 [38].

I.8.7- 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 [37], 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.

I.8.8- 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 [38].

I.9- La faujasite naturelle

Baptisée en l'honneur du minéralogiste Faujas de Saint-Fond, la faujasite naturelle a été décrite pour la première fois par A.A Damour en 1842 [40], à partir d'un échantillon d'une roche provenant de Sasbach (région de Kaiserstuhl, en Allemagne).

Sa composition chimique la plus courante, est :

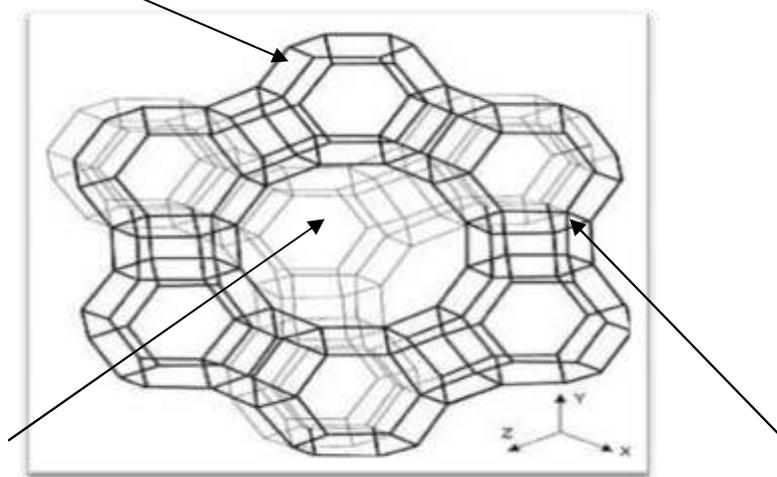


La faujasite naturelle est parmi les zéolithes les plus riches en magnésium mais parfois on ne trouve pas.



Figure I.9 : Faujasite naturelle [40].

Cage Sodalite



Supercage

Prisme hexagonale

Figure I.10 : représentation des différentes cages dans la structure de type FAU.

I.10. Zéolithe de type Y

La structure de la zéolithe Y (figure I.11) est similaire à celle de la faujasite naturelle, son réseau a une symétrie cubique à faces centrées et un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec un paramètre de maille variant de 24,30 Å à 24,85 Å suivant la valeur du rapport Si/Al.

L'unité de base de la structure de la zéolithe de type Y est un polyèdre octaédrique tronqué formé de 24 tétraèdres TO₄ (T = Si, Al). Ce cubo-octaèdre à 6 faces carrées et 8 faces hexagonales, est appelé « cage sodalite » (ou cavité β).

Les cages sodalites représentées sur les figures I.5 et I.6 sont reliées entre elles par l'intermédiaire de prismes à base hexagonale (figure I.11).

L'arrangement tétraédrique des cubo-octaèdres et des prismes hexagonaux délimite de grandes cavités, appelées supercages (ou cage α) de 13 Å de diamètre. Elles sont reliées entre elles par des ouvertures circulaires à 12 atomes T, de 7,4 Å de diamètre (figure I.12).

Les petites cavités d'un diamètre de 6,6 Å communiquent avec les grandes cavités par des ouvertures hexagonales de 2,2 Å [41].

Chapitre 1 : Notions Générales sur les zéolites

Cette suite de cavités constitue un réseau tridimensionnel ressemblant à une structure type diamant. La structure de ce type de zéolithe est basée sur la même cage élémentaire que celle des zéolites de type A et X. L'ouverture est plus grande que dans le cas des zéolites de type A, offrant ainsi une possibilité d'adsorption de molécules plus larges. La différence entre les types X et Y réside dans la valeur du rapport Si/Al.

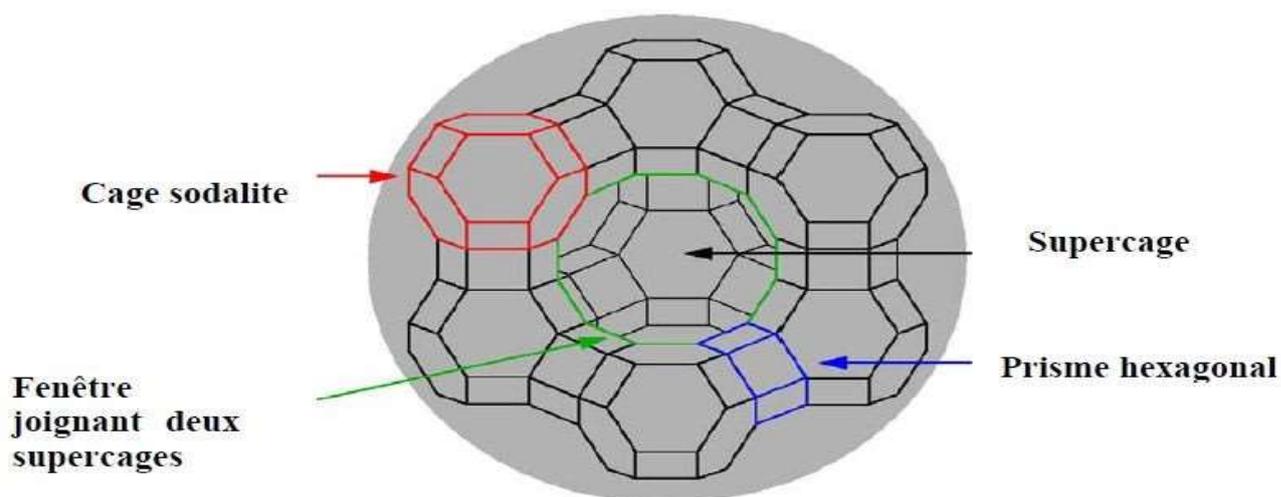


Figure I.11. Structure de la zéolithe Y.

La maille élémentaire de la zéolithe Y a pour formule chimique :



où M : est le cation de compensation de valence n ;

x : est le nombre d'atomes d'aluminium, compris entre 48 et 76 ; y : est le nombre des molécules d'eau.

I.10.1-Sites cationiques

Les zéolites sont des aluminosilicates formés d'un réseau à trois dimensions. Le réseau renferme des tétraèdres de SiO₄ et AlO₄ liés entre eux par les atomes d'oxygène partagés. Les charges négatives provenant des substitutions isomorphes, résultant du remplacement des cations principalement alcalins situés en général dans les interstices de la structure. Les cations compensant les charges négatives du réseau sont échangeables par d'autres espèces cationiques. La charge négative résulte de la différence dans la valence entre les cations de silicium et d'aluminium et sera située sur un des anions de l'oxygène reliés à un cation d'aluminium.

Chapitre 1 : Notions Générales sur les zéolites

Généralement, la charge négative est compensée par les cations additionnels de compensation, comme le sodium Na^+ , Ca^{2+} , etc..., suivant le type de zéolithe qui est généralement présent après la synthèse. Dans la zéolithe hydratée de type Y, les cations sont situés de façon préférentielle dans les supercages.

Après déshydratation, ils sont localisés dans des sites bien déterminés [42] :

S(I) : au nombre de 16, situés dans les prismes hexagonaux. Ils sont généralement occupés par les cations qui préfèrent la coordinence la plus élevée

S(I') : au nombre de 32, déplacés le long de l'anneau vers la cage β .

S(II) S(II') : au nombre de 32, situés sur l'axe de l'anneau à 6 oxygènes du motif sodalite non engagé dans le double anneau, le site II' est à l'intérieur du motif sodalite, le site II légèrement à l'extérieur.

S(III) : au nombre de 48, en contact avec les faces carrées des cubo-octaèdres, occupés uniquement lorsque la teneur en Al est assez grande pour que tous les sites précédents soient occupés.

Ces sites ne peuvent tous être occupés au même moment en raison du nombre limité de cations. D'autre part, certaines configurations sont impossibles à cause d'effet répulsif entre les cations : des sites **I** et **I'** voisins ne peuvent être occupés simultanément.

Les principaux sites cationiques de la zéolithe Y dénommés S(I), S(II), S(I') et S(II') et S(III) sont présentés dans la figure I.12. La répartition des sites dans la zéolithe Y déshydratée est présentée dans le tableau I.3.

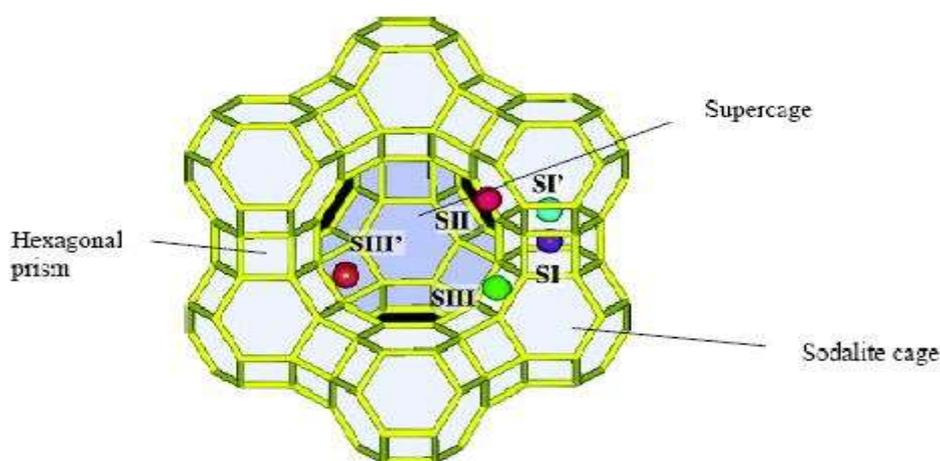


Figure I.12 : Empilement des motifs sodalites et emplacement des sites cationiques dans la zéolithe Y.

Chapitre 1 : Notions Générales sur les zéolites

Tableau I.3. Répartition des sites dans la zéolithe Na-Y déshydratée [43].

Zéolithe	S(I)	S (I')	S(II)
Na-Y	7.5Na ⁺	19.5 Na ⁺	30Na ⁺

Le Tableau I.4 récapitule le nombre et la position des sites cationiques, ainsi que le nombre de cavités par maille élémentaire.[42,44]

Sites	Cavités	Nombre de cavités par maille	Nombre de sites par cavité	Nombre de sites par maille
I	Prismes hexagonaux	16	1	16
I'	Sodalite	8	4	32
II	Supercage	8	4	32
II'	Sodalite	8	4	32

I.10.2- Synthèse de la zéolithe Y

En général, la synthèse de la zéolithe Y s'effectue par cristallisation hydrothermale du gel résultant de l'association de solutions alcalines aqueuses de silice et d'alumine [61]. Le tableau I.6 donne les principales synthèses collectées dans la littérature en absence d'agent structurant.

Tableau I.5: principales synthèses de la zéolithe Y

Références	Na/Si	Si/Al ^(a)	H ₂ O/Na ₂ O	T (°C)	Temps(H)	Si/Al ^(b)
Breck [30]	0.2	20	40	96	48	2.6
	0.2	20	40	100	50	1.25
	0.2	10	40	100	50	1.75
	0.15	8	40	100	96-144	1.3
	0.15	10	40	100	96-144	1.4
Weber [54]	0.18	10	40	100	72	2.6
Weber [55]	0.18	9.83	22.3	136-138	15	2.37
Whithinham[56]	0.2	13.24	40	90-100	24	2.41
	0.15	15.26	45	90-100	23	2.7

Chapitre 1 : Notions Générales sur les zéolites

1. : rapport dans le mélange réactionnel de départ.

2. : rapport dans le produit obtenu.

La synthèse hydrothermale nécessite la réunion d'un certain nombre de conditions. Tout d'abord le choix des réactifs est primordial car le mélange des précurseurs doit conduire à la formation d'un gel et plus particulièrement d'un hydrogel.

Le pH du milieu est maintenu élevé par ajout d'une base forte si nécessaire, sous forme d'hydroxydes alcalins, par exemple l'hydroxyde de sodium ou de potassium.

1. Dans les conditions hydrothermales, la température est voisine de 100°C (c'est la température idéale pour la synthèse de la zéolithe Y), la pression proche de la pression de vapeur saturante de l'eau.
2. La zéolithe Y peut être synthétisée avec la présence d'agent structurant ce qui favorise l'augmentation du rapport Si/Al de cette zéolithe. Ce dernier varie généralement de 3.4 jusqu'à 5 suivant la nature de l'agent structurant organique utilisé.[45]

I-11 Zéolithe de type X

I-11-1 Présentation de la zéolithe X

La zéolithe X d'origine synthétique [46] cristallise dans le système cubique. Sa structure est essentiellement formée d'une charpente aluminosilicate anionique rigide, neutralisée soit par des cations alcalins ou alcalino-terreux, soit par des protons, qui se logent en surface. Elle appartient au groupe deux de la classification de Meier. Elle est très ouverte et possède un système tridimensionnel de canaux parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$ avec des ouvertures constituées de cycles à douze tétraèdres de 7,4 Å [42].

La structure de la zéolithe de type X est basée sur la même cage élémentaire que celle des zéolites A et Y : la cage sodalite (cuboctaèdre) constituée de polyèdres à faces hexagonales et carrées. Chaque point du cristal représente un atome Si ou Al et chaque liaison représente la présence d'un atome d'oxygène. L'ouverture est plus grande que dans le cas des zéolites de type A, offrant ainsi une possibilité d'adsorption de molécules plus larges. La différence entre les zéolites X et Y réside dans la valeur du rapport Si/Al. Ce rapport est de 1 à 1,5 pour les zéolites de type X et de 1,5 à 3 pour le type Y [37].

I-11-2 Structure et composition de la zéolithe X

La structure de la zéolithe de type X est similaire à celle de la faujasite naturelle mais elle a un rapport Si/Al différent ($\text{Si/Al} = 1-1,5$). Elle est basée sur une charpente aluminosilicate constituée d'un empilement de cuboctaèdres appelés « cages sodalites » (Figure I.14 -a) qui comporte huit faces hexagonales et six faces carrées, dont les sommets sont occupés par les ions Al_3^+ et Si_4^+ . Cet assemblage s'effectue par le biais des faces hexagonales, chaque cuboctaèdre est relié à quatre autres par l'intermédiaire de prismes hexagonaux (D6R : doubles cycles à 6 tétraèdres) (Fig. I.14-b). Chaque motif sodalite délimite une cavité interne appelée (cage) de diamètre 6,6 Å. L'arrangement tétraédrique des cubo-octaèdres et des prismes hexagonaux délimite de grandes cavités, appelées supercages (ou cages α) de 13 Å de diamètre. Elles sont reliées entre elles par des ouvertures circulaires à 12 atomes T de 7,4 Å de diamètre (Fig. I.14-c).

Les cages sodalites sont connectées aux supercages par des anneaux de six tétraèdres ayant un diamètre de 2,2 Å.

La zéolithe de type X synthétique cristallise dans le système cubique à faces centrées avec un paramètre de maille variant de 24,86 Å à 25,09 Å suivant la valeur du rapport Si/Al et un groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$ [9]. Le réseau cristallographique des zéolithes Na-X est constitué de mailles, chaque maille élémentaire contient 192 tétraèdres comportant [42] : 16 prismes hexagonaux : 2,5 à 2,6 Å

16 cages sodalites (cavité β) : 5 à 6,6 Å ; 8 supercages (cage α) : 13 Å.

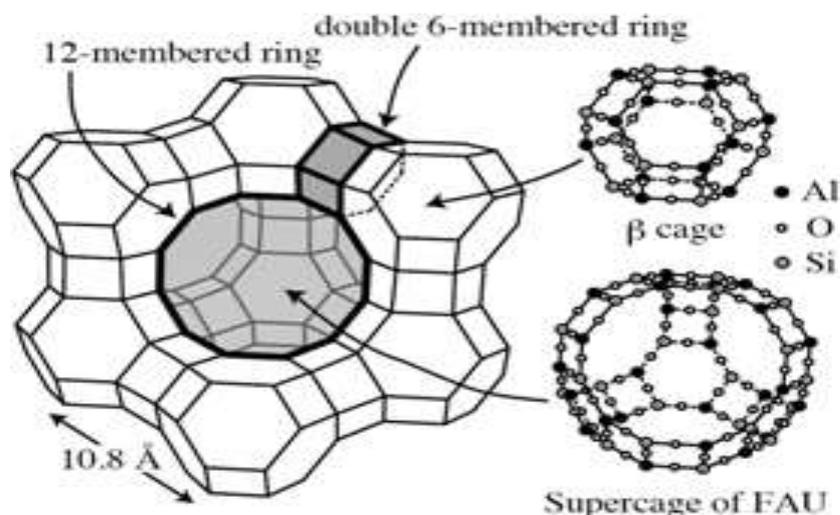
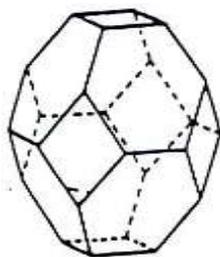
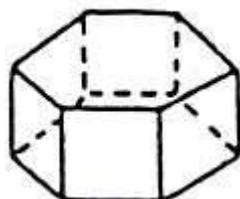


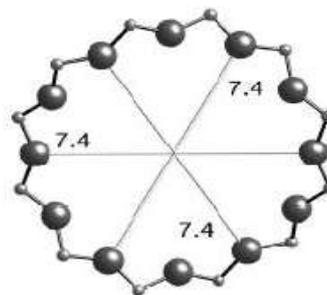
Figure I.13 : Structure de la zéolithe de type X.



a. Cage sodalite



b. Unité D6R



c. Canaux (12T).

La composition chimique se rapportant à une maille élémentaire de la zéolithe X est donnée par la formule générale :



Où

M : est le cation de compensation de valence nx : est le nombre d'atomes d'aluminium ;

y : est le nombre des molécules d'eau.

La zéolithe de type X est plus riche en aluminium que la faujasite naturelle.

Le nombre d'ions d'aluminium par maille élémentaire varie de 77 à 96 pour la zéolithe X dont le rapport Si/Al (rapport du nombre d'atomes de silicium au nombre d'atomes d'aluminium) varie entre 1 et 1,5. Parmi les zéolites de type X, il existe également la zéolithe 10X ou CaX, qui n'est autre que la forme échangée au calcium de la zéolithe X. Dans ce cas, deux ions sodium (monovalents) sont substitués par un seul cation calcium (bivalent). La dénomination commerciale 10X est liée au diamètre intérieur de la cavité (10Å).

I-11-3 Position des sites cationiques

La substitution d'un ion silicium par un ion aluminium conduit à un déficit en charge qui est localement compensé par un cation situé dans les interstices de la structure. Les cations compensateurs se placent en général dans les sites offrant une haute coordinence avec les atomes d'oxygène de la charpente. Dans la zéolithe hydratée de type X, les cations sont situés de façon préférentielle dans les supercages [47]. Plusieurs positions moyennes des cations au sein du réseau de la zéolithe X sont mises en évidence par diffraction des rayons X et de neutron [42].

Chapitre 1 : Notions Générales sur les zéolithes

Les cations ont une certaine mobilité au sein de la zéolithe et leur distribution dépend de nombreux facteurs dont le degré d'hydratation, la température, la présence de molécules adsorbées et l'échange cationique.

I-11-4 Propriétés et applications de la zéolithe X

Les zéolithes de type X font partie de la classe des adsorbants microporeux, elles présentent des caractéristiques qui leur sont propres telles que : la présence de pores de taille constante, qui détermine la sélectivité à l'entrée des pores et aussi au niveau des cages internes. De plus, elles possèdent un grand volume poreux et elles présentent une très forte capacité d'hydratation ou de déshydratation ou encore une forte sélectivité pour retenir de nombreux polluants. Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans la déshydratation et la purification de gaz et de liquides. Par exemple, la zéolithe Na-X (FAU) est utilisée pour la purification des gaz (élimination de H₂S, de CO₂....) [48. 49].

L'effet de tamis des zéolithes X dû à la grandeur uniforme des pores permet une séparation précise des substances chimiques apparentées en fonction de la grandeur de leurs molécules.

La zéolithe X est utilisée comme par exemple lors du processus de séparation entre les gaz et les hydrocarbures [48. 49]. Il est possible de moduler cette sélectivité en faisant varier la taille 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).

CHAPITRE 2

Généralité sur les métaux lourds

II-1. Introduction

Les métaux lourds constituent un groupe d'éléments très différents. Tous ces éléments peuvent se présenter sous un grand nombre de formes de composés différents. Le comportement et les risques dépendent fortement des conditions de l'environnement. Certains métaux sont des éléments nutritifs essentiels, d'autres connus comme étant toxiques. Un aspect particulier est que tous les métaux lourds sont naturellement présents dans le sol.

Parmi ces métaux on distingue le plomb qui a été employé depuis l'antiquité car il a eu beaucoup d'application au fil des ans. Ce métal 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.[50]

II-2. Définitions des métaux lourds

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

-tout métal ayant une densité inférieure à 5,

-tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$),

-tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Par exemple, dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Chapitre 2 : Généralité sur les métaux lourds

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme. Ces métaux ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. [50]

Le terme métaux lourds, implique aussi une notion de toxicité. Le terme «éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement.

Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et l'environnement [51].

Tableau II-1 : Les principales caractéristiques physico-chimiques des métaux lourds [51].

	Pb	Zn	Cd	Cu	Fe
Numéro atomique	82	30	48	29	26
Masse atomique	207.2 g/mol	65.37 g/mol	112.4 g/mol	63.546 g/mol	55.846 g/mol
Electronégativité de Pauling	1.8	1.6	1.7	1,9	1,83
Masse volumique	11.44g.cm ⁻³ à 20°C	7.13g.cm ⁻³ à 20°C	8.7g.cm ⁻³ à 20°C	8,9 g/cm ³ à 20°C	7,874g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	260°C	420°C	321°C	1083°C	1 538 °C
Température d'ébullition	1755°C	907°C	767°C	2595°C	2 861°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.154nm	0.138nm	0.154nm	/	/
Rayon ionique	0.132nm (+II), 0.084nm (+IV)	0.074nm (+II),	0.097nm (+II),	/	/

II-3 Origine des métaux lourds

II-3-1 Origine naturelle

Les métaux lourds sont constituante naturelle de la croûte terrestre et sont donc toujours présents dans le sol, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface et sont majoritairement le résultat d'une altération de la roche mère du sous-sol.

Elles peuvent également être d'origine via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion,..Etc. .[51]

La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma.

Les concentrations naturelles dans le sol se situent généralement dans une plage de 1 à 100 mg/kg, mais des valeurs inférieures ou supérieures sont possibles pour certains métaux.[52]

II-3-2 Origine anthropique

Les teneurs les plus élevées en éléments inorganiques rencontrées dans les sols sont fortement liées à l'activité humaine.

Les principales activités sont les suivantes:

- ✚ Pratiques agricoles due aux épandages d'insecticides, de fongicides, d'engrais, de boues résiduaires urbaines ou de composts d'ordures ménagères,...etc.
 - ✚ Pollution dues aux retombées atmosphériques telle que l'industrie extractive et métallurgique, pratiques liées à l'incération, utilisation des énergies fossiles, essence au plomb, etc.
 - ✚ Stockage de déchets urbains ou industriels dues aux résidus des activités de mines et de fonderies de métaux, installations de stockage de déchets,...etc. Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
 - ✚ Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents)
- [51]

Chapitre 2 : Généralité sur les métaux lourds

Tableau II-2: le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel. [51]

Elément	Flux lié à l'homme/flux naturel (%)
Chrome	161
Cadmium	1897
Arsenic	2786
Mercur	27500
plomb	34583

Tableau II-3: Classification de quelques métaux lourds selon leur densité et leur toxicité [51]

étaux lourds	plantes	Animaux	densité (g/cm ³)
Cd	T	T	8.65
Cr	-	E	7.20
Cu	E	E	8.92
Ni	T	E	8.90
Pb	T	T	11.34
Zn	E	T	7.14
Mn	E	T	7.20

T : toxique , E :essentiel

Chapitre 2 : Généralité sur les métaux lourds

Tableau II- 4 : Sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux Présents dans l'environnement

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd , Hg, Pb , Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd , Hg, Pb , Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd , As, Pb , Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb , Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb , Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd , Hg, Pb , Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Mat Cd , Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe , Al
Raffineries	Ni, V, Pb , Fe , Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe , Mn, Pb , Cd

II-4. Impact des métaux lourds sur l'environnement

II-4-1 Contamination du sol

Les métaux peuvent être soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobiles. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infimes et ils n'ont aucune signification sur l'environnement. Mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de l'augmentation de leur disponibilité pour les plantes.

En outre, depuis quelques années, les pluies acides augmentent la mobilité des métaux dans le sol et causent donc une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles. [53]

Il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être relargués quand l'environnement est modifié. Au niveau des sols, les risques sont divers (transfert vers les nappes phréatiques, biodisponibilité, écotoxicité), et

Chapitre 2 : Généralité sur les métaux lourds

dépendent principalement de la spéciation (degré d'oxydation, mode de complexation avec les macromolécules organiques et les constituants minéraux du sol). [53]

Tableau II-5 : Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (En mg/kg) [53]

Teneurs naturelles en éléments traces dans les sols			Apports Anthropiques / Nature des apports anthropiques
	Concentration moyenne dans la croûte terrestre	Valeurs extrêmes relevées dans les roches	
Cadmium (Cd)	0.2	46	2-4-5
Cobalt (Co)	23	100-200	3-2
Chrome (Cr)	100-200	1500-3000	1-2
Cuivre (Cu)	45-70	80-150	3-4-5
Nickel (Ni)	80	2000	3
Plomb (Pb)	13-16	30	1-2-3-4-5-6
Zinc (Zn)	70-132	120	3-4-5-6

Nature des apports anthropiques :

1. : retombées atmosphériques
2. : épandages boues de station d'épuration
3. : activités industrielles
4. : activités urbaines et trafic routier
5. : activités agricoles
6. : activités minières.

II-4.2 Contamination de l'air

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules.

Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc [53]

II-4-3. Contamination de l'eau

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et car cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres:

1. la forme chimique initiale du métal,
2. la perméabilité du sol et du sous-sol,
3. la porosité du sol,
4. le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
5. l'activité biologique: certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogènes,
6. le potentiel redox du sol,
 - la composition minéralogique du sol: il peut y avoir formation de composés,
 - la teneur en matières organiques du sol (complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes: les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation. [53]

II-5. Toxicité des métaux lourds

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie.

-En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite or les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sont cancérigènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie. [53]

-Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations.

-les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne. [53, 54]

Certains métaux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité. Comme nous le voyons donc, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement. [53]

Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires,...

II-6. Impact des métaux lourds sur l'homme

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine; le plomb et le cadmium peuvent prendre la place du calcium et de la vitamine D en cas de carence) ou par inhalation (les vapeurs peuvent se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires - le mercure et le plomb tétraéthyl peuvent être à l'état vapeur à température ambiante - ; quant aux particules, celles de diamètre supérieur à 20 μm sédimentent mais celle de diamètre compris entre 10 et 20 μm ont un impact sur le nasopharynx, celle de diamètre compris entre 1 et 5 μm sédimentent dans la trachée, celles de diamètre inférieur à 1 μm atteignent les bronchioles et la circulation sanguine.[54]

II-6.1. Adsorption par voie respiratoire

Beaucoup de métaux lourds se trouvent dans l'air sous une forme inhalable par l'homme et peuvent être à l'origine d'une contamination par la voie respiratoire. Plus encore que dans les sols, l'eau ou les aliments, cette présence des métaux lourds dans l'air est difficile à mettre en évidence et à éviter. En l'état actuel de la contamination de l'air, on peut dire que les phénomènes toxiques aigus ne s'observent pratiquement que dans des situations locales très particulières (concentration forte dans une pièce mal aérée...) mais on ne sait presque rien de la contribution de ces métaux lourds sous forme volatile dans les phénomènes de toxicité chronique. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes :

Soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée (c'est le cas du mercure même à température ambiante); soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion (c'est le cas du plomb sur les particules formées dans les moteurs à explosion et le cas de tous les métaux sur les particules formées dans les incinérateurs d'ordures ménagères). [53]

Pour des raisons de thermodynamique et de cinétique, les métaux lourds présents ont en effet tendance à s'accumuler sur les particules solides formées lors des réactions de combustion. Dans les deux cas (gaz ou fines particules), les métaux peuvent pénétrer dans les voies aériennes supérieures lors d'une inhalation normale et attaquent tous les organes, ce qui fait de la voie respiratoire une voie de contamination très efficace. [53]

II-6.2. Adsorption par voie orale

Les métaux lourds contenus dans notre environnement (eau, air, sols) peuvent, par des cycles parfois complexes, se retrouver dans une étape végétale de notre chaîne alimentaire et entraîner une contamination de l'homme par voie orale. Toutefois, un simple passage passif dans notre chaîne alimentaire aurait un impact limité, sans l'existence d'un phénomène très particulier pour les métaux lourds qui est la bioaccumulation, qui est un phénomène, existant pour les métaux lourds mais également mis en évidence pour d'autres composés chimiques, qui a pour conséquence une concentration en polluant dans un organisme vivant supérieure à la concentration de ce polluant dans le biotope de l'organisme. Dans le cas des métaux lourds, c'est la bioaccumulation qui se transmet tout au long de la chaîne alimentaire qui explique

que l'homme puisse être exposé à des quantités dangereuses de métaux lourds par son alimentation.

Cette bioaccumulation est le fait des êtres vivants qui peuvent être végétaux ou animaux. Pour tous les métaux lourds, il est possible de trouver une plante ou un animal appartenant à la chaîne alimentaire de l'homme qui sert d'accumulateur vivant de métaux lourds. A l'inverse, il existe très peu d'espèces capables de détoxiquer ou d'éliminer efficacement ces métaux lourds de la chaîne alimentaire. Par conséquent, lorsqu'un bio accumulateur de métaux lourds apparaît dans la chaîne alimentaire, ses effets sur la teneur finale des aliments se poursuivent jusqu'à l'homme (lorsqu'il n'y a pas intervention de plusieurs bio accumulateurs, ce qui est souvent le cas). Si on ajoute à cela que l'homme lui-même ne possède pas de métabolisme efficace des métaux lourds susceptible de les éliminer, on comprend comment peut survenir la toxicité chez l'homme (qui devient lui-même un bio accumulateur). [55]

En effet, dans la chaîne alimentaire de l'homme, les aliments ne sont pas les seuls à être contaminés par des métaux lourds, les boissons peuvent l'être également. Les eaux de boisson que nous utilisons quotidiennement participent donc à notre contamination chronique en métaux lourds, même si leur participation reste faible. [54]

II-7. Effets sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres : [56]

Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont ;

1. Irritabilité ;
2. Peur ;
3. Nervosité ;
4. Inquiétude ;
5. instabilité émotionnelle ;
6. perte de confiance ;

7. timidité (symptôme principal chez les adolescents) ;
8. indécision ;
9. perte de la mémoire immédiate ;
10. toutes les sortes d'insomnies ;
11. dépression ;

II-8 Méthodes de dépollution

La récupération des métaux à partir de liquide, est basée sur les mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous forme solubilisée vers une phase solide.

La récupération finale du métal implique alors des opérations parfois complexes de décantation et filtration .D'une façon générale, ces procédés de transfert solide liquide sont relativement mal adaptés à un recyclage des métaux lourds, mais ils sont par contre, l'avantage d'être assez simples à conduire.

Les travaux actuels visent étendre leurs possibilités vers les concentrations résiduelles en métaux les plus faibles possibles de façon à satisfaire les spéciations d'épuration des eaux de plus en plus exigeants. [57]

II-8-1 Charbon actif

Le charbon actif est un média connu pour ses propriétés adsorbants sur plusieurs éléments organiques et minéraux. Il est le résultat d'un traitement thermique en atmosphère contrôlée de divers matériaux naturels. Ce traitement ne laisse que le squelette carboné des matériaux et la structure microporeuse résultante est idéale pour le traitement de par sa surface interne très grande (500 à 1500 m²/g). [57]

Il présente une bonne capacité de fixation des métaux lourds, tel que le cobalt et le mercure. Le prix élevé des charbons actifs et leurs performances assez moyennes par rapport aux nouvelles résines échangeurs d'ions (0.5mol/kg à comparer à 2-3mol/kg pour ces résines) limite fortement le développement commercial de ce type d'application.[57]



Figure II.1 : Vue au microscope électronique d'un grain de charbon actif

II-8-2 Les argiles

Une particularité remarquable est très importante au point de vue pratique des argiles en particuliers ceux du groupe de la montmorillonite, sont leurs hautes capacités d'adsorption. En effet ces minéraux sont susceptibles d'extraire d'un liquide ou d'un gaz, diverses impuretés en suspension.[58]



Figure II.2 : argile à différents couleur / Vue au microscope électronique d'une argile verte.

II-8-3 Séparation par échangeurs d'ions :

Les interactions ioniques ou électrostatiques ont lieu entre un soluté chargé (ionique) et une phase solide portant des charges opposées à celle du soluté. Deux cas d'échanges peuvent se présenter : cationique (entre charges positives) et anionique (entre charges négatives). Ces interactions sont fortement dépendantes du pH et généralement sujettes à des cinétiques relativement longues. [58].

Les échangeurs d'ions sont utilisés :

-  D'une façon générale pour modifier la concentration et la composition ionique d'une solution, et notamment,
-  Pour l'adoucissement et la déminéralisation de l'eau,
-  Pour traiter des eaux industrielles chargées en métaux lourds avant leur rejet, Pour
-  la séparation chimique à des fins analytiques, pour la séparation d'éléments radioactifs. [58]

II-8- 4 Résines synthétique

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice polymérique sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels, ce sont ces groupements qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ion.

Le transfert des ions présents en solution vers la résine résulte d'un échange avec des cations Na^+ ou H^+ (pour une résine cationique) ou des anions Cl^- ou OH^- (pour une résine anionique), dont la résine préalablement saturé.

Les résines échangeuses d'ions sont employées, pour éliminer et recycler, les métaux des eaux résiduaires générées par les industries du traitement de surface, des engrais et des pigments. Les métaux peuvent être récupérés par électrolyse de la solution concentrée obtenues au cours de la régénération.

La régénération de la résine se fait par une solution qui annule le pouvoir de fixation.

Les limites d'utilisation des résines échangeuse d'ions résultent souvent de la complexité et de la variabilité de l'effluent à traiter.[58]

II-8-5 Filtres à sable lents

Utilises pour la première fois aux Etats-Unis en 1872, les filtres à sable constituent le plus ancien moyen de traitement des eaux municipales.

1. Les filtres a sables sont des systèmes efficace et très simple à mettre en place. Les filtres a sables possèdent l'avantage majeur de ne pas mettre en jeu de produits chimiques. Ils sont assez efficace pour le traitement des matières en suspension et inorganiques, ainsi que pour la réduction des populations bactériennes.

2. En ce qui concerne les métaux lourds, la mise en oeuvre de la filtration lente permet d'atteindre de bons résultats : Zinc, Cuivre, Cadmium, Plomb : entre 95 et 99% d'efficacité. Fer et Manganèse : plus de 65% d'efficacité. Inférieure à 50% pour l'arsenic.
3. Espace requis pour l'installation relativement important. Les eaux à forte turbidité peuvent obstruer rapidement ce type de filtre.[58]

II-8-6 Coagulation

1. La précipitation des métaux lourds est longtemps demeurée comme une des méthodes les plus utilisées dans le traitement des eaux usées ou des eaux souterraines.
2. Le coagulant ajouté à l'eau a pour rôle de transformer les métaux lourds dissout dans l'eau en composés insolubles qui précipiteront. On utilisera alors un procédé de décantation ou de filtration pour finir le traitement. Les coagulants sont des produits chimiques à base de sels de fer et d'aluminium. On peut citer comme exemples : le chlorure ferrique et le sulfate.
3. Le choix du coagulant dépend de la nature de l'eau à traiter, et des tests préalables doivent être réalisés. Le pH est entre autres une donnée fondamentale.
4. L'utilisation de la coagulation permet de traiter avec succès les eaux contenant : Cuivre - Argent - Plomb
5. Les taux de mercure et vanadium peuvent être réduits jusqu'à 50%. Si une pré-chlorination est effectuée, le zinc et le nickel peuvent également être traités par ce moyen. Les effets sur le cobalt et le chrome sont nuls.
6. La présence d'un trop grand nombre d'espèces métalliques peut nuire à l'efficacité. Le traitement de certaines espèces nécessite un prétraitement (Cr, par exemple). L'efficacité du procédé repose sur l'utilisation des bonnes techniques de séparation (floculation et/ou filtration).
7. Le procédé peut aboutir à la formation de boues toxiques, qu'il faudra traiter par la suite.
8. Les eaux traitées nécessitent souvent un réajustement de pH. [58]

II-8.7. Zéolithe naturelle

Une zéolithe, ou zéolite est un minéral microporeux appartenant au groupe des silicates, elle est constituée en plusieurs centaines ou milliers d'années, à l'endroit où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec des eaux souterraines alcalines, ou dans les couches de dépôts organiques de bassins superficiels.

Bien que leur capacité de fixation soit inférieure à celle des résines synthétiques ont été réalisés sur les zéolithes naturelles en raison de leur faible coût. la fixation des métaux par clinoptilolites va de 1.6 meq/g pour le plomb à 0 pour Hg^{+2} .

Les métaux fixés peuvent être stabilisés par vitrification de la zéolithes (pont de fusion $593^{\circ}C$) ou récupérer par élution du lit de zéolithe par une solution de NaCl à pH élevé et électrodéposition

Les zéolites sont utilisées dans l'industrie comme échangeurs de cations, adsorbants sélectifs et catalyseurs. Elles sont même capables de retirer certains cations de leurs solutions aqueuses très diluées et de les fixer d'une façon irréversible.[58]



Figure II.3 : zéolithe naturelle / cristaux de la zéolithe naturelle.

II-7- 8 Séparation par complexation

Les interactions complexantes ou métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives. Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer et un cation métallique fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et (ou)covalente.

II-8. Conclusion

Comme la radioactivité, on ne les voit pas, on ne les sent pas, on ne détecte leur présence que dans les laboratoires d'analyse. Ils ont envahi, la terre, le ciel, la mer, et ils s'accumulent dangereusement dans les organismes de tous les êtres vivants. Aujourd'hui, les "métaux lourds" représentent une sérieuse menace pour l'équilibre de la nature et la survie de nombreuses espèces vivantes.

La présence des métaux lourds dérange profondément l'équilibre biochimique et en plus détruit la biologie de nos cellules. Il faut alors absolument aider le corps à se détoxiquer pour prévenir toutes sortes de maladies. Déjà en 1975, l'organisation mondiale de la santé, (O.M.S.) déclarait qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale.

CHAPITRE 3

Adsorption et techniques de caractérisation

III-1. Introduction

L'une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants tels que les métaux lourds.

III-2. Historique

Le phénomène d'adsorption était utilisé depuis très longtemps dans la vie pratique, principalement par l'usage du charbon actif dans des applications médicales ou pour la purification d'eau. Il a cependant fallu attendre la fin du XVIIIe siècle pour que l'on commence à étudier la capture par un solide d'une espèce en phase gazeuse, puis d'un colorant en solution aqueuse et d'observer ensuite l'aspect exothermique de ce phénomène.

Les premières applications industrielles furent liées à l'adsorption sélective permettant la séparation de composés gazeux ou liquides, ouvrant la voie à de nombreuses applications telles que la purification d'eau ou d'air. La première analyse théorique de l'adsorption fut due à Irving Langmuir en 1914, elle décrivait l'adsorption d'une monocouche d'adsorbat sur une surface homogène sous la forme d'une équation, l'isotherme de Langmuir.

De très nombreux développements ont été publiés durant tout le XXe siècle pour prendre en compte l'adsorption multicouche sur des surfaces complexes. L'isotherme d'adsorption le plus utilisé est celui de Brunauer, Emmet et Teller, cette équation BET généralise l'approche de Langmuir à une adsorption multicouche et est devenue le modèle standard pour la détermination de la surface spécifique des solides. Les trois dernières décennies ont vu se développer de nombreux modèles utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité ou la méthode Monte-Carlo qui sont basées sur une description des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant à l'échelle moléculaire. [59]

III-3. Définition de l'adsorption

Le procédé d'adsorption, un phénomène de surface, est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour l'élimination des polluants. Simple, peu coûteux (par rapport à d'autres procédés de séparation), et sans formation de boue, ce procédé

Chapitre 3 : Adsorption et techniques de caractérisation

fournit une alternative intéressante pour le traitement des eaux contaminées, en particulier si l'agent d'adsorption est bon marché et ne nécessite pas d'étapes de prétraitement supplémentaires avant son application.

D'une manière générale, l'adsorption est un procédé de séparation par lequel certains composants d'une phase sont fixés à la surface d'un adsorbant solide par des liaisons chimiques ou physiques. L'adsorption peut être classée comme physique ou chimique en fonction de la nature des forces mises en jeu. [59]

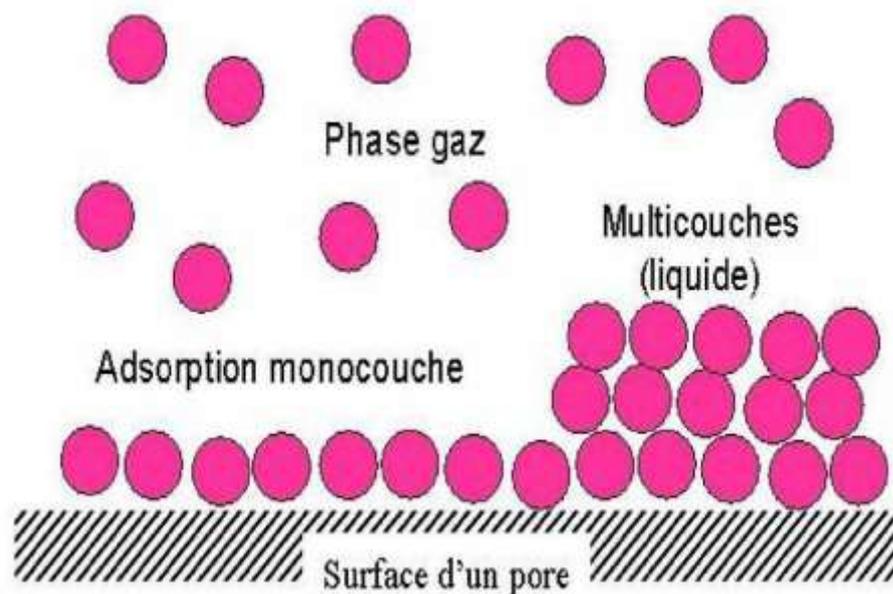


Figure III.1: phénomène d'adsorption

III-4. Caractéristiques de l'adsorption

III-4.1 Adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de VanDer Waals. [60]

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [61]

Chapitre 3 : Adsorption et techniques de caractérisation

1. La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole.
2. La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
3. La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
4. L'adsorption physique est complètement réversible. Le temps de résidence est de 1 ns à température 293°K
5. L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles

III-4-2 Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. [62]

Tableau III-1: Différences entre la physisorption et la chimisorption [63]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Chaleur d'adsorption	Favorisée par une température élevée	Favorisée par une température élevée
Vitesse	Rapide (elle ne requiert pas d'énergie d'activation)	Moyenne (elle requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus)
Liaison entre liquide et solide	Physique, type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
Etat de surface	Adsorption en multicouche possible	Adsorption en monocouche
Réversibilité	Très réversible	Difficilement réversible

III-5. Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide.

Chapitre 3 : Adsorption et techniques de caractérisation

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [64].

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
3. Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

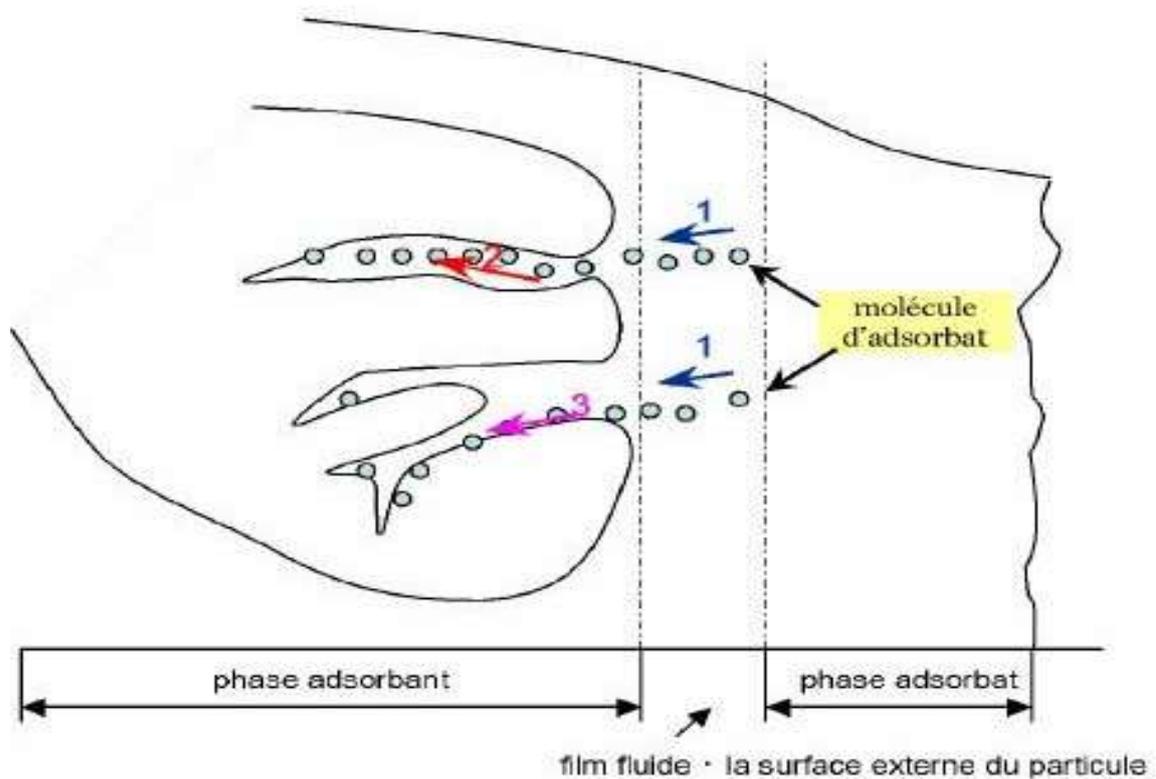


Figure III.2 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain

- 1- diffusion externe,
- 2- diffusion interne (dans les pores),
- 3- diffusion de surface

II-6. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [65]

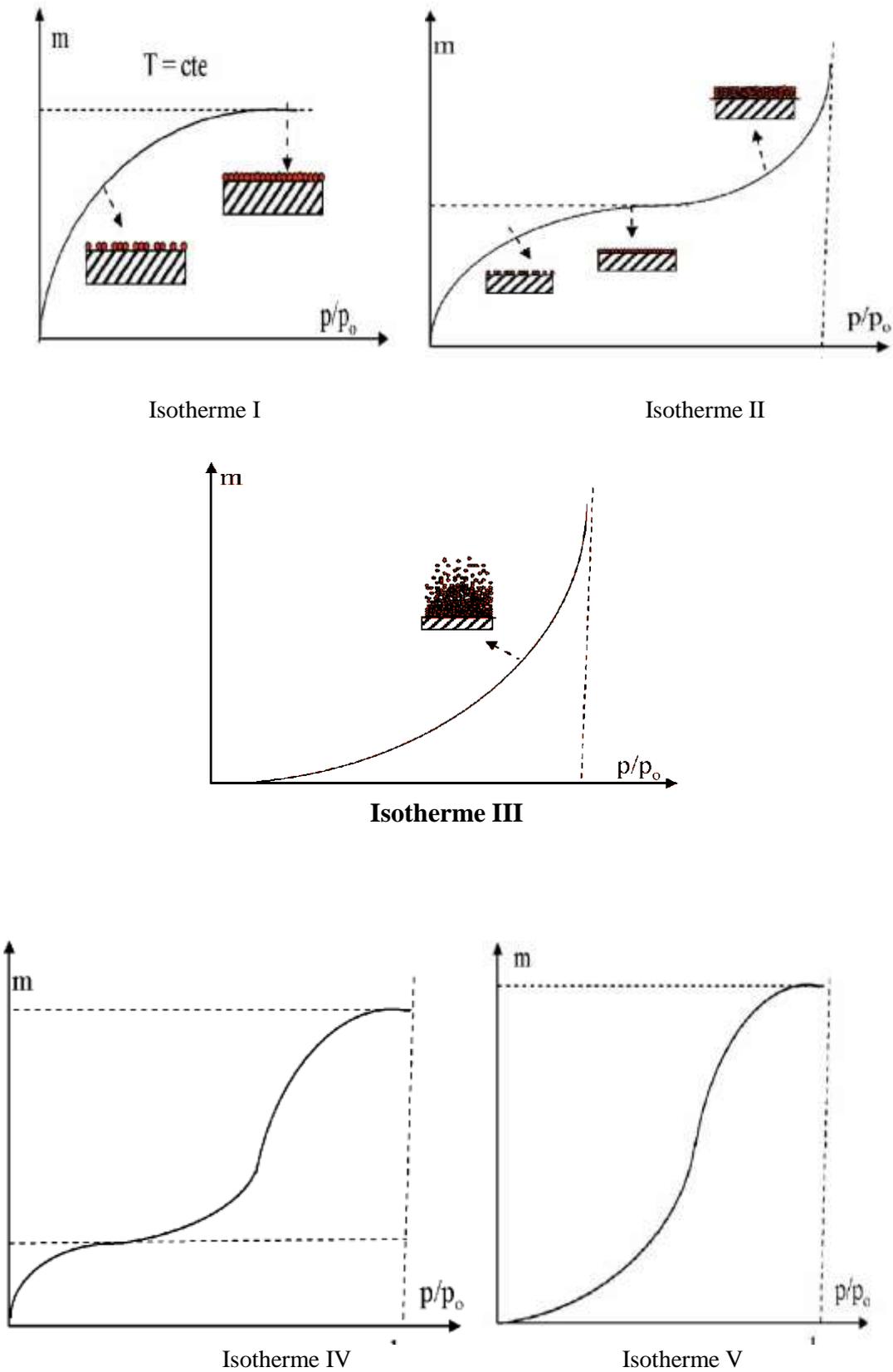


Figure III. 3 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [66]

Avec :

$x = P / P_0$; P : pression à l'équilibre;

P_0 : pression de vapeur saturante;

m : masse de produit adsorbé par unité de matériau sorbant.

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. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression. [66]

Les isothermes de type II, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III Cette isotherme est relativement rares elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type II (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.[66]

III-7. Modélisation d'isothermes

D'après les modèles des isothermes on peut citer :

III-7-1 Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ;

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

Chapitre 3 : Adsorption et techniques de caractérisation

1. l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
2. chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
3. l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins; [67]

A une température constante, la quantité adsorbée Q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m et à la concentration à l'équilibre C_e du soluté par l'équation :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{III-1}$$

La transformation linéaire de ce modèle a pour équation:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad \text{III-2}$$

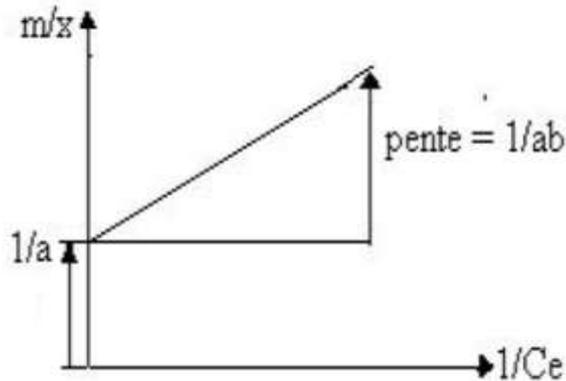


Figure III-4 : Linéarisation de l'isotherme de Langmuir

avec :

q_e : quantité d'adsorbant adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g)

$$q_e = \frac{x}{m}$$

x : masse de l'adsorbant (métal) en mg.

m : masse de l'adsorbant en g.

Chapitre 3 : Adsorption et techniques de caractérisation

q_m : quantité d'adsorbat nécessaire pour couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)

$$\frac{1}{q_m} = \frac{1}{a}$$

K_L : constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbat, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg)

$$\frac{1}{q_m \cdot K_L} = \frac{1}{a \cdot b}$$

C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

En traçant $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{q_m \cdot K_L}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_m et K_L .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer :

1. sa simplicité,
2. les paramètres q_m et K_L ont un sens physique. La valeur de K_L est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle : l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface. [67]

III-7-2 Modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n}$$

III-3

Chapitre 3 : Adsorption et techniques de caractérisation

Avec

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

K_F : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

$1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéarisée :

$$\text{Log } Q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad \text{III-4}$$

En traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_F et n .

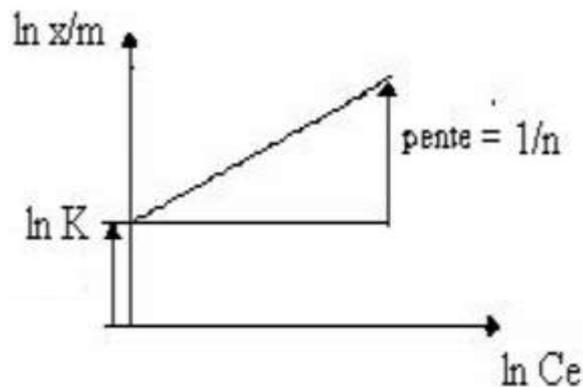


Figure III-5 : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide.

II-7-3 Isotherme de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement ;

Cette linéarité peut être due à : [68]

1. La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
2. L'hétérogénéité de la surface

Chapitre 3 : Adsorption et techniques de caractérisation

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta q} \cdot \ln K_e \cdot C_e \quad \text{III-5}$$

Avec

q_e/q_m : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

q_m : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

K_e : Constante d'équilibre

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à

$$q_e = \left[q_m \frac{RT}{\Delta q} \right] \cdot \ln C_e + \left[q_m \frac{RT}{\Delta q} \right] \cdot K_e \quad \text{III-6}$$

En traçant $q_e = f(\ln C_e)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption Δq et la constante d'équilibre K_e .

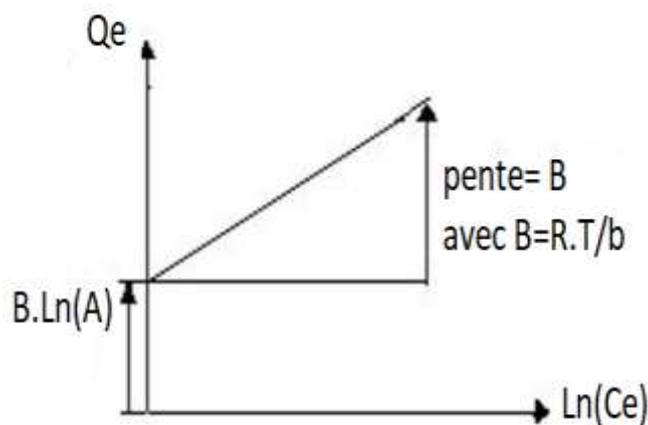


Figure III-6: Linéarisation de l'isotherme de Temkin

III-7- 4 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, et Teller)

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emmett, et Teller dont les initiales des noms conduisent à l'abréviation BET. Elle envisage l'adsorption en multicouches et rend compte de type II et III des isothermes d'adsorption.

On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés. Chaque site peut recevoir une molécule. Une fois la molécule adsorbée, cette molécule peut elle-même devenir un site qui peut recueillir une autre molécule et ainsi de suite. Les sites sont indépendants les uns des autres [68].

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante:

$$Q_e = \frac{a C X_0}{(C_s - C) [1 + (a - 1) C/C_s]} \quad \text{III-7}$$

Avec

X_0 : masse adsorbée par la première couche, par unité de solide

C_s : concentration de saturation

a : constante déterminée empiriquement.

III-8 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption:

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants, la température, nature de l'adsorbant et de l'adsorbé.

III.8.1 La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus,

L'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

III.8.2 Facteurs caractérisants l'adsorbé

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

1. de l'énergie de liaison de la substance à adsorber,

2. de sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
3. de sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ;
4. de sa concentration

III.8.3 Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

1. La surface spécifique

La surface spécifique une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

2. La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

3. La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

L'affinité pour les substrats croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [69,70].

III-9. Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces

Chapitre 3 : Adsorption et techniques de caractérisation

spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m².g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel.

La température définit la nature de l'adsorption, peut également influencer la capacité d'adsorption. Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé. [71]

III-10. Capacité d'adsorption

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{III-8}$$

Q_e : Capacité d'adsorption du support (mg.g⁻¹).

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg.L⁻¹)

C_t : Concentration du substrat (mg.L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse de l'adsorbat (métal) (g).

III-11. Utilisation de l'adsorption

Les principales utilisations d'adsorption sont :

1. Séparation et purification des gaz : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants.
2. Séparation liquides : la fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.

3. Traitement des eaux issues des différentes industries agroalimentaires, textiles....etc).
[72]

III-12. Critères du choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance des quatre critères suivants:

- La surface spécifique
- La distribution de tailles des grains
- Le facteur de forme ou de rugosité
- La distribution des tailles de pores.

Chacun de ces grandeurs donne une information de nature différente du point de vue pratique, la surface spécifique mesure de capacité de sorption de l'adsorbant.

La distribution de tailles de particules détermine les facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de l'écoulement. Le facteur de forme est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance. La distribution des tailles de pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption. [73]

III-13. Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permet de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques .

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire. [74]

III-13.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre exprimé par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_t(q_e - q_t) \quad \text{III-8}$$

Après intégration entre q_e et t pour le temps et entre q_e et q_t pour la quantité adsorbée, on obtient

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad \text{III-9}$$

Avec ;

q_e et q_t les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement et K_1 la constante de vitesse (min^{-1}).

III-13.2. Modèle de pseudo- deuxième ordre

Ce modèle attribué à Ho et McKay s'exprime comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{III-10}$$

L'intégration entre q_e et t pour le temps et q_e et q_t pour la quantité adsorbée conduit à:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{III-11}$$

K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

III-14. Thermodynamique d'adsorption

Un phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique:

1. endothermique si $\Delta H > 0$
2. exothermique si $\Delta H < 0$

Le type d'adsorption étudié peut être connu à partir de la valeur de ΔH , cette dernière est calculée à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_d \quad \text{III-12}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{III-13}$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{III-14}$$

Avec:
$$K_d = \frac{C_o - C_e}{C_o} \quad \text{III-15}$$

Où : K_d : Constante d'équilibre

ΔG : l'enthalpie libre (joule/mole)

ΔH : L'enthalpie (joule/mole)

ΔS : L'entropie (joule/mole.K)

T : Température absolue (K)

C_o : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

R : constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole. K)

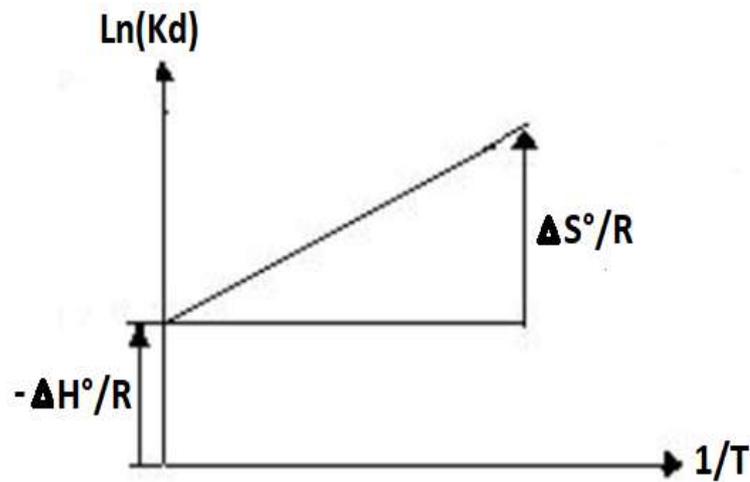


Figure III-7 : Thermodynamique d'adsorption

III-15. Techniques de caractérisation

Il y a nombreuses techniques de caractérisation permettant de maîtriser et de contrôler parfaitement la structure cristalline et les propriétés texturales (taille des pores, surface, volume microporeux et mésoporeux...).

Pour parfaire la synthèse de tous les matériaux solides microporeux ou mésoporeux, Un certain nombre de ces techniques sont présentées ci-après.

III-15.1. Morphologie et propriétés texturales

III-15-1-1 Mesure de porosité par adsorption d'azote

Les zéolithes déshydratées ont des structures poreuses très ouvertes, donc une grande surface interne et elles peuvent adsorber de grandes quantités de substances de dimensions inférieures au diamètre des pores. L'adsorption est d'autant plus grande que l'interaction entre les molécules et le solide est grande et peut ainsi dépendre des cations de compensation. [74]

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 (N_2 ou Ar) sur la surface qu'il faut mesurer

Chapitre 3 : Adsorption et techniques de caractérisation

Le volume microporeux est calculé par la méthode t

$$t(\text{Å}) = 0.354V/V_m = f(P/P_0) \quad \text{III-16}$$

Soit $V = 2,82 V_m t(\text{Å})$

On utilise la relation de Harkins & Jura pour établir les valeurs de

$$t(\text{Å}) = t \left[\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right] \quad \text{III-17}$$

Avec

P_0 : pression de vapeur saturante à 77 K.

V : volume d'azote adsorbé par gramme de solide.

V_m : volume de la monocouche d'azote.

t : épaisseur moyenne d'azote.

La surface spécifique est calculée par la méthode B.E.T et ne nous sert que de valeur comparative.

L'équation de Brunauer, Emmet et Teller (BET) s'écrit :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left(\frac{C-1}{CV_m}\right) \frac{P}{P_0} \quad \text{III - 18}$$

Avec C : paramètre caractéristique de l'interaction entre la molécule d'azote et la surface.

L'équation (BET) est, en général, valable dans le domaine $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,3$.

La surface spécifique ($m^2 g^{-1}$) est donnée par la relation :

$$SBET = n N \sigma \quad \text{III - 19}$$

Chapitre 3 : Adsorption et techniques de caractérisation

n : nombre de moles de gaz contenues dans la monocouche, égal à V_m/V_{STP}

V_{STP} : volume molaire d'azote

N : nombre d'Avogadro ($N = 6.023 \cdot 10^{23}$ molécules par mole)

σ : Surface couverte par la molécule d'azote adsorbée ($\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$ à 77 K).[74]

III-15-2 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est à dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. Un faisceau lumineux traverse une flamme dans laquelle les atomes sont excités. Or il reste dans la flamme une forte proportion d'atomes à l'état fondamental qui vont absorber la lumière du faisceau lumineux à des longueurs d'ondes caractéristiques de l'élément. On détermine la concentration en mesurant l'absorption de lumière par les atomes restés à l'état fondamental. L'absorption atomique permet de doser un plus grand nombre d'éléments que la photométrie de flamme. [75]

Dans un appareil d'absorption atomique à four graphite, l'échantillon aqueux est placé dans un petit tube en graphite traversé par un courant électrique l'amenant à très haute température permettant d'atomiser l'élément. L'élément est ainsi volatilisé sous forme d'un gaz atomique et placé par un gaz vecteur (de l'argon) sur le parcours optique de l'appareil.

La concentration en élément est déduite de la mesure de l'absorbance de la lumière par les atomes.

La longueur d'onde de la source lumineuse est choisie pour faire passer les atomes de l'état fondamental à un état excité par absorption de la radiation lumineuse. L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer Lambert selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique a , au trajet optique b et à la concentration C .

$$A = a b C \text{ O\`u}$$

$A = \log I_0/I$: intensité après absorption par les atomes

I_0 : intensité initiale de la source lumineuse [67]

III-15-3 Caractérisation du cœur

III-15-3-1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la principale technique de caractérisation des phases cristallisées, pour déterminer leur nature, structure et éventuellement pour en analyser le degré de cristallinité. Une diminution de cristallinité se traduit sur le diagrammes de poudre par :

- Une diminution de l'intensité des raies.
- Un faible élargissement des raies.
- Une augmentation de la diffusion insensée [75]

Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg:

$$2dh_{kl} \sin\theta = n\lambda$$

Tel que :

dh_{kl} (Å) représente la distance interréticulaire d'un faisceau,

2θ (°) représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés,

λ représente la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,5406 Å),

N représente un nombre entier, l'ordre de diffraction de Bragg

A un angle de diffraction θ correspond un déplacement 2θ du compteur sur le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de 2θ permettant son identification en les comparant avec les diffractogrammes de composés de références.

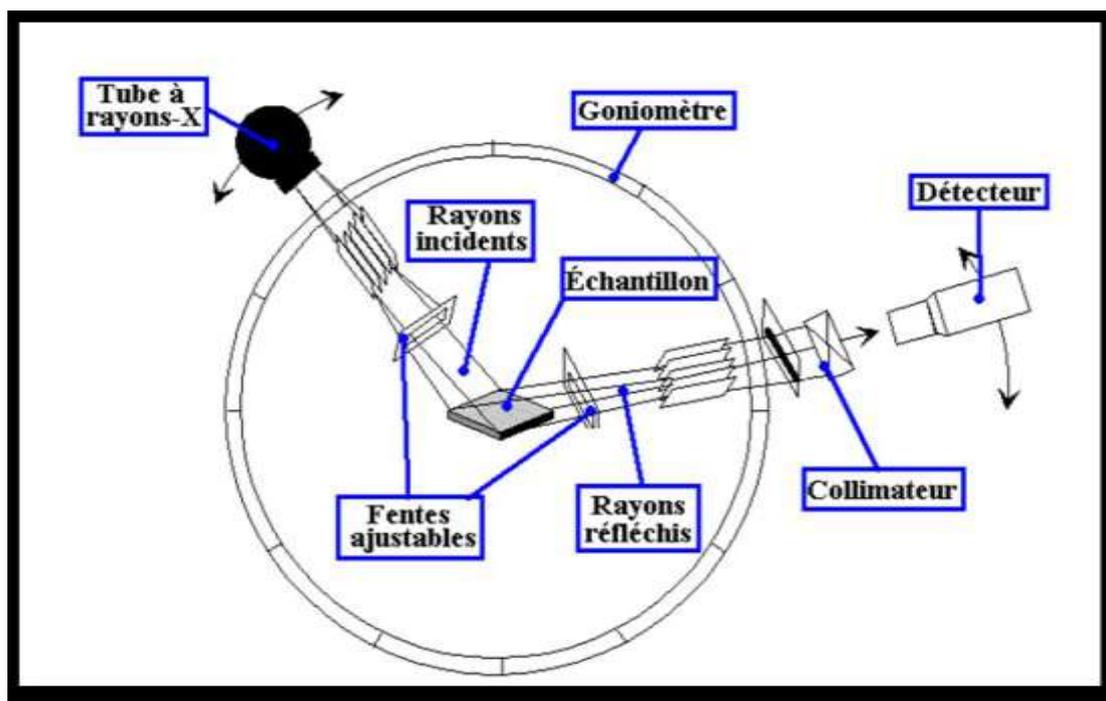


Figure III.8 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre [76].

Cette technique permet donc de déterminer les phases cristallisées des composés analysés,

de calculer les paramètres de maille et la taille des cristaux.

Sur la base d'une maille hexagonale, le paramètre de maille a peut être rattaché à la distance interréticulaire d_{100} par la relation :

$$a=2d/\sqrt{3}$$

(figure III.9) ; a est la somme du diamètre poreux et de l'épaisseur du mur. En soustrayant la taille des pores (déterminée par adsorption/désorption d'azote) du paramètre de maille, il est aisé de calculer l'épaisseur des parois.

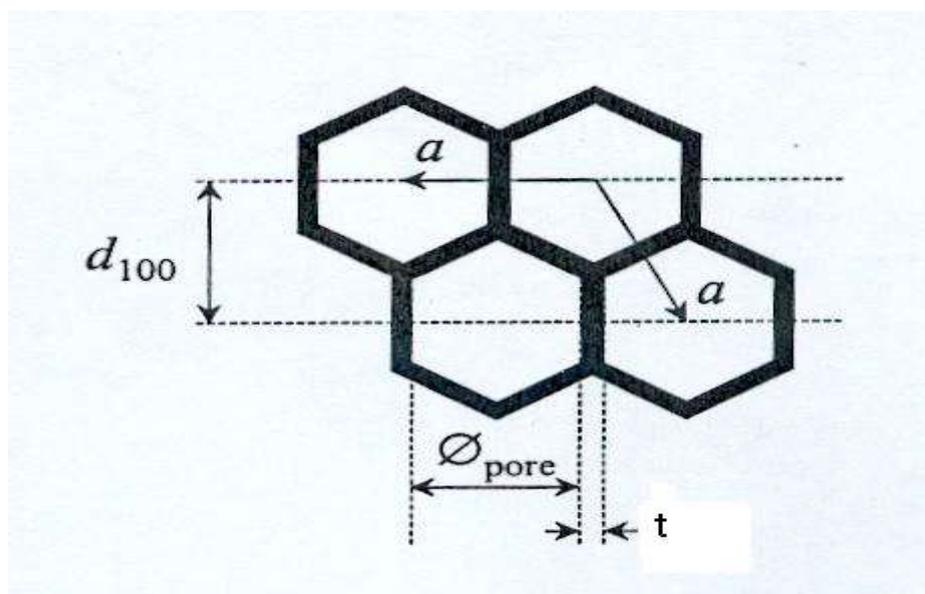


Figure III.9 : Relation entre le paramètre de maille (a), le diamètre poreux ($\varnothing_{\text{pore}}$) et l'épaisseur de mur (t) pour une structure hexagonale. [76]

III-16. Caractérisation de surface

III-16.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse structurale. Elle permet d'obtenir des informations sur la nature des phases étudiées, lorsqu'une molécule est soumise à une radiation infrarouge dont la fréquence est égale à celle de l'un de ses modes de vibration, celle-ci va entrer en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. Les modes actifs en I.R. correspondent aux transitions associées aux modes de vibration induisant une variation du moment dipolaire de la molécule.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge pour l'étude structurale des zéolithes et des matériaux mésoporeux permet de donner :

1. des informations sur la structure des matériaux (vibrations structurales)
2. la nature et le type de la charpente ainsi que le type de cation existant à l'intérieure de la structure.
3. La nature des groupes de la surface qui sont généralement les centres d'adsorption et de catalyse [77]

Tableau III.2: Principales bandes de vibrations IR concernant les zéolithes FAU-X

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

III-16.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le premier microscope électronique à balayage (MEB) fut imaginé et construit par Manfred Von Ardenne dans les années 1930.

La microscopie à balayage est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisés, d'énergie comprise entre 0.5 et 35kV. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéités de composition et composition élémentaire locale).

Lorsqu'un électron d'énergie E pénètre dans l'échantillon, il peut subir essentiellement deux types d'interaction:

- Soit une diffusion dite « élastique », sans perte d'énergie avec changement de direction si l'interaction de l'électron a lieu avec le nuage électronique d'un atome dans son ensemble.
- Soit une diffusion dite « inélastique », avec perte d'énergie et sans changement de direction si l'interaction a lieu individuellement avec un électron du matériau. [78]

Chapitre 3 : Adsorption et techniques de caractérisation

Dans le cas de la diffusion élastique, l'électron est dévié d'un angle θ . L'électron progresse dans le matériau suivant une trajectoire en ligne brisée. La section efficace de diffusion élastique dans un élément de numéro atomique Z varie comme Z^2/E^2 . Ainsi, dans un échantillon léger (de faible numéro atomique moyen), la trajectoire sera relativement linéaire et profonde.

Au contraire, elle sera plus enchevêtrée et peu profonde dans un échantillon lourd. Par ailleurs, à cause de la variation de $1/E^2$, la trajectoire présentera de plus en plus de zig-zag au fur et à mesure que l'électron pénétrera dans le matériau, car l'électron perd de l'énergie par processus inélastique.

Si l'angle de diffusion est supérieur à $\pi/2$ l'électron incident peut ressortir du matériau, il est dit « rétrodiffusé ». La rétrodiffusion étant d'autant plus importante que le numéro atomique de l'élément est élevé, la collection des électrons rétrodiffusés permettra de remonter de la chimie du matériau. [78]

Dans le cas de la diffusion inélastique, l'électron entre en collision avec un électron du cortège atomique, généralement un électron périphérique. L'électron incident cède une partie de son énergie à l'électron de l'atome avec pour conséquence l'éjection de l'électron hors de l'atome (ionisation). L'électron éjecté est appelé « électron secondaire ».

Son énergie est très faible (de l'ordre de 50 eV). Le libre parcours moyen de ces électrons est très faible (une dizaine de nanomètres): ils transportent donc une information de surface. La collection des électrons secondaires permettra de remonter à la topographie du matériau.

Enfin, si l'énergie des électrons incidents est suffisante pour exciter un niveau profond E_x de l'atome, le retour à l'état fondamental de l'atome peut résulter en une transition d'un niveau d'énergie inférieur E_y vers le niveau E_x , et émission d'un photon X d'énergie $E_x - E_y$. Ces photons ont une énergie caractéristique des atomes dont ils sont issus. Ils transportent donc une information sur la composition élémentaire du matériau. [78]

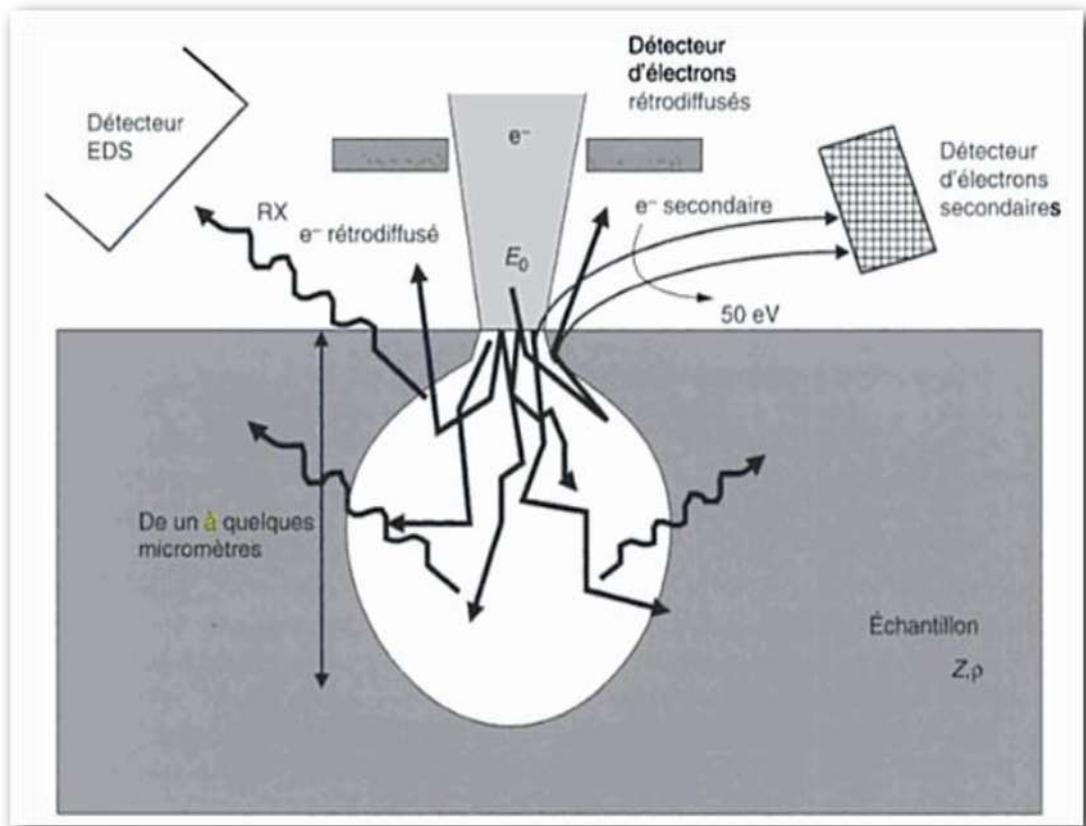


Figure III.10 : Interaction électron-matière.

Suivant le signal utilisé, l'information extraite exprime une propriété différente du matériau:

- Sa morphologie, sa texture est décrite par les images en électrons secondaires (contraste topographique)
- La répartition des phases dans le matériau est décrite par les images en électrons rétrodiffusés (contraste de numéro atomique)

La composition des phases est déduite de l'analyse des rayonnements X caractéristiques émis par l'échantillon (analyse élémentaire locale). [78]

III-17. Conclusion

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 : La spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et obtenir d'autre renseignement.

CHAPITRE 4

Matériel et méthodes

IV.1- La zone industrielle de Bounoura

La Wilaya de Ghardaïa est située dans la partie nord du Sahara, à 632 km de la capitale Alger. Ghardaïa est un site du patrimoine mondial [79] et est considéré comme un site touristique majeur en Algérie. Le nombre d'habitants est de 363 598 (statistiques de 2008). Le climat de la Wilaya est un type de désert dominé par la chaleur, la sécheresse et de grandes différences de température diurnes et annuelles. [80]

Outre son importance touristique, la wilaya de Ghardaïa possède également un important tissu commercial et industriel ; les deux zones industrielles importantes sont les villes de Grara et Bounoura.

La zone industrielle de Bounoura est une zone située sur la route nationale numéro 1 (NR1), au point géographique 32°26'8"N, 3°42'16"E (figure IV.1). Sa superficie est de 118 hectares et comprend des unités industrielles privées et publiques très importantes telles que "ALFAPIPE Company" qui est une grande société de fabrication de pipelines. Une autre société importante est la société de traitement et de distribution d'hydrocarbures "unité NAFTAL". De nombreuses unités de fabrication et de transformation de plâtre sont situées dans cette zone industrielle. Il y a aussi des usines pour la fabrication de radiateurs et de tuyaux d'échappement, et aussi des usines pour la fabrication de vannes de cuivre et de luxe, ainsi que des unités pour la fabrication de composants électriques.

la zone de Bounoura produit une grande quantité d'eaux usées sous forme d'effluents liquides chargés de polluants de diverses natures, provenant d'unités industrielles. Le tableau 1 ci-dessous présente les caractéristiques physicochimiques moyennes de l'effluent sortant de la zone analysée au collecteur principal. [80-81]

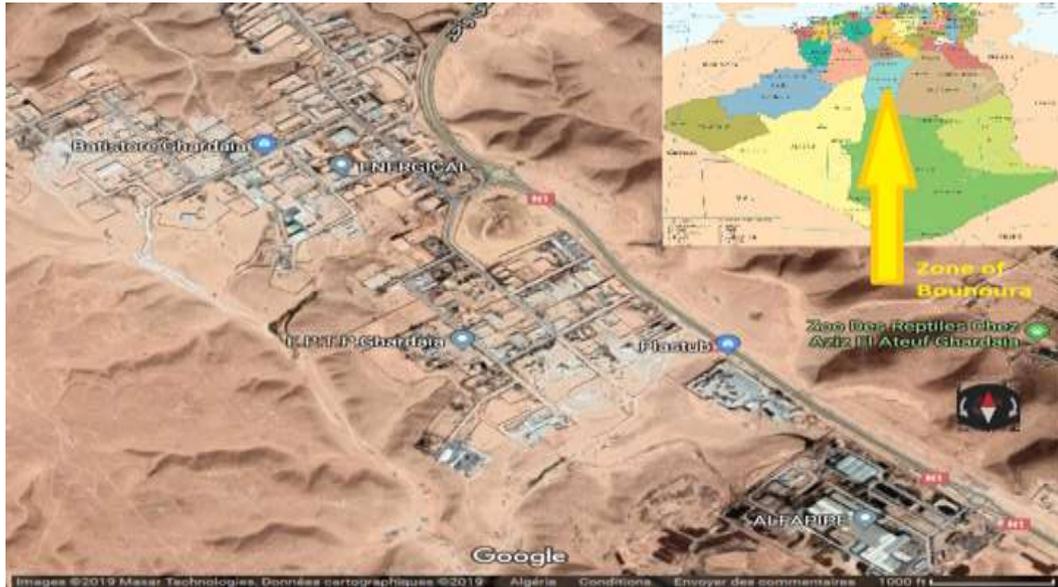


Figure IV.1: La zone industrielle de Bounoura [81]

Tableau IV-1: Etat foncier des zones industrielles

Commune	Dénomination de la zone industrielle ou la zone d'activité	superficie Totale de la zone (Ha)	Lots créés		Références de l'arrêté de création	organisme Aménageur	Organisme Gestionnaire
			Nombre	superficie (Ha)			
C . Bounoura	Z I Bounoura	118	215	115.9	non disponible	D.I.M	S.G.I
	EXT bounoura	24	57	13.54	1791 du 22-11-2015	D.I.M	D.I.M

Tableau IV-2 : caractéristiques physicochimiques de l'effluent moyenne sortant de la zone industrielle

Parametres	Temperature (°C)	pH	debit (m ³ /jour)	Ms (mg/L)	BOD5 (mg/L)	DCO (mg/L)	Conductivite (mS/cm)
Valeur	17.5	5.7	25000	135	128	146	3.62

IV-2. Protocole de synthèse des zéolithes de type X et Y

Les zéolithes synthétiques sont principalement obtenues par chauffage sous pression autogène d'un système réactionnel binaire, autrement appelé hydrogel, comportant une phase solide et une phase liquide. Cet hydrogel comprend systématiquement un solvant qui est l'eau distillée, une source de silicium et une autre d'aluminium et un agent minéralisateur hydroxyde de sodium.

Chaque zéolithe possède un domaine de composition d'hydrogel défini, parfois très étroit. En outre le pH du milieu réactionnel, la température ainsi que la durée de synthèse apparaissent comme des facteurs prépondérants.

Le réacteur utilisé est un autoclave à ouverture rapide fabriqué, Il possède une chemise de polytétrafluorure d'éthylène (PTFE) de volume interne proche de 40 mL (soit 35 mL de volume utile).

IV.3.- Préparation du gel et synthèse hydrothermale de la zéolithe de type X et Y

La première étape consiste en la préparation du gel ; après dissolution de la soude dans l'eau déminéralisée, l'aluminate de sodium est introduit dans cette solution, on ajoute ensuite la source de silice par petites quantités et sous forte agitation, afin d'éviter la formation de grumeaux.

La seconde étape concerne le mûrissement du gel ; Le renforcement consiste à maintenir l'hydrogel sous fort agitation, pendant une période de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures à température ambiante. [82,83]

La troisième étape correspond à la cristallisation de l'hydrogel ; au terme de la période de mûrissement, le gel est transféré L'hydrogel obtenu après agitation est transféré dans un réacteur en acier revêtu de PTFE sous pression autogène à une température de 80°C pendant 3 jours. [84,85]

En fin de synthèse, l'autoclave est refroidi à l'eau. Le mélange obtenu qui se présente sous la forme d'une phase solide et d'une phase liquide est filtré, afin de récupérer la phase solide.

Cette dernière est lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la quasi-neutralité des eaux de lavage pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes (pH final proche de 9). Elle est ensuite séchée à 90 °C pendant 24 heures.



Figure IV.2 : lavage par pompe à vide

Le protocole de synthèse de la zéolithe de type X et Y est schématisé dans la Figure IV.3 ci-dessous.

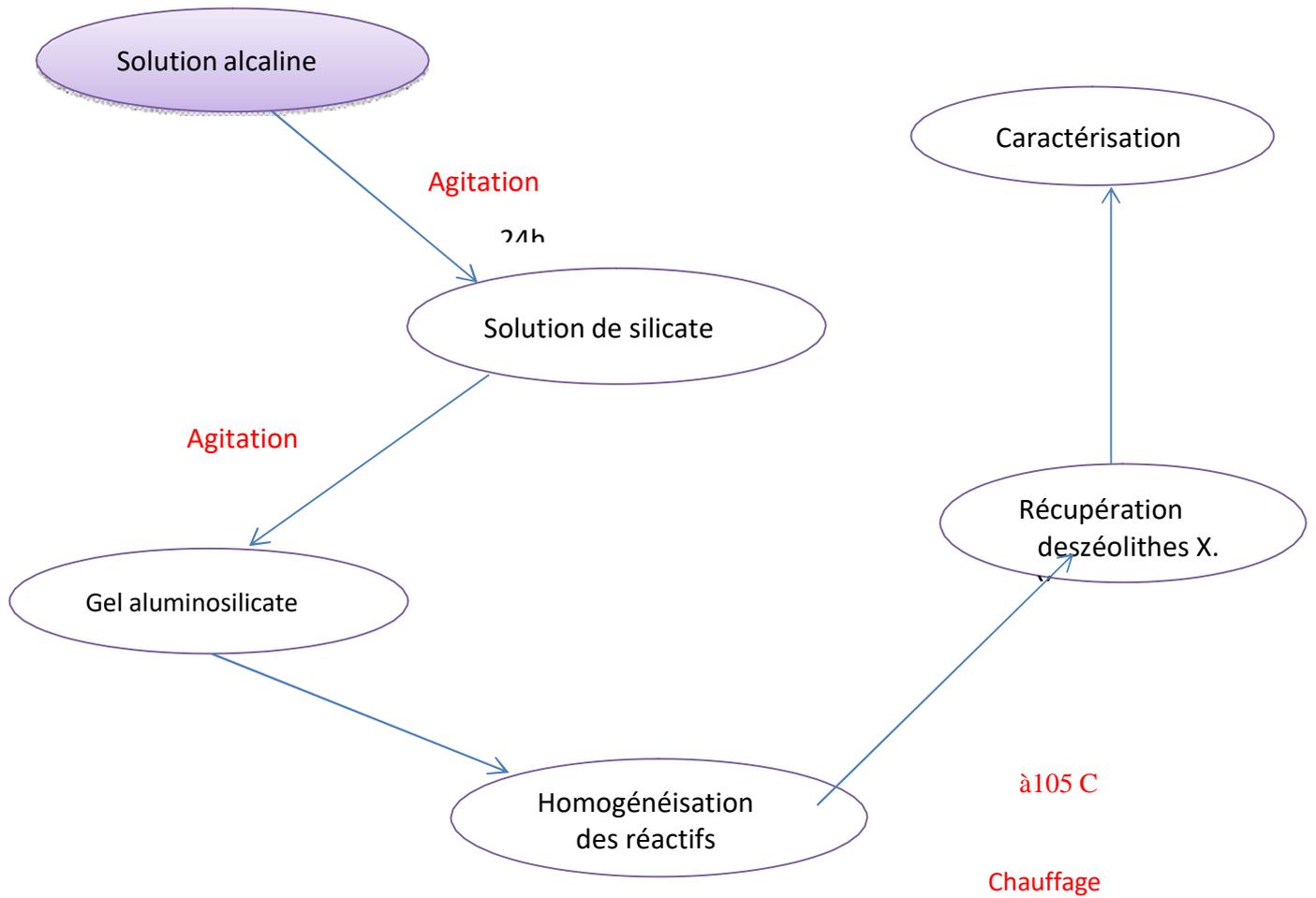


Figure IV.3 : Organigramme de synthèse de la zéolithe de type X et Y

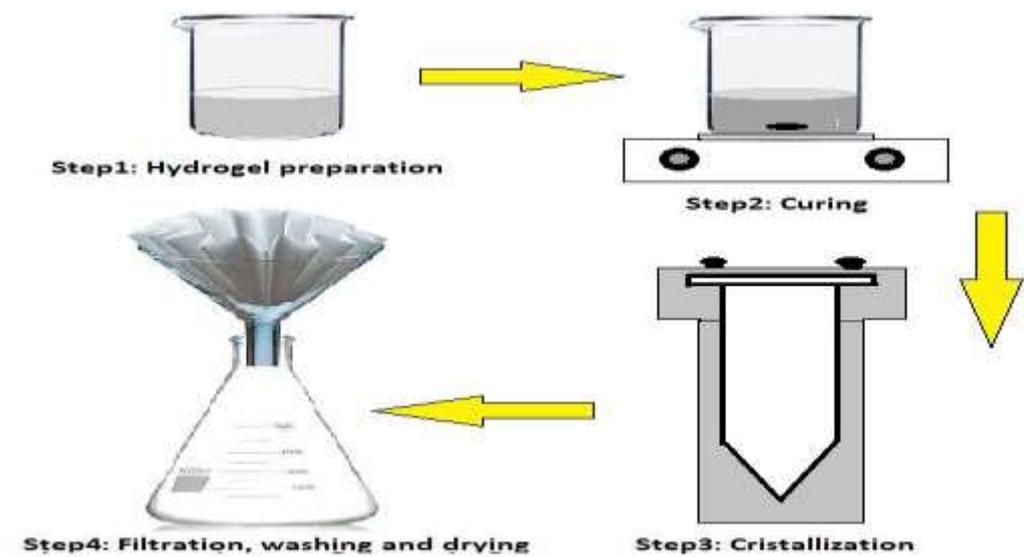


Figure IV.4 : procédure de synthèse

Réactifs employés

Sources de silice : silice fumée et Tétraéthylortosilicate TEOS

Hydroxyde de sodium NaOH 98% : Un agent minéralisateur
L'eau déminéralisée : Un solvant

Source d'aluminium : oxyde d'aluminium

IV-3 Techniques Utilisées Pour La caractérisation

Les techniques d'analyses utilisées dans le présent travail pour la caractérisation des zéolithes synthétisées sont : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge (FTIR), l'analyse chimique par microsonde électronique.

IV- 4 Elimination des métaux lourds dans des solutions pré-préparées

L'objectif recherché sera donc un procédé de traitement physico chimique d'une eau chargé en métaux lourds. Cette étude va nous permettre dans un premier temps de tester l'efficacité de la molécule organique en temps qu'extractant et de déterminer, dans un deuxième temps, les paramètres opératoires optimums relatifs à la réaction d'extraction du métaux lourds , à savoir : le temps d'agitation, le pH de la solution, et la concentration initiale de la solution.

Des échantillons de l'effluent industriel liquide ont été collectés à différents intervalles de temps de l'effluent principal collecteur, situé à la sortie de la zone industrielle de Bounoura. La quantification des polluants se fait selon aux techniques standard de collecte et d'analyse des échantillons d'eau définies par l'American Public Health Association [86] et les normes algériennes. Des paramètres physico-chimiques tels que le pH et la température ont été pris en compte un site utilisant un analyseur multi-paramètres. [87]

IV-5 Matériels utilisés

A./ L'adsorbant (zéolite X et Y)

L'adsorbant utilisée est une zéolite de type X et Y synthétique sous forme de poudre blanche cristallisée, de formule brute $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}/120\text{H}_2\text{O}$ synthétisée par voie hydrothermale.

B/ L'adsorbat (métaux lourds)

Les adsorbats étudiés sont les métaux lourds : zinc, cadmium et cuivre qui ont été obtenus à partir des solutions aqueuses, respectives, des composés : Sulfate de zinc : $\text{Zn}(\text{SO}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$, sulfate de cadmium : $\text{Cd}(\text{SO}_4), 8\text{H}_2\text{O}$ et sulfate de cuivre $\text{Cu}(\text{SO}_4)_3,5\text{H}_2\text{O}$,

C/ Acides et bases

L'acide chlorhydrique HCl (BiochemChemopharma de pureté 35-38%) et la soude NaOH en pastilles (BiochemChemopharma) ont été utilisés pour ajuster le pH des solutions.

IV-6 Procédure expérimentale

IV-6-1 Préparation des solutions mères

Des solutions mères de métaux lourds ont été préparées, de concentration initiale de 1 g/L desquelles les solutions diluées nécessaires pour notre étude ont été préparées. Le tableau VI-2 comprend les quantités pesées de réactif pour l'obtention des solutions mères susmentionnées.

Tableau IV-2 : Quantités de produits utilisés pour la préparation des solutions mères à 1g/L

Réactif	Origine	Quantité g/l	[C] ₀ métal (g/L)
$\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$	Riedel de Haen	3.931	[Cu] ₀ = 1
$\text{Zn}(\text{SO}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$	Riedel de Haen	4.443	[Zn] ₀ = 1
$\text{Cd}(\text{SO}_4), 8\text{H}_2\text{O}$	Merk	6.915	[Cd] ₀ = 1

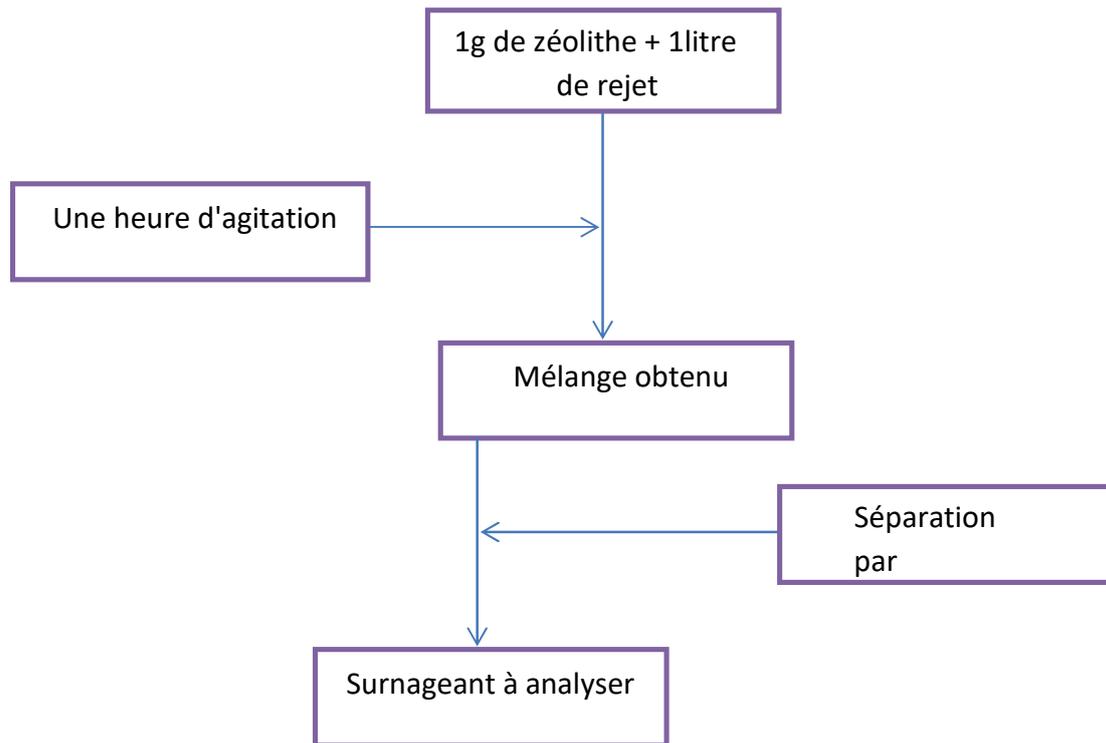


Figure IV.5 : Schéma de protocole de traitement par zéolithe

Afin d'étudier les performances d'élimination des métaux lourds par la zéolithe synthétisée, 500 mL de brut les eaux usées sont agitées pendant une heure dans 0,5 g de zéolithe, à température constante (25 °C). Après agitation, les mélanges ont été filtrés sur papier filtre Whatman puis centrifugés. Le filtrat a été utilisé pour le dosage de la quantité de polluants.

La concentration en ions de métaux lourds avant et après la sorption a été déterminée à l'aide d'un spectrométrie d'absorption atomique (SAA). L'efficacité d'élimination des métaux lourds a été calculée selon la formule ci-dessous [88]:

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

$$O_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$



Figure IV.6 : analyse par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

IV-6-2 Etude de l'effet de paramètres

IV-6-2-1 Effet de la concentration

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale en métal sur l'efficacité d'adsorption de la zéolite à différentes concentrations de métaux lourds, des études d'adsorption sur le zinc, le cadmium et le cuivre ont été réalisées en traitant différentes concentrations initiales du métal à température modérée 25 °C, comme suit : 10 , 25, 50, 100 ; 150 mg/l en métal, Le volume de la solution est de 100 mL agitée dans 0.1 mg de zéolite pendant une période de 2 H. Les solutions ont été ensuite centrifugées dans une centrifugeuse (photo.. en annexes) pour se débarrasser du solide et la partie claire est recueillie dans flacons en verre et acheminée au laboratoire pour analyse. Le dosage de ces derniers a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique après étalonnage des solutions de métaux et le rendement d'élimination de chaque métal a été déterminé.

IV- 6-2-3 Effet du temps

Le temps d'agitation est un paramètre important dans l'adsorption. Pour étudier l'effet de ce paramètre, des essais d'extraction du zinc, cuivre et cadmium, de concentration 100 mg/L dans 100 mL de solution, ont été effectués en changeant le temps d'agitation dans 0.1 g de zéolite pendant 30, 60, 90, 120 et 150 minutes. Les échantillons ont été ensuite centrifugés et les concentrations en métal ont été mesurées et les rendements d'élimination calculés.

IV-6-2-3 Effet du pH

L'étude de l'effet du pH sur l'élimination des métaux lourds est étudiée en effectuant plusieurs expériences d'extraction du Zn, Cu et Cd à différents pH. La valeur de celui-ci est ajustée dans l'intervalle des faibles pH, et mesuré à l'aide d'un pH-mètre, en ajoutant quelques gouttes d'acide HCl (1N) et dans l'intervalle basique en ajoutant des gouttes de NaOH (1N). Des extractions ont été effectuées à 2.7, 4, 7, 9 et 9.6 unités de pH pendant 1H. Les solutions de départ sont à 100 mg/L en métal et de volume 100 mL et la quantité de zéolite est de 0.1 g..

IV-6-2-4 Effet de la Température

Pour l'étude de l'effet de la température sur l'efficacité d'adsorption des métaux lourds, des solutions de Zn, Cd et Cu de concentration égale à 100 mg/l de volume 100 mL ont été préparées et agitées pendant 1H dans 0.1 g de zéolite, et la température a été variée dans chaque opération pour des valeurs de 15, 25, 35 et 45 ° C , en utilisant un bain marie pour garder la températures constante durant la période de contact. A la fin de l'opération, les concentrations finales en métaux sont évaluées et les rendements calculés

IV-6- 3 Etude de la thermodynamique de l'adsorption :

IV-6-3-1 Isothermes d'adsorption

Les modèles de Langmuir, Freundlich, et Temkin ont été appliqués pour les cas d'adsorptions étudiés et les paramètres de chaque modèle ont été déterminés, pour cela, plusieurs expérimentation d'adsorption sont effectuées à différentes concentrations initiales de métaux (Zn, Cu et Cd), allant de 10 à 150 mg/L à température ambiante de 25 C° et à pH entre 6 et 8. La modélisation consiste à étudier les variations de la quantité adsorbée, en termes du rapport X/m en fonction de la concentration à l'équilibre, et d'appliquer les relations relatives à chacun des modèles susmentionnés.

IV-6-3-2 Détermination des grandeurs thermodynamiques

Une série d'extraction de solutions de 100 mg/L dans 0.1 g de zéolite, à différentes températures, a été effectuée pour chaque métal, allant de 15 à 45 °C. Celle-ci a été ajustée à l'aide d'un bain marie. Dans chaque cas, la constante d'adsorption K_d a été mesurée et les grandeurs thermodynamiques, telles que : enthalpie libre (ΔG°), enthalpie (ΔH°) et entropie (ΔS°) ont été évaluées, pour chaque métal, à partir des équations III-12, III-14 et III-15 .

IV-6-4 Etude de la cinétique de l'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'une des caractéristiques importante qui définit l'efficacité de l'adsorption. L'étude cinétique consiste à faire plusieurs extractions des métaux étudiés, à concentrations initiales variables en métal, dans des intervalles de temps variables. Les concentrations mesurées au temps t sont déterminées et les quantités adsorbées Q_t sont évaluées à chaque essai.

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre (formules III-9 et III-11) sont appliqués pour les valeurs trouvées afin de vérifier lequel des modèles est convenable aux cas étudiés.

CHAPITRE 5

Résultats et discussion

V.1-Introduction

Ce chapitre illustre les différents résultats obtenus de l'étude des différents paramètres influents sur le rendement d'élimination des métaux lourds (zinc, cuivre et cadmium) de leurs solution aqueuse par la zéolite Na-Y, synthétisée, identifiée et caractérisée au laboratoire de Mathématique et sciences appliquées (LMSA) de l'université de Ghardaïa. Il s'agit des paramètres concentration initiale du métal, pH de la solution aqueuse, temps de contact et température. L'étude cinétique a été effectuée afin de définir l'ordre cinétique du phénomène d'adsorption et de calculer sa vitesse. Le chapitre est terminé par une étude thermodynamique dont le but est de déterminer les énergies mises en jeu lors de l'adsorption des métaux sur la zéolite et de caractériser le phénomène d'adsorption s'il s'agit d'une réaction chimique ou d'un phénomène purement physique. [88-89]

V.2- La caractérisation

V.2.1 La microscopie électronique balayage (MEB)

Une zéolite faujasite avec un rapport élevé $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sa formule a été synthétisé avec succès. La caractérisation structurale des zéolites est essentielle en raison de leurs propriétés, à savoir, la taille et la configuration des cavités ou des canaux qui composent les pores zéolites.

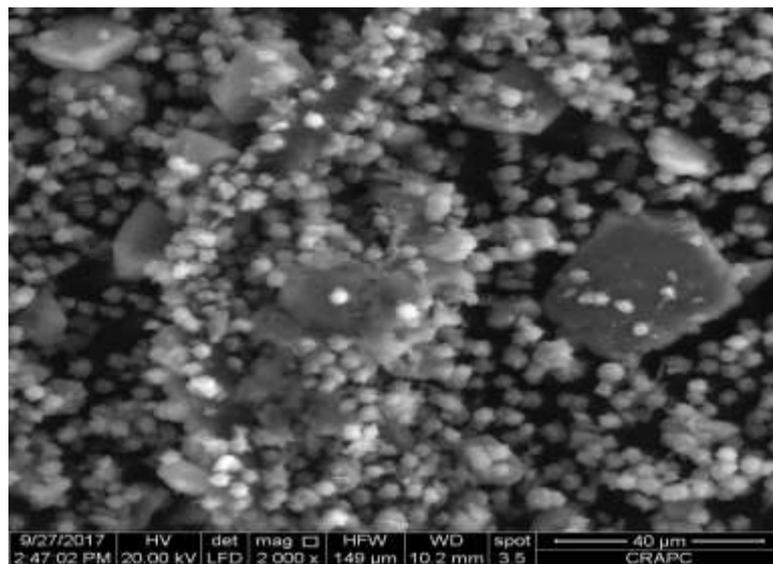


Figure V.1 : l'imagerie MEB de la zéolite NaX

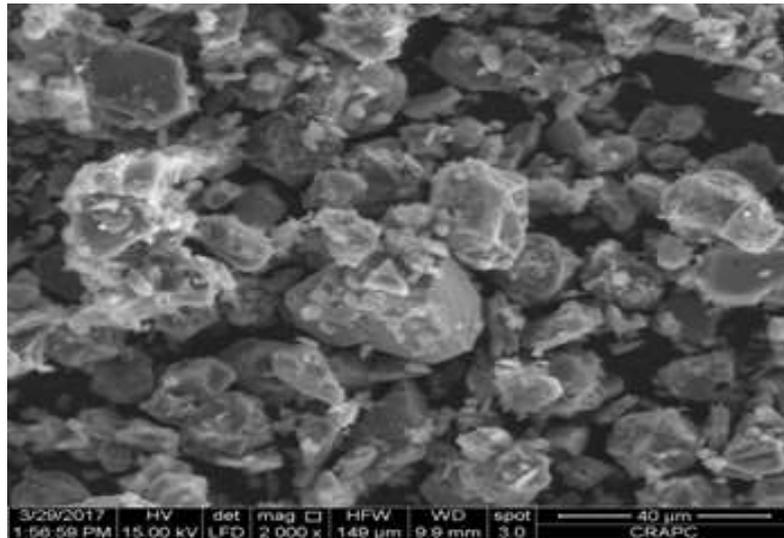


Figure V.2 : l'imagerie MEB de la zéolite NaY

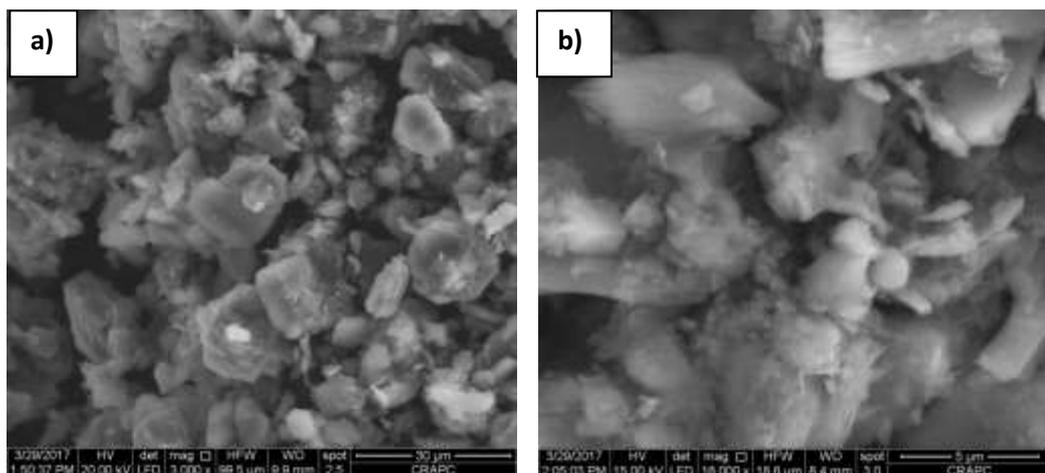


Figure V.3 : l'imagerie MEB de la zéolite (a: image à 3000X magnification, b: image à 16000X magnification)

V.2.2 La diffraction des rayons X (DRX)

Ainsi, la première caractérisation a été effectuée par diffraction de rayons X. Les diffractogrammes des rayons X de la gamme 2 θ de 5° à 100°, dans la figure V.1 et V.2, indiquent clairement la bonne cristallinité des zéolites synthétisées.

Pics intenses situés à 2°, à 21,8°, 28,1° et 33° pour la zéolithe X et 21,4°, 29,8° et 34° pour la zéolithe Y.

Les lignes de diffraction se déplacent vers les grands angles 2θ , ce qui signifie que le matériau est riche en silice. Pour ces zéolites, le rapport Si/Al est d'environ 4,5 et 4,4.

Cette structure est confirmée par les images (Figure V.4 et V.5) qui montrent clairement que les cristaux ont des bords tranchants et de grandes dimensions.

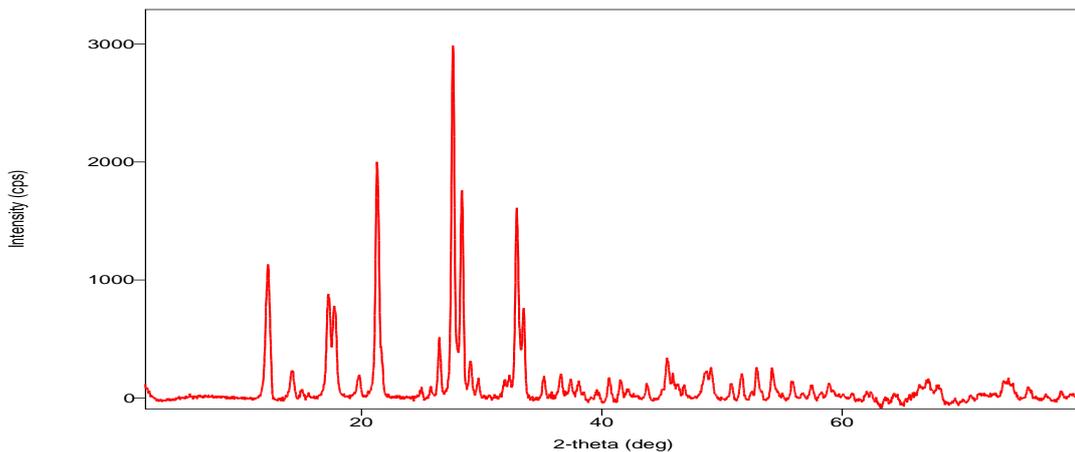


Figure V.4 : le spectre DRX de la zéolite NaX

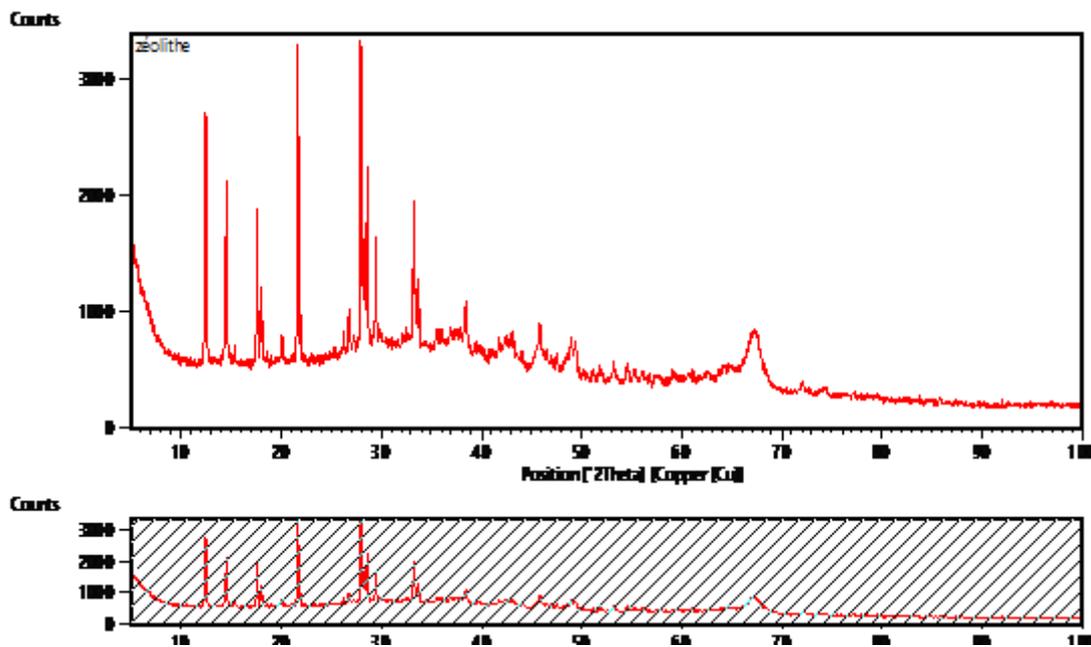
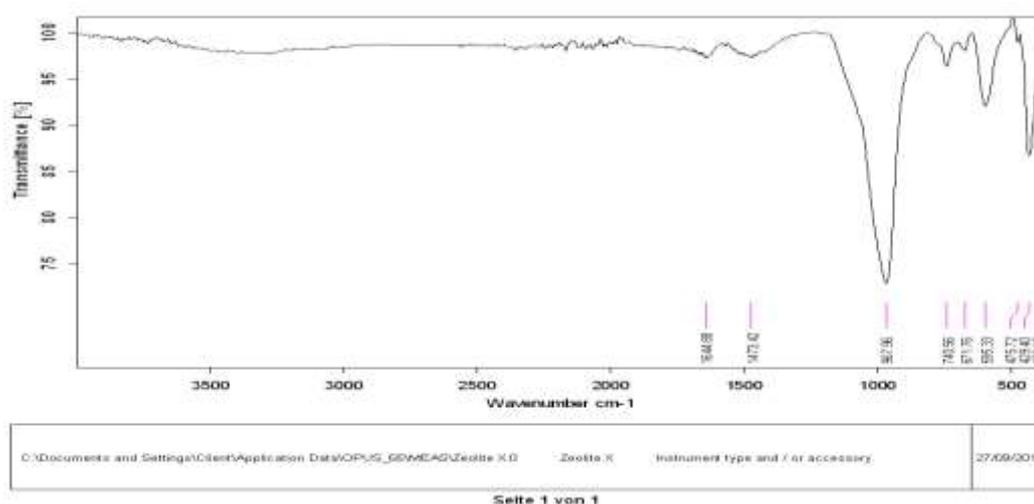


Figure V.5 : le spectre DRX de la zéolite NaY

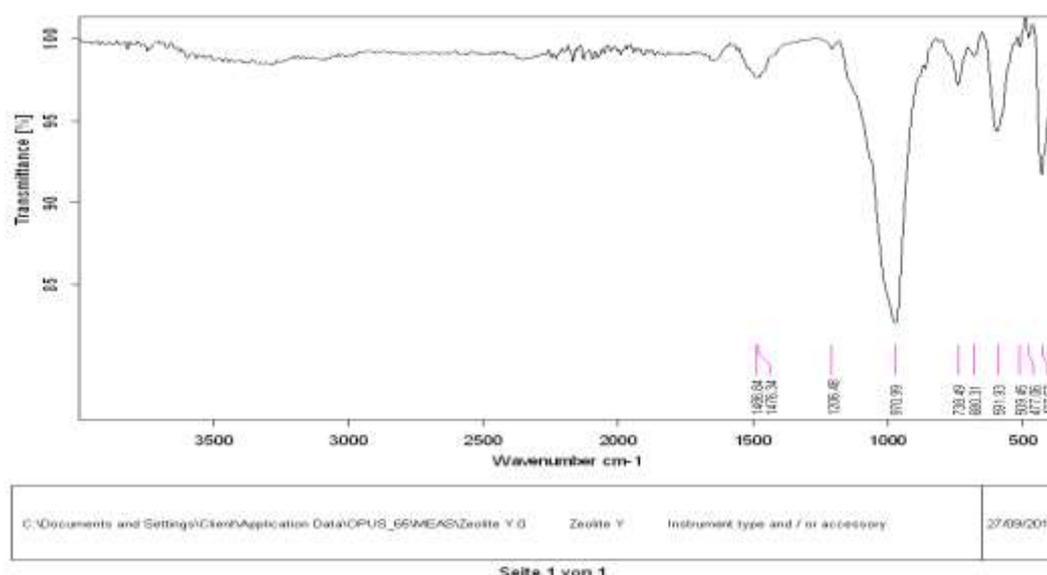
V.2.3 La spectroscopie infrarouge (FTIR)

D'autre part, les spectres FTIR affirment également la structure de la zéolite, caractérisée par la présence de bandes intenses à $479 - 505 \text{ cm}^{-1}$ pour la zéolithe X et $477 - 509 \text{ cm}^{-1}$ pour la zéolithe Y qui caractérisent le site tétrèdre TO4 (T=Al, T=Si). des pics de 740 cm^{-1} , 609 cm^{-1} caractéristique de l'extérieur du double anneau et des bandes à $738-680 \text{ cm}^{-1}$ et $591-427 \text{ cm}^{-1}$ attribué à l'allongement symétrique et aux vibrations de flexion des atomes de TO respectivement.

Les bandes $1466 -1476 \text{ cm}^{-1}$ sont assignées aux vibrations internes du tétraèdre T-O-T et enfin une bande de 1712 cm^{-1} et 1638 cm^{-1} caractérisant la liaison O-H de l'eau.



FigureV.6 : Spectre FTIR de la zéolite NaX



FigureV.7 : Spectre FTIR de la zéolite NaY

V.3 L'étude de l'extraction des métaux lourds

Le tableau ci-dessous résume les résultats du traitement de l'effluent industriel de la zone industrielle de Bounoura par zéolite. Les première et deuxième colonnes contiennent respectivement les valeurs de la C_i initiale et des concentrations finales C_f des métaux lourds avant et après traitement. La troisième colonne montre les taux d'élimination des métaux lourds par la zéolite. La dernière colonne comprend les concentrations tolérables de métaux lourds C_{Max} exigées par les normes algériennes, conformément au décret exécutif 09-209 du 11/06/2009, fixant les conditions d'octroi de l'autorisation de rejet d'eaux usées autres que dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration

Les résultats montrent que les eaux usées brutes du site industriel d'études sont surchargées de métaux, ce qui entraîne de nombreux risques pour l'organisme et l'environnement.

La plupart des concentrations de métaux dépassent les limites tolérées par les normes algériennes pour les rejets des eaux industrielles.

Il met en évidence une concentration très élevée de fer (5,9 mg/l), de nickel (4,26 mg/l) et d'étain (0,5 mg/l). Les concentrations sont tout juste à l'intérieur des limites requises pour le magnésium (228,8 mg/l) et le plomb (0,52 mg/l) et sont tolérables pour les métaux restants. Le mercure et l'arsenic sont pratiquement absents dans l'effluent. Leur contenu a été détecté dans des traces.

Tableau V-1: taux d'élimination des métaux lourds par les zéolithes

Metal	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	Rate %	C_{Max} (mg/L)
Fe ²⁺	4.543	1.157	74.541	1.00
Cu ²⁺	4.377	3.533	19.269	1.00
Zn ²⁺	0.917	0.643	29.818	2.00
Mn ²⁺	11.733	2.767	76.420	-
Ni ²⁺	21.520	13.150	38.894	2.00
Sn ²⁺	0.533	0.130	75.625	0.10
Mg ²⁺	239.067	154.707	35.287	300.00

Pb ²⁺	0.573	0.370	35.465	0.50
Cd ²⁺	0.397	0.054	86.471	0.10
Cr ²⁺	0.782	0.214	72.665	2.00
Hg ²⁺	0.000	0.000	-	0.01
As ³⁺	0.000	0.000	-	0.01

V.3.1 Effet de la concentration

Les résultats montrent que lorsqu'on augmente la concentration initiale des ions de zinc, cadmium et cuivre, d'une solution aqueuse de volume 100 ml, et après agitation de celles-ci avec 0.1 g de zéolite Y pendant 2 heures, à température ambiante de 25 ° C, pH neutre, par changement de la concentration initiale du métal de 10, 25, 50, 100 et 150 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V-7, ci-dessous.

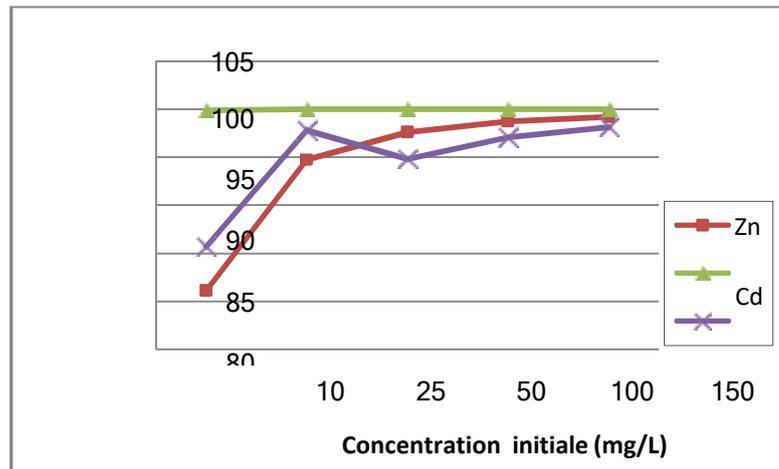


Figure V-8: Effet de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'adsorption de la zéolite (T=25C°. pH 6.8, t=2H)

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption des métaux augmente en fonction de la concentration jusqu'à atteindre un palier de saturation à partir de 100 mg/L pour les trois métaux. Le rendement d'élimination de ces métaux atteint son maximum, au-delà de la concentration mentionnée, il est de 98.7% pour le zinc, 99.99% pour le cadmium et 97.1% pour le cuivre.

V.3.2 Effet du temps

Les résultats de suivi de l'évolution de la capacité de l'élimination des métaux lourds en fonction du temps sont illustrés à la figure V-9 ci-après. On constate qu'au fur et à mesure qu'on augmente le temps de contact de la solution avec la zéolite, le rendement augmente, celui-ci se stabilise et reste constant au-delà de 60 mn, noté temps d'équilibre. A l'issue de ce temps, les métaux sont presque en totalité éliminés. En effet au Temps d'équilibre, les taux d'élimination ont atteint 98.76% en matière de zinc, 99.99 en cadmium et 97.09% en termes de cuivre.

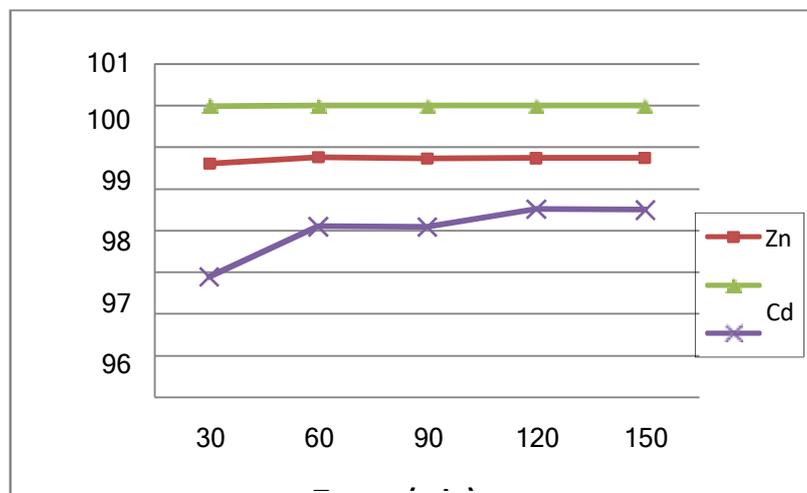


Figure V-9: Effet du temps sur la capacité d'adsorption de la zéolite ($C_0=100$ mg/l. $T=25^\circ\text{C}$. $\text{pH}=6.8$)

Il est possible de voir que l'adsorption du cuivre se produit en deux étapes, la première étape se produit dans un délai de 30 minutes à 60 minutes et la deuxième étape reste une absorption relativement stable et conduit à l'état d'équilibre [64] dans son étude de l'élimination du cadmium par le charbon actif.

Tandis que la cinétique d'absorption du zinc et du cadmium, par la zéolite, est à peu près stabilisée.

Le processus d'adsorption est généralement rapide; l'étape rapide peut indiquer que ce processus d'absorption reprendra principalement à la surface, tandis que l'étape lente indique qu'elle se produit à l'intérieur des pores de la zéolite.

V.3.3 Effet de température

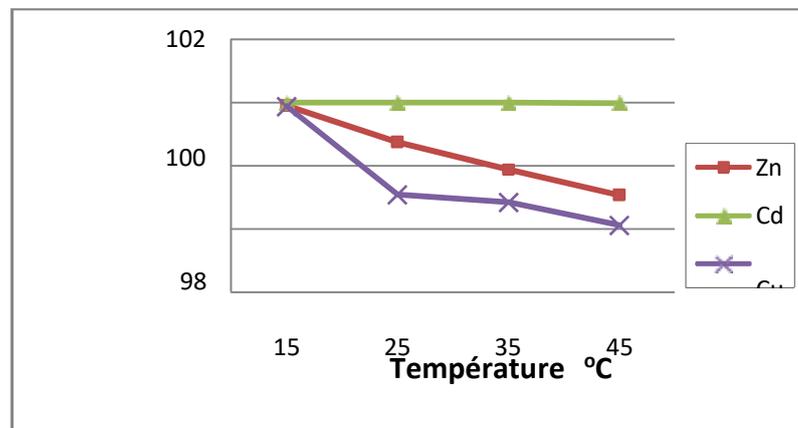


Figure V-10 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption de la zéolite ($C=100$ mg/l. $pH=6.8$. $t= 60$ min)

La figure V-10 montre un effet marqué de la température sur le taux d'adsorption des différents métaux étudiés. En ce qui concerne le cadmium, nous remarquons qu'il n'y a presque aucun changement dans l'absorption vu la très grande capacité d'élimination de ce métal par la zéolite. Pour ce qui est de rétention de zinc et de cuivre, nous observons que l'augmentation de la température entraîne une diminution de la capacité d'adsorption.

V.3.4 Effet du pH

Le pH est aussi un paramètre ayant un effet important sur la capacité d'adsorption des métaux par les faujasites. Le contrôle de l'efficacité d'adsorption des métaux étudiée par la zéolite Y, à différents degrés d'acidité, en faisant varier le pH des gammes de pH acides aux gammes de pH basiques. L'essai a été effectué pour des volumes 100 mL de solutions aqueuses de Zn, Cd et Cu de concentration initiale de 100 mg/L en métal, agitées dans 0.1 g de zéolite Y. Les rendements d'adsorption en fonction du pH sont illustrés dans la figure V-11.

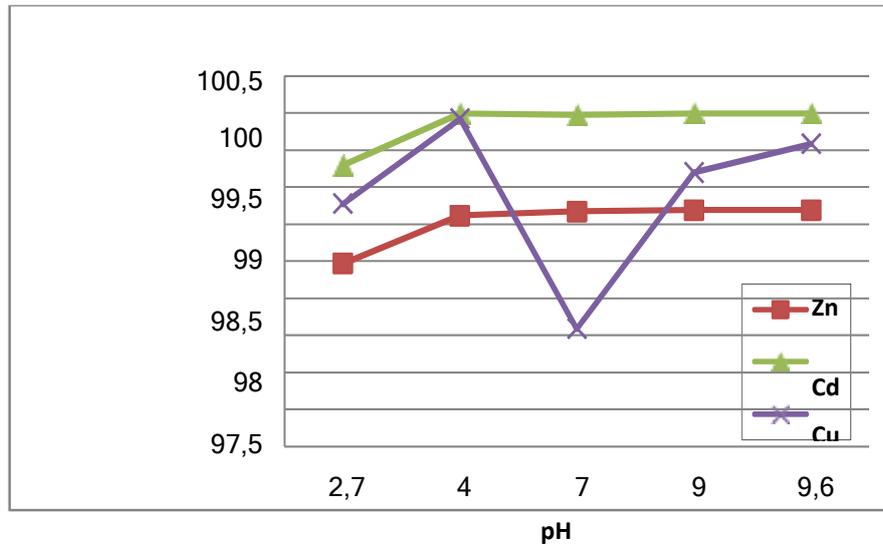


Figure V-11 : Effet du pH sur l'absorption de la zéolite

(C=100 mg/l. T=25C°. t= 60 min)

Pour le zinc et le cadmium, aux pH acides, situés entre 2 à 4 unités de pH, l'adsorption est minimale, au-delà de pH=4, les rendements sont maximum et atteignent des valeurs plus de 98% comme valeurs d'équilibre pour le zinc et le cadmium. Le rendement chute dans le cas du cuivre à la valeur de 97% à pH 7 puis reprend sa croissance à des valeurs proches de 99.5%.

Ces résultats indiquent que l'efficacité de l'absorption est obtenue dans les régions de pH légèrement basiques.

V.4 Etude thermodynamique de l'adsorption

V.4.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de vérifier la nature des isothermes mis en jeu dans le phénomène d'adsorption des métaux étudiés, sur la zéolite, nous avons appliqué les modèles linéaires adoptés par Langmuir, Freundlich et Temkin. Le tableau V-1: récapitule les résultats d'adsorption de Zn, Cd et Cu contenus en solution aqueuse, à température ambiante de 25 C° et à pH entre 6 et 8. L'adsorption est effectuée à différentes concentrations initiales de ces métaux, allant de 10 à 150 mg/L.

Chapitre 5 : Résultats et discussion

La modélisation consiste à étudier les variations de la quantité adsorbée en termes de X/m en fonction de la concentration à l'équilibre C_e .

Tableau V-2: Résultats de l'étude des isothermes d'adsorption

(T :25C°, t : 60 mn, v :400 tr/min)

Métal	m (g)	C0 (mg/L)	Ce (mg/L)	R %	X/m (mg/g)	m/X (g/mg)	1/Ce (L/mg)	Ln(X/m)	Ln(Ce)
Zn	0,1	10	1,89	81,1	8,11	0,1233	0,5291	0,90902	0,27646
		25	1,31	94,76	23,69	0,04221	0,76336	1,37457	0,11727
		20	1,2	97,6	18,8	0,05319	0,83333	1,27416	0,07918
		100	1,24	98,76	98,76	0,01013	0,80645	1,99458	0,09342
		150	1,23	99,18	148,77	0,00672	0,81301	2,17252	0,08991
Cd	0,1	10	0,01	99,9	9,99	0,1001	100	0,99957	-2
		25	0,004	99,984	24,996	0,04001	250	1,39787	-2,3979
		20	0,002	99,996	19,998	0,05001	500	1,30099	-2,699
		100	0,002	99,996	99,998	0,01	500	1,99999	-2,699
		150	0,002	99,9987	149,998	0,00667	500	2,17609	-2,699
Cu	0,1	10	1,43	85,7	8,57	0,11669	0,6993	0,93298	0,15534
		25	0,55	97,8	24,45	0,0409	1,81818	1,38828	-0,2596
		20	2,58	94,84	17,42	0,05741	0,3876	1,24105	0,41162
		100	2,91	97,09	97,09	0,0103	0,34364	1,98717	0,46389
		150	2,77	98,1533	147,23	0,00679	0,36101	2,168	0,44248

1. isotherme de Langmuir

L'application du modèle de l'isotherme de Langmuir consiste à étudier les variations de la quantité adsorbée, en termes de m/x , en fonction de $1/C_e$ pour les trois métaux étudiés et de tirer les paramètres de l'équation caractéristique de ce modèle, pour chaque métal. Les résultats sont présentés dans le tableau V-2 et les figures V-5 (a, b et c) ci-dessous.

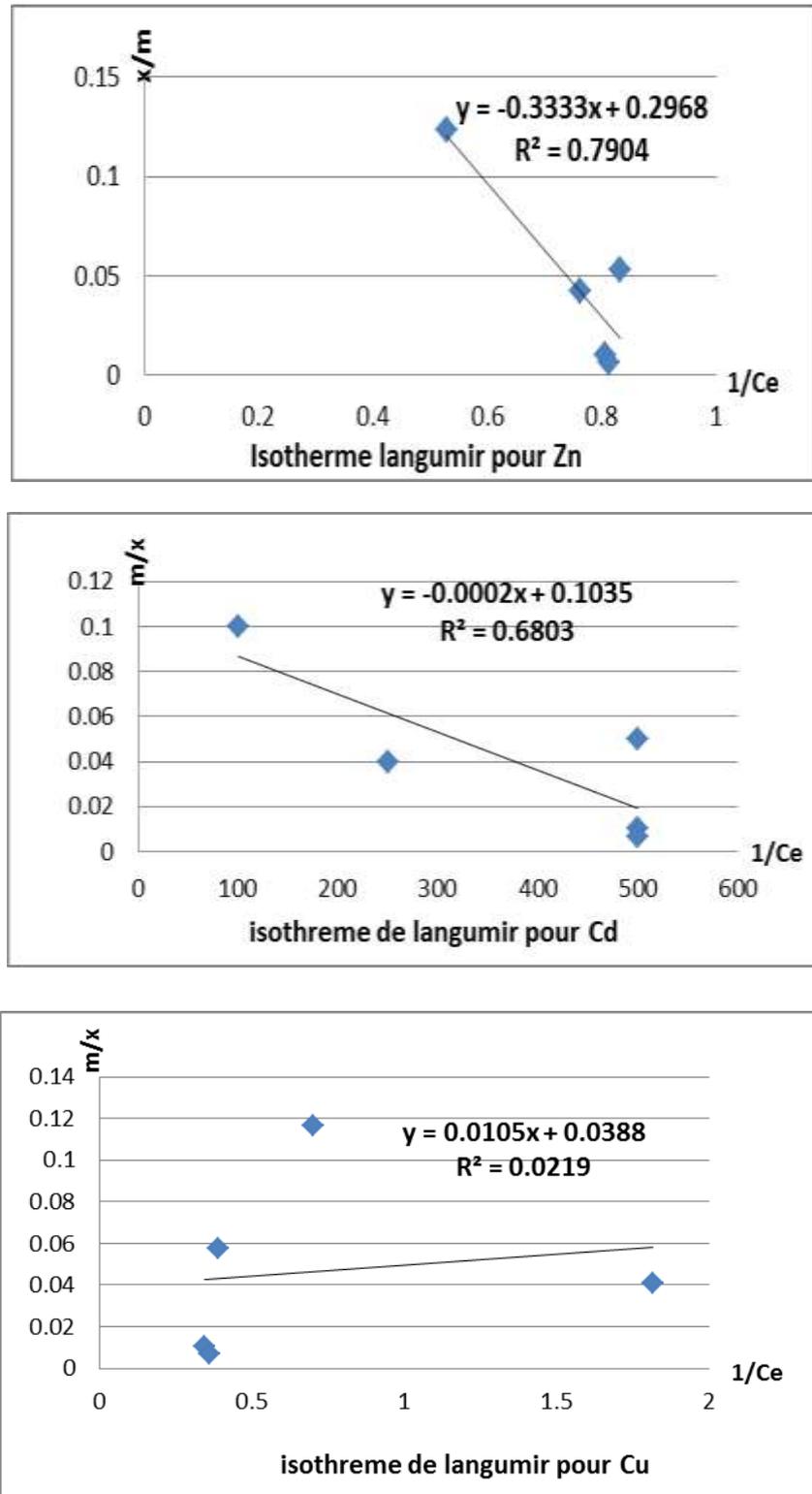
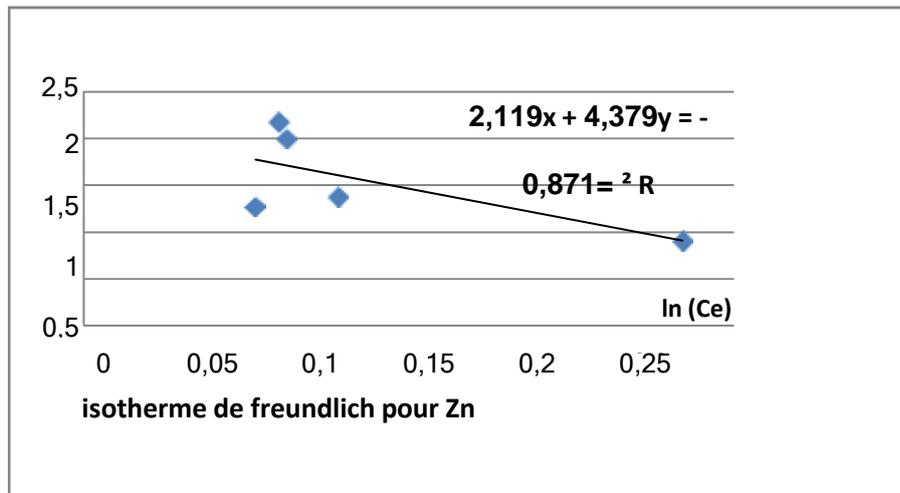


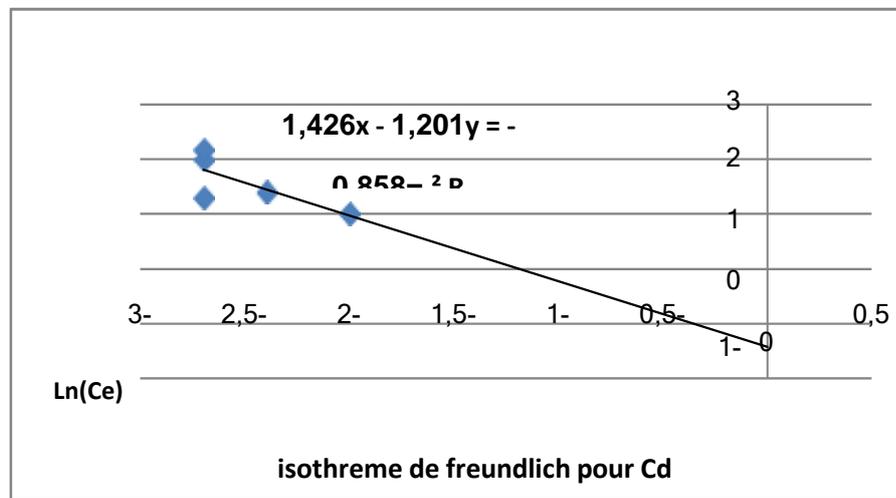
Figure V-12: application du modèle de l'isotherme Pour l'adsorption du Zn , Cd et Cu.

2. Isotherme de Freundlich

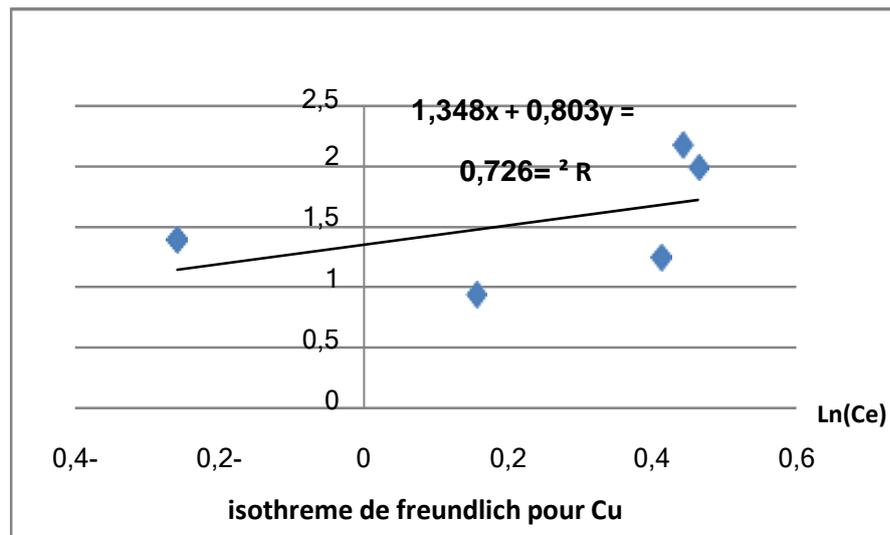
L'application du modèle de Freundlich prévoit la linéarisation du graphe portant les variations de $\ln(x/m)$ en fonction de $\ln(C_e)$. Les résultats des formes linéaires et des constantes du modèles sont portés sur la figure V-13 (a, b et c) et le tableau V-2, ci-après.



(a)



(b)

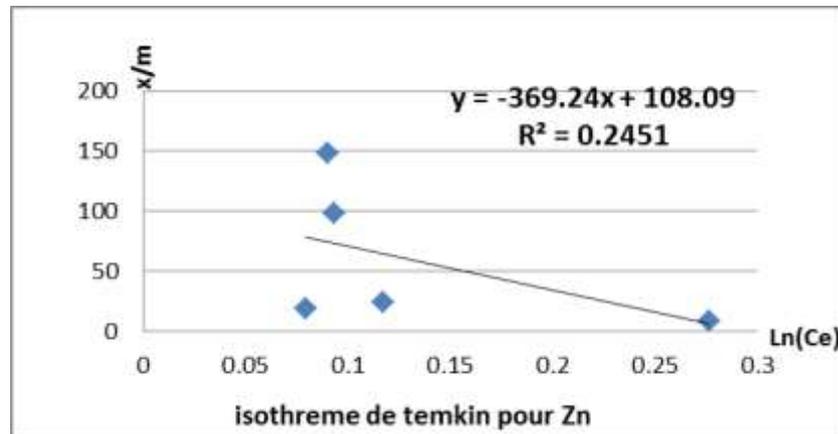


(c)

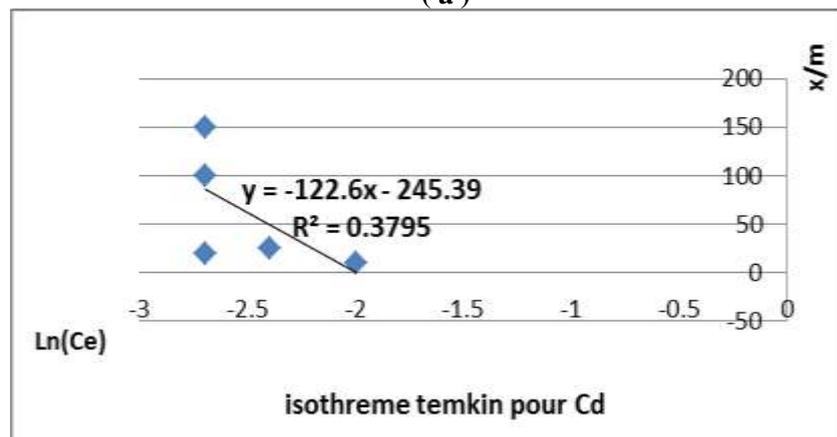
Figure V-13: Linéarisation du modèle de Freundlich appliquée à l'isotherme d'adsorption de Zn , Cd et Cu sur la zéolite.

3. Isotherme de Temkin

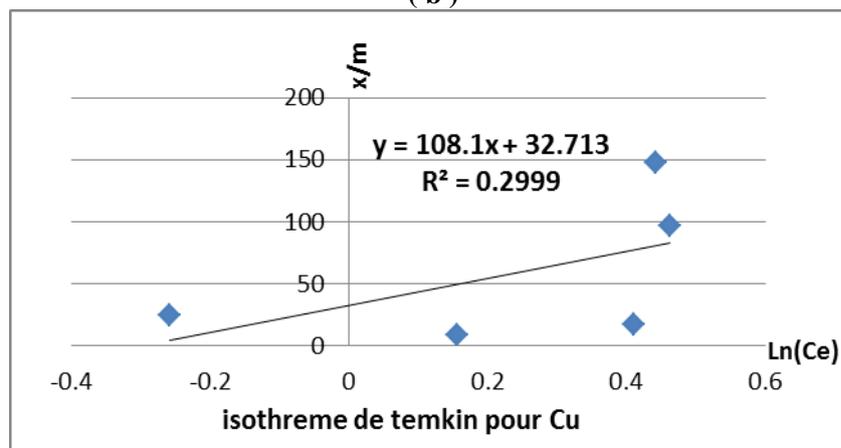
Les résultats de l'application du modèle de Temkin montrent que pour une zéolite, la chaleur d'adsorption et le K_0 diminuent avec la température. Les constantes du modèles sont portés sur la figure V-7 et le tableau V-2, ci-après.



(a)



(b)



(c)

figure V-14: Linéarisation du modèle de Temkin appliquée à l'isotherme d'adsorption de Zn, Cd et Cu sur zéolite.

Tableau V-3: Paramètres équationnels des modèles de Freundlich, de Langmuir et de Temkin pour l'adsorption du Zn , Cd et Cu sur zéolite

Les métaux lourds	paramètres de Langmuir			paramètres de Freundlich			paramètres de Temkin		
	1/ab	1/a	R ²	1/n	Lnk	R ²	B	BlnA	R ²
Zn	0.296	0.333	0.790	2.119	-4.379	0.471	108	-379.2	0.245
Cd	0.103	0	0.680	-1.426	-1.021	0.558	-245.3	-122.6	0.379
Cu	0.038	0.010	0.021	1.348	0.803	0.226	32.71	108.1	0.299

Les données préliminaires pour les valeurs R², comme indiqué dans le tableau précédent, montrent que les modèles de Freundlich, de Langmuir et Temkin semblent indiquer clairement la prévision de l'adsorption de cuivre, de zinc et de cadmium sur la zéolite . Ces modèles prévoient, normalement, une adsorption en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées. Dans le cas de Langmuir, ces sites sont énergétiquement équivalents. Dans le cas de Freundlich il y a coexistence de sites d'énergies différentes, distribués exponentiellement en fonction de la chaleur d'adsorption.

Les résultats montrent clairement que le modèle de Langmuir convient mieux au processus d'adsorption du zinc et du cadmium. En ce qui concerne le cuivre, les coefficients de corrélation sont très faibles, mais c'est le modèle de Temkin qui conviennent mieux aux données d'adsorption de cet élément.

V.4.2 Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption

Dans le but de déterminer la nature du phénomène d'adsorption, s'il s'agit d'une physisorption ou une chimisorption, l'étude des isothermes est complétée par une étude thermodynamique succincte du phénomène d'adsorption, consistant à faire plusieurs agitations de solutions de 100 mg/L dans 0.1 g de zéolite, à différentes températures, allant de 15 à 45 °C. Dans chaque cas, la constante d'adsorption K_d a été mesurée et les grandeurs thermodynamiques, telles que : enthalpie libre (ΔG°), enthalpie (ΔH°) et entropie (ΔS°) ont été évaluées, pour chaque métal, après linéarisation de l'équation modèle suivante :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{V-1}$$

Les résultats de l'étude sont portés sur les figures V-15, V-16 et V-17 et le tableau V-3 ci-dessous.

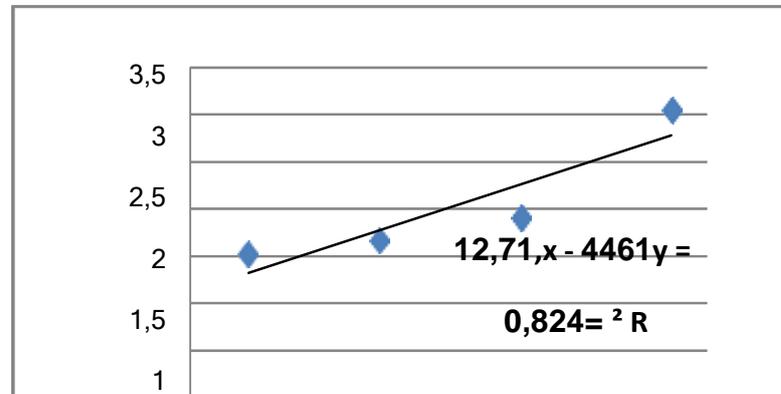


Figure V-15: Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de Zn par zéolite

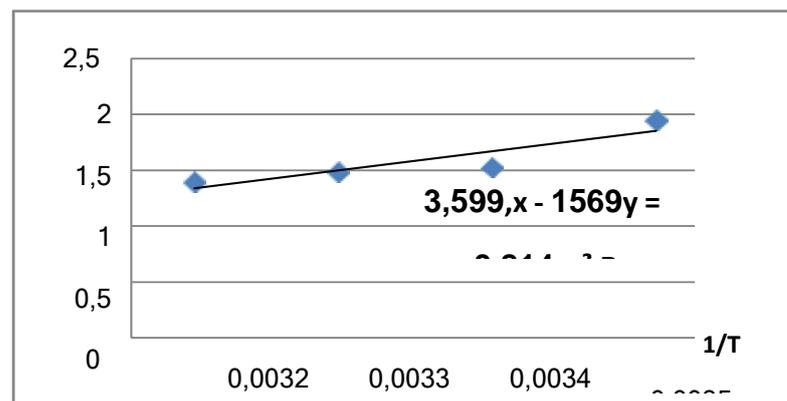


Figure V-16: Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de Cd par zéolite.

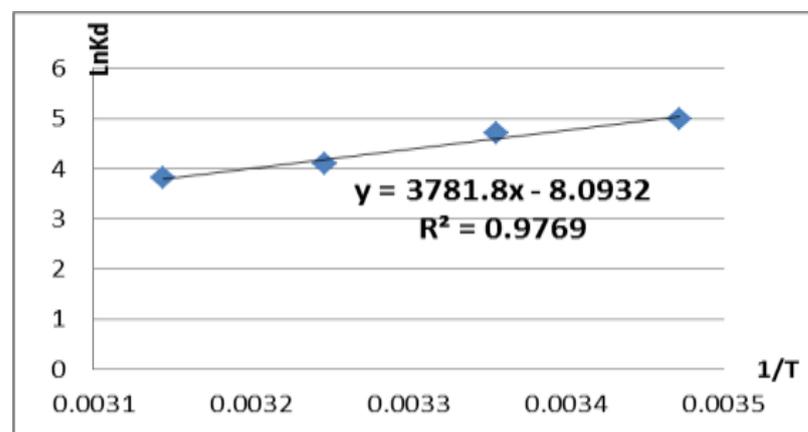


Figure V-17: Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de Cu par zéolite.

Tableau V-4: Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption des métaux lourds Zn, Cd et Cu par zéolite.

Métal	Etude Thermodynamiques		
	ΔH° (KJ/mole)	ΔS° (KJ/mole/K)	R^2
Zn	-37,07091	-0,10562	0.824
Cd	-13,03839	-0,029908	0.814
Cu	-31,42011	-0,029908	0.976

Les valeurs élevées des coefficients de corrélation R^2 , proches de l'unité suggèrent que les modèles linéarisés représentent en bonne partie le phénomène d'adsorption des trois métaux étudiés.

D'autre part, les valeurs négatives de ΔH° (Tableau V-3), confirment que l'adsorption des métaux lourds, sur la zéolite, est un processus exothermique. De même, les faibles valeurs des enthalpies mise en jeu ($\Delta H^\circ < 40$ K Joule/mole), ce qui nous permet de conclure qu'il s'agit d'un phénomène de physisorption pour tous les cas étudiés.

V.5 - Etude de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption consiste à faire plusieurs extractions à concentrations initiales variables en métal, dans des intervalles de temps variables. La concentration mesurée au temps t est déterminée et la quantité adsorbée Q_t est évaluée à chaque essai, les résultats trouvés sont présentés dans les tableaux V-1, V-2 et V-3 ci- dessous.

Chapitre 5 : Résultats et discussion

Tableau V- 5 : Résultats de l'étude cinétique pour le Zinc.

Métal	t (mi)	C0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Ct (mg/L)	Ct-Ce (mg/L)	Qt (mg/g)	Qt-Qe (mg/g)	Ln(Qt-Qe)	t/Qt (mn.L/m)
Zn	30	25	1,31	6,11	4,8	18,89	4,8	0,68124	1,58814
		50	1,2	2,9	1,7	47,1	1,7	0,23045	0,63694
		100	1,24	1,39	0,15	98,61	0,15	-0,82391	0,30423
	90	25	1,31	4,22	2,91	20,78	2,91	0,46389	4,33109
		50	1,2	2,11	0,91	47,89	0,91	-0,04096	1,87931
		100	1,24	1,27	0,03	98,73	0,03	-1,52288	0,91158
	120	25	1,31	4,83	3,52	20,17	3,52	0,54654	5,94943
		50	1,2	2,18	0,98	47,82	0,98	-0,00877	2,50941
		100	1,24	1,26	0,02	98,74	0,02	-1,69897	1,21531
	150	25	1,31	5,18	3,87	19,82	3,87	0,58771	7,56811
		50	1,2	2,42	1,22	47,58	1,22	0,08636	3,15259
		100	1,24	1,25	0,01	98,75	0,01	-2	1,51899

Tableau V-6 : Résultats de l'étude cinétique pour le Cadmium.

Métal	t (min)	C0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Ct (mg/L)	Ct-Ce (mg/L)	Qt (mg/g)	Qt-Qe (mg/g)	Ln(Qt-Qe)	t/Qt (mn.L/mg)
Cd	30	25	0,004	0,04	0,036	24,96	0,036	-1,4437	1,20192
		50	0,002	0,03	0,028	49,97	0,028	-1,55284	0,60036
		100	0,002	0,01	0,008	99,99	0,008	-2,09691	0,30003
	90	25	0,004	0,01	0,006	24,99	0,006	-2,22185	3,60144
		50	0,002	0,006	0,004	49,994	0,004	-2,39794	1,80022
		100	0,002	0,002	1E-04	99,998	1E-04	-4	0,90002
		25	0,004	0,012	0,008	24,988	0,008	-2,09691	4,80231
		50	0,002	0,005	0,003	49,995	0,003	-2,52288	2,40024

Chapitre 5 : Résultats et discussion

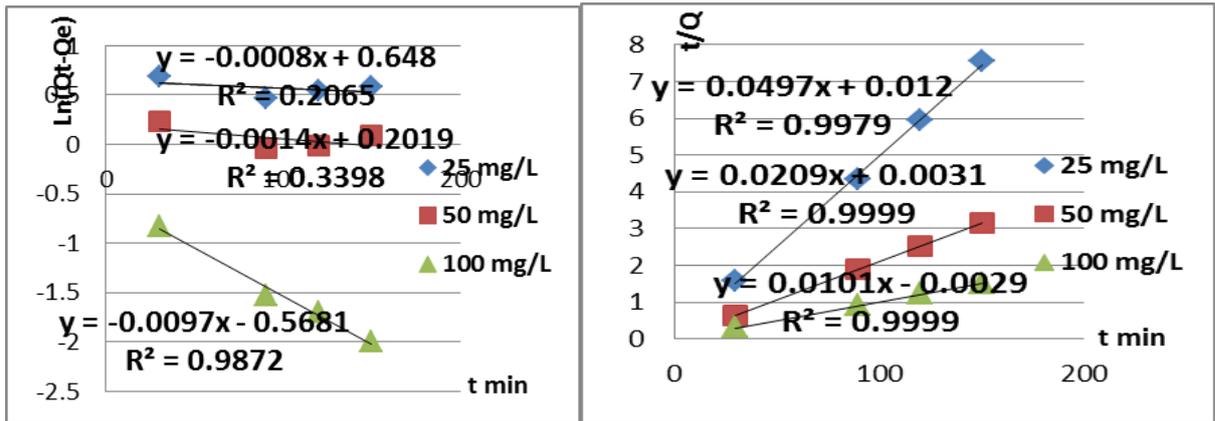
	120	100	0,002	0,002	1E-04	99,998	1E-04	-4	1,20003
	150	25	0,004	0,015	0,011	24,985	0,011	-1,95861	6,0036
		50	0,002	0,003	0,001	49,997	0,001	-3	3,00018
		100	0,002	0,002	1E-04	99,998	1E-04	-4	1,50003

Tableau V-7 : Résultats de l'étude cinétique pour le Cuivre.

Métal	t (min)	C0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Ct (mg/L)	Ct-Ce (mg/L)	Qt (mg/g)	Qt-Qe (mg/g)	Ln(Qt-Qe)	t/Qt (mn.L/mg)
Cu	30	25	0,55	12,1	11,55	12,9	11,55	1,06258	2,32558
		50	2,58	8,35	5,77	41,65	5,77	0,76118	0,72029
		100	2,91	4,11	1,2	95,89	1,2	0,07918	0,31286
	90	25	0,55	10,68	10,13	14,32	10,13	1,00561	6,28492
		50	2,58	4,84	2,26	45,16	2,26	0,35411	1,99291
		100	2,91	2,92	0,01	97,08	0,01	-2	0,92707
	120	25	0,55	4,83	7,78	20,17	7,78	0,89098	5,94943
		50	2,58	2,18	5,11	47,82	5,11	0,70842	2,50941
		100	2,91	1,26	2,49	98,74	2,49	0,3962	1,21531
	150	25	0,55	5,18	9,16	19,82	9,16	0,9619	7,56811
		50	2,58	2,42	4,37	47,58	4,37	0,64048	3,15259
		100	2,91	1,25	2,51	98,75	2,51	0,39967	1,51899

Les modèles cinétiques linéarisés et les constantes de chaque modèle sont déduites à partir de la représentation graphique. Pour le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, il s'agit de porter les variations de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps, et pour le modèle pseudo-second ordre on porte t/Q_t en fonction du temps.

Les résultats sont présentés sur les Figures (V-18, V-19 et V-20) et le Tableau V-4 ci-dessous.



Modèle 1^{er} ordre pour Zn

Modèle 2^{ème} ordre pour Zn

Figure V-18: Détermination des constantes de vitesse du 1^{er} et 2^{ème} ordre pour l'adsorption du Zn par la zéolite Y

Modèle 1^{er} ordre pour Cd

Modèle 2^{ème} ordre pour Cd

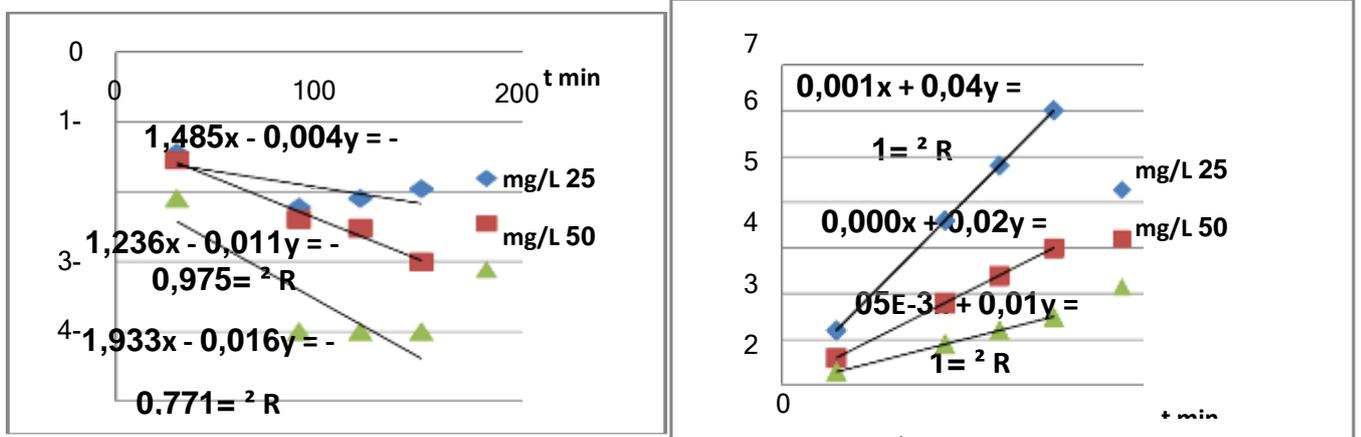
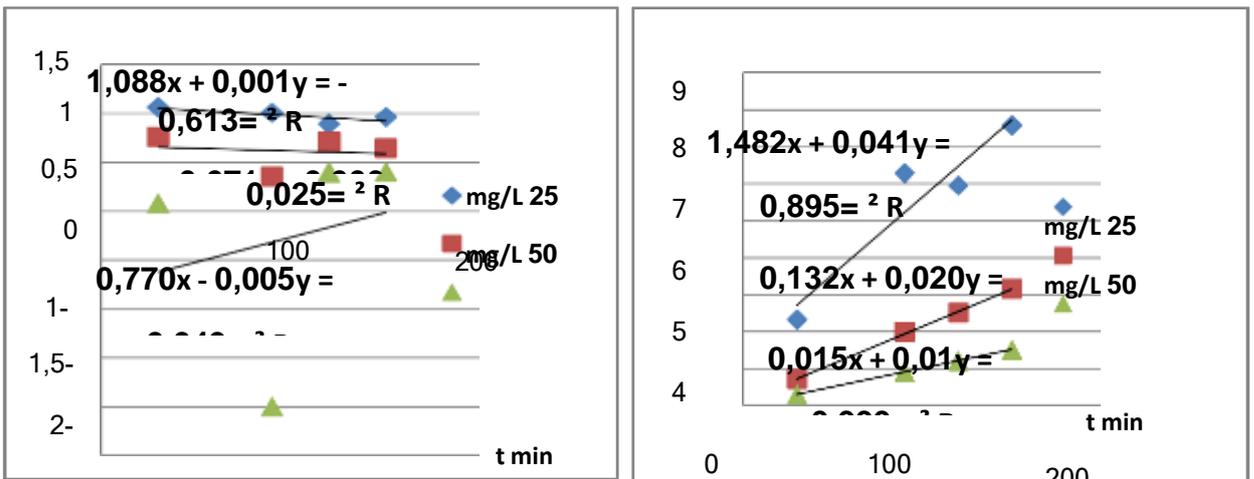


Figure V-19: Détermination des constantes de vitesse du 1^{er} et 2^{ème} ordre pour l'adsorption du Cd par zéolite.



Modèle 1^{er} ordre pour Cu

Modèle 2^{ème} ordre pour Cu

Figure V-13: Détermination des constantes de vitesse du 1^{er} et 2^{ème} ordre pour l'adsorption du Cu par la zéolite Y

Tableau V-8: Paramètres des modèles cinétique de Zn, Cd et Cu

Métal	Temps	1 ^{er} ordre			2 ^{ème} ordre		
		A	B	R ²	A	B	R ²
Zn	25	0	0.648	0.206	0.049	0.012	0.997
	50	-0.001	0.021	0.339	0.020	0.003	0.999
	100	-0.009	-0.568	0.987	0.010	-0.002	0.999
Cd	25	-0.004	-1.485	0.467	0.04	0.001	1
	50	-1.236	-0.011	0.975	0.02	0	1
	100	-0.016	-1.933	0.771	0.01	/	1
Cu	25	-0.001	1.088	0.613	0.041	1.482	0.895
	50	0	0.671	0.025	0.020	0.132	0.998
	100	0.05	-0.770	0.049	0.01	0.015	0.999

Les résultats montrent que le modèle cinétique de pseudo second ordre est le plus représentatif pour l'adsorption des différents métaux lourds sur la zéolite du moment qu'il présente un parfait coefficient de corrélation R² entre 0.8 et 1 pour tous les cas considérés.

***Conclusion
Générale***

Conclusion générale

Dans cette étude, en raison de l'utilisation de la méthode hydrothermale, la zéolite a été synthétisée avec succès. De nombreuses techniques ont été utilisées pour caractériser la zéolite et confirmer sa structure, telles que : Analyse par diffraction de rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et microscopie électronique à balayage.

Afin de tester l'efficacité de la zéolite dans la réduction de la concentration de polluants contenus dans un effluent industriel, des échantillons d'eaux usées ont été prélevés dans un effluent d'une zone industrielle très importante du sud-est de l'Algérie (zone industrielle de Bounoura, wilaya de Ghardaïa).

L'analyse de dix métaux lourds dans l'effluent montre qu'il contient des taux excessifs de métaux lourds, dont les concentrations dépassent les normes algériennes requises.

Nous avons étudié les paramètres influents sur la capacité d'adsorption de quelques métaux lourds : cuivre, zinc et cadmium, contenus en solution aqueuse, sur une zéolite synthétique Na-X et Y.

Il s'agit notamment, de la concentration initiale en métal, du temps de contact, du pH et de la température.

Les résultats montrent que la zéolite présente une très bonne capacité d'élimination qui a atteint presque 99% notamment pour le cadmium et pas moins de 90% pour le zinc et le cuivre. Le temps de contact doit être au moins d'une heure. Un pH acide et un abaissement de la température sont en faveur de l'adsorption.

La modélisation des isothermes d'adsorption montre clairement que le modèle de Langmuir convient mieux au processus d'adsorption du zinc et du cadmium et celui de Temkin en ce qui concerne le cuivre.

L'étude thermodynamique montre que les enthalpies d'adsorption ont des valeurs négatives, ce qui confirme que l'adsorption des métaux lourds, sur la zéolite, est un processus exothermique. De même, les faibles valeurs de ces enthalpies nous permettent de conclure qu'il s'agit d'un phénomène de physisorption pour tous les cas étudiés.

Les résultats de l'étude cinétique montrent que le modèle de pseudo second ordre est le plus représentatif pour l'adsorption et représente mieux l'adsorption des différents métaux lourds étudiés sur la zéolite

Nous recommandons d'élargir cette étude pour d'autres métaux lourds, et de voir l'influence des paramètres étudiés en prenant en considération la compétition de ces métaux.

D'une autre part, d'après notre étude, il est bien évident que la zéolite est un bon adsorbant de polluants que nous recommandons d'utiliser pour le traitement des déchets et des effluents industriels liquides, vu son efficacité d'élimination, la simplicité du processus et ses moindres couts.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **Cronstedt A.F.;** A. Kongl. Svenka Vetenskaps, Akademines Handlingar, Stockholm, 17 (1756) 120
- [2] **Cundy C. S. et Cox P. A.,** The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time, Chemical Reviews, 103 (2003)663-701
- [3] **BENDOUKHA, A ,** Etude de quelque paramètre d'échange Cd et Pb sur les de polluants Cd et Pb sur les mésoporeux avec MC Muniversite de Mostaganem ,2018
- [4] **Weitkamp J.,** "Zeolites and catalysis", Solid State Ionics, 2000, Vol 131, P 175- 188
- [5] **Baerlocher C., Meier, McCusker L.B., Olson D.H.,** "Atlas of Zeolite Framework Types" 6th Edition, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [6] **Martucci A., Sacerdoti M., , Cruciani G., , Dalconi C.,** European Journal of Mineral.,15 (2003) 485.
- [7] **Breck D.W.,** Zéolites Molecular Sieves- Structure chemistry and use, John Wiley. Interscience, New York, (1974).
- [8] **Dyer A.,** "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, Chichester(1988) 149.
- [9] **Xu R., Pang W., Yu J., Huo Q., Chen J.,** "Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials", Wiley- Interscience (2007).
- [10] **Otmane F.** Effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des zéolithes de type Y et LTA , Université d'ORAN . (2011).
- [11] **Meier, W. M,** Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind. London, P. 10, (1968).
- [12] **International Zeolithe Association,** Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org>
-

Références Bibliographiques

- [13] **Chelishchev N. F.** "Natural Zeolites : Occurrence, Properties, Use", International Committee on Natural Zeolites, Ed. Ming, D. W. Mumpton, A. Brockport, New York 525 (1995).
- [14] **Woolery G.L., Kuehl G.H., Timken H.C., A.W.** Chester, and J.C. Vartuli, Zeolites 19:288-296, (1997).
- [15] **Barthomeuf D.**, Materials Chemistry and Physics, 17 (1987) 49.
- [16] Kerr G. T., Journal of Catalysis, Thermal decomposition of ammonium Y zeolite, 15 (1969) 200.
- [17] **Dwyer, J;** Zeolite Microporous Slids, Derouane, E.G. (Ed). (1992) p.303.
- [18] **Nagy J. B., Bodart P., Hannus I., Kiricsi I.**, "Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials", Deca Gen Ltd., Szeged, (1998).
- [19] **Van Bekkum H., Flanigen E.M., Jacobs P.A., Jansen J.C.** (Eds), « Introduction To Zeolite Science and Practice », Elsevier, (2001).
- [20] **Eric W.**, Utilisation de zéolithes dopées avec des métaux en synthèse organique , thèse Université de Strasbourg, (2016).
- [21] **Sherman, J. D.** Ion Exchange Separations with Molecular Sieve Zeolite. Zeolites: Science and Technology. A. E. Rodrigues, F. R. Ribetro, C. Naccache (Eds.), Nato Series E-80 (1984)
- [22] **Cornier J., Popa J. M., Gubelmann M.**, Industrial Applications of zeolites, l'Actualité Chimique, Nov-Déc (1992).
- [23] **Garry Nathaniel B. Baroña, Mijin Choi, Bumsuk Jung** ; High permeate flux of PVA/PSf thin film composite nanofiltration membrane with aluminosilicate single-walled nanotubes; Korea; Journal of Colloid and Interface Science ; Vol. 386, Issue 1: 189- 197,(2012)
- [24] **Zanjanchi M. A., Sohrabnezhad S., Sens.** Actuators, B105 502. (2005).
- [25] **Abrishamkar M., Bagherfard Kahkeshi F.**, Microporous Mesop. Mater., 167- 51. (2013)
-

Références Bibliographiques

- [26] Mitchell S., Ramírez J.P.; Mesoporous zeolites as enzyme carriers: Synthesis, characterization and application in biocatalysis; Switzerland; J. Catalysis Today 168, 28. (2011)
- [27] Fiferi P. G. Pasquali C, Tocco M. G, Domini-Pellerano, I M., Technologie. Alimen. 3, (1999) 4
- [28] Aguiar A., Botelho G., Fonseca A. M., C. I. C. Neves; Antimicrobial activity of faujasite; Stud.
- [29] Barrer, R.M., J. Chem. Soc., 21 (1948) p58.
- [30] Reed T., Breck D., J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 5972.
- [31] Barrer, R. M., Denny, P. J., J. Chem. Soc., (1961) 971.
- [32] Grosse R. W. Flanigen E. M., U. S. Patent 4, 061,724, (1977).
- [33] Brent M., Messina C. A., Patton R.L., Cannan T.R., Flanigen E. M., J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 20.
- [34] Hassanvand A., Asghari M.; Nano-sized AlPO₄-5 Crystals: Synthesis and characterization; Int. J. Nano Dim. 2, 2 (2011) 147-149.
- [35] Patarin J., Paillaud J. L., Kessler H., "Handbook of Porous Solids", Ed. Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J. Wiley-Vch, Weinheim, Vol. IV, 815. (2002)
- [36] Michel G. et Fernando Ramôa R. , les zéolites nanomonde au service
De la catalyse 106-112,.France, (2011)
- [37] Breck D.W., "Zéolites Molecular Sieves- Structure chemistry and use", John Wiley. Interscience, New York, (1974)
- [38] Grosse R. W. Flanigen E. M., U. S. Patent 4, 061,724, (1977).
- [39] Petrovic I., Navrotsky A., Davis M. E. et S. I. Zones, Thermochemical study of the stability of frameworks in high silica zeolites, Chemistry of Materials, 5 (1993) 1805
-

Références Bibliographiques

- [40] **Damour A. A.**, Description de la faujasite, nouvelle espèce minérale, Mines Ser., (1842).
Annales des Mines 1, 395-397
- [41] **Baerlocher C., Meier, McCusker L.B., Olson D.H.**, "Atlas of Zeolite Framework Types", 6th Edition, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [42] **Mortier W. J.**, Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites, Butterworths, London, (1982) 67.
- [43] **Mortier W.J., Pluth J.J., Smith J.V.**, Natural Zeolites, L.B. Sand, F.A. Mumpton, (Eds.), Pergamon, Oxford, (1978) 53.
- [44] **Guisnet M., Rumeau M., Tyburce B.**, Journal Chem. Phys., 83, (4) (1986) 255.
- [45] **Berger C, Glaser R, Rakoczy R.A., Weitkamp J.**, Microporous and Mesoporous Materials 83 : 333–344; (2005)
- [46] **Kocaoba S., Orhan Y. and Akyüz T.**, "Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite", Desalination, 2014: 1-10, (2007).
- [47] **Chaves T. F., Pastore H. O., Cardoso D.**; A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals; Brazil; Microporous and Mesoporous Materials 161 (2012) 67–75.
- [48] **Talu O., Li J., Kumar R., Matthias P. M.**; Gas purification and separation, (1996). Gas Separation & Purification, 10(3), 149-159.
- [49] **Sherman, J. D.** Ion Exchange Separations with Molecular Sieve Zeolite. Zeolites: Science and Technology. A. E. Rodrigues, F. R. Ribetro, C. Naccache (Eds.), Nato Series E-80 (1984).
- [50] **Di Benedetto M.**, methodes spectrometrique d'analyse et de caractérisation; Dossier SAM 1997 LES METAUX LOURDS, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
-

Références Bibliographiques

[51] **Baba Ahmed A.** , Etude de contamination et d'accumulation de quelques métaux lourds dans les céréales, les légumes et des sols agricoles irrigués par des eaux usées de la ville de Hammam Boughrara, Thèse de doctorat ,(2012).

[52] **Jaap Steketee Tauw bv**, Cahiers SKB Métaux lourds Fondation Développement et transfert de connaissances sur le sol ,Février (2010).

[53] **Benadda B.**, Mesure des émissions et le traitement des métaux dans les fumées :

Cas du cadmium, du mercure et du plomb Etat de l'Art. Thèse de doctorat ,LAEPSI INSA de Lyon, (2002)

[54] **INRS** (Institut de Recherche et de Sécurité). métaux et composés minéraux. Tirés à part des Cahiers de notes documentaires –, 1er trimestre 1998, n° 170-FT n° 59, 8p

[55] **Lauwerys .R** , toxicologie industrielle et intoxication professionnelle, 3ème édition Masson Paris ; (1990).

[56] **site de l'Université de Nottingham** : <http://www.periodicvideos.com/>

[57] **MECHERI N.**, Elaboration de nouveaux capteurs à base d'ionophores sélectifs pour la détection des métaux lourds dans l'eau, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA. Thèse de doctorat ,(2019)

[58] **Nahar, K., Chowdhury, M. A. K., Chowdhury, M. A. H., Rahman, A., & Mohiuddin, K. M.** Heavy metals in handloom-dyeing effluents and their biosorption by agricultural byproducts. *Environ Sci Pollut Res Int.*, 25(8), 7954-7967. (2018).

[59] **Bouvet M.**. Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia, (2005).

[60] **Utami, A. R., Sugiarti, S., & Sugita, P.** .Synthesis of NaP1 and Faujasite Zeolite from natural zeolite of Ende-NTT as lead (Pb(II)) adsorbent. *Rasayan J. Chem.*, 12(2), 650- 658. (2019).

[61] **Calvet, R.** Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris, (2003).

Références Bibliographiques

- [62] **Bonneau M. et Souchier B.** Pédologie. Constituants et propriétés du sol. Masson, Paris. 1979
- [63] **Jozja, N.** Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).
- [64] **Nadjiba D,** Application de la zéolite préparée à partir de source naturelle pour l'élimination des polluants. Thèse de doctorat , OUM EL BOUAGHI, (2017).
- [65] **Baize D.** Guide des analyses en pédologie. INRA.(2000).
- [66] **BOULKRAH H.,** étude comparative de l'adsorption des ions plombs sur différents adsorbants, université du 20 août ,1955 SKIKDA. Thèse de doctorat. (2000).
- [67] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem.,57,4, 603-619, (1985).
- [68] **MEKKI DAOUADJI C. ,** Elaboration et caractérisation des zéolithes de types X et LSX et étude de leurs applications dans l'environnement, université d'Oran. Thèse de doctorat. (2014).
- [69] **Brunauer ,** The adsorption of gases and vapours , Oxford University Press. (1944).
- [70] **Degremonts M.,** Technique de l'eau Lavoisier et documentation (1989)
- [71] **Chittour C.E,** Physicochimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, p.415-17.
- [72] **Lama I. ,** Mécanismes de formation et mise en forme de cristaux zéolithiques , Thèse de doctorat , L'UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE, Français. (2010).
- [73] **Nik, A., Nik, M., & Alias, M. Y.** Removal of Cr (III) from aqueous solution using Zeolite Na-Y Prepared from Rice husks ash. The Malaysian Journal of analytical science, 11(1), 76-83. (2007).
- [74] **Barrer R.M.,** Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London, (1982).
- [75] **Omisanya N. O., Folayan C. O., Aku S. Y. and Adefila S. S.,** Synthesis and characterisation of zeolite A for adsorption refrigeration Application, Centre for Automotive
-

Références Bibliographiques

Design and Development ABU, Zaria, Nigeria, Advances in Applied Science Research, , 3 (6):3746-3754, (2012).

[76] Dokter W.H., van Garderen H.F., Beleen T.P.M., van Santen R.A., Bras, Angew V.. Chem. Inter. Ed. Eng. 34, , 73. (1995).

[77] Touchrift B., Etude des mécanismes de perte d'énergie des ions moléculaires légers dans les solides. Thèse de doctorat , Université Mouloud Mammeri/ Tizi Ouzou, (2021)

[78] Benoudj A., Touaibia B., Hubert P., Floods in the Mzab valley (South Algeria): Genesis and prediction, Le Journal de l'Eau de de l'Environnement. 25 : 20-34. (2014).

[79] Google (n,d). [Google Map of Ghardaia, Algeria]. Retrieved July 22, 2019 from <https://goo.gl/maps/7Y5kDNd6F9cSZjs28>

[80] Benoudj A., Touaibia B., Hubert P.,. Les inondations dans la vallée du M'Zab (South Algeria) : genese et prediction . Revue scientifique et technique . 24 : 20 – 32.(2014)

[81] Bahaz H., Hadj Seyd A., Moulai K., Aggoune M. S.. Removal of heavy metals from an industrial effluent by synthesized zeolite : Case of Bounoura industrial zone . Lebanese Science Journal, Vol. 21: 80-94, 2020

[82] Nik A., Nik M., and Alias M. Y., 2007. Removal of Cr(III) from aqueous solution using Zeolite Na-Y Prepared from Rice husks ash, The Malaysian Journal of analytical science, 11(1): 76-83.

[83] Majid M. S., Crystallization Behavior of Synthesized Zeolite-A from Iraqi Kaolin, International Journal of Engineering and Technology (IJET), , Volume 5 No. 12, 617-622. (2015).

[84] Holmberg B.A., Wang H., Norbeck J.M., Yan Y., Control-ling size and yield of zeolite Y nanocrystals using tetramethylam-monium bromide, Microporous and Mesoporous Materials 5913–28- (2003)

[85]Aderemi, B.O., 2004. Preliminary Studies on Synthesis of Zeolites from Local Clay, Nigerian Journal of Scientific Research, 4(2): 7-12.

Références Bibliographiques

[86] **APHA**: American Public Health Association (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edn. APHA, Washington, DC

[87] **Hou D., O'Connor D., Nathanail P., Tian L.,** Malntegrated Y., GIS and multivariate statistical analysis for regional scale assessment of heavy metal soil contamination: a critical review Environ. Pollut., 231: 1188-1200. (2017).

[88] **Shamsan S. Obaid, D. K. Gaikwada, M. I. Sayyed, Khader AL-Rashdi, P. P. Pawar,** Heavy metal ions removal from waste water by the natural zeolites, Materials Today: Proceedings 5 17930–17934. (2018).

[89] **Bahaz H., Hadj Seyd A., Moulai K., Saifi F. Z., Naimi H.,** Study of the Influence of Some Parameters on the Efficiency of Elimination of Zinc by Synthesized Na–Y Faujasite, Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions (2nd Edition) Proceedings of 2nd Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-2), Tunisia, 127-132. (2019).

Annexes

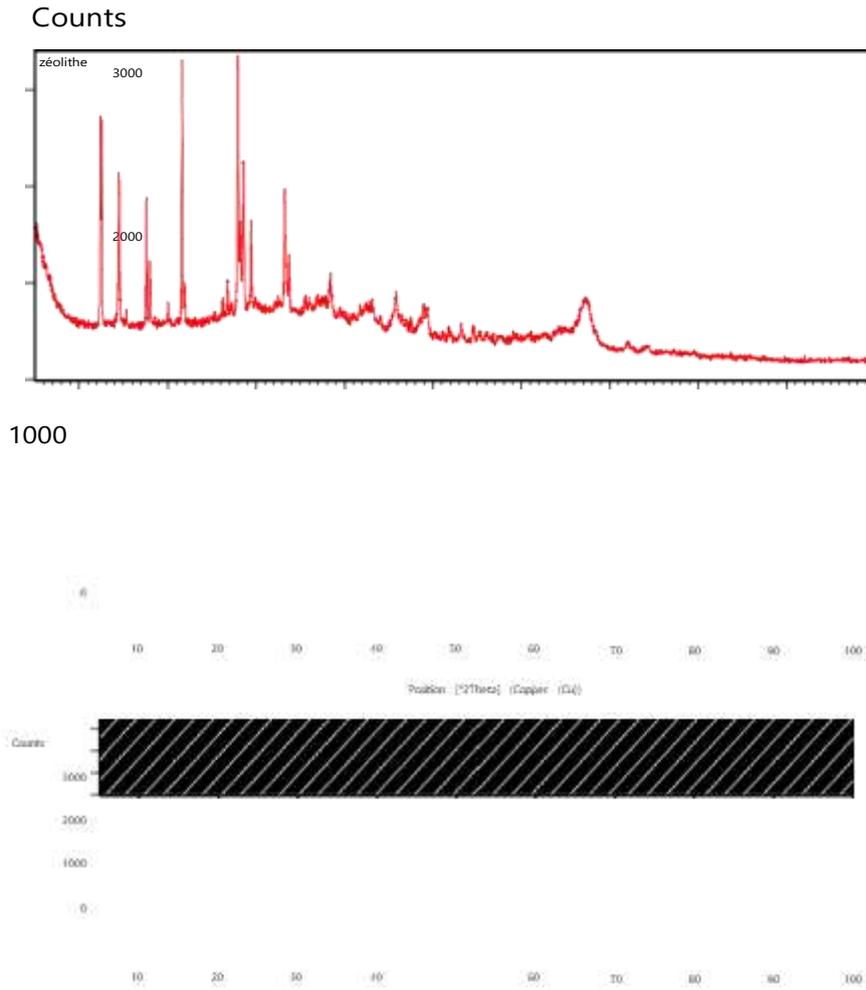


Photo 1: Spectre DRX de la zéolite NaY [28]

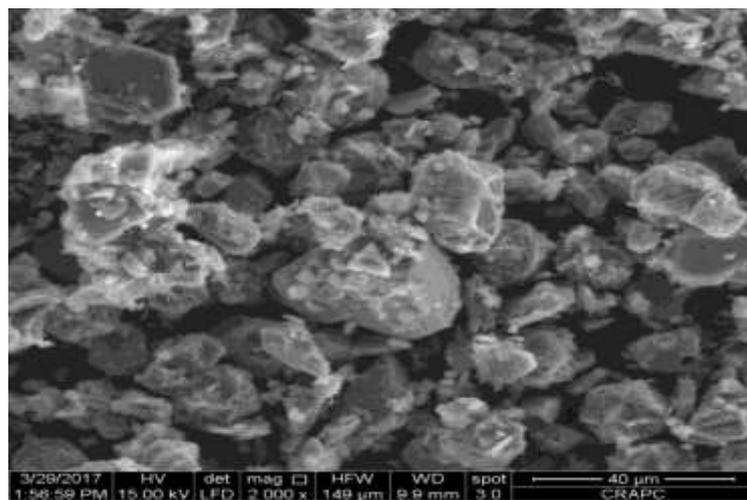


Photo 2: Imagerie MEB de la zéolite NaY [28]

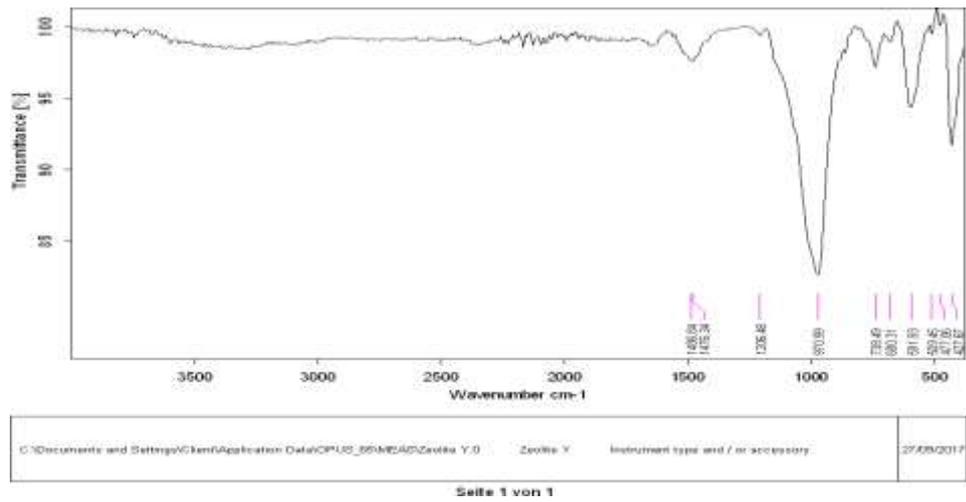


Photo 3: Spectre FTIR de la zéolite NaY

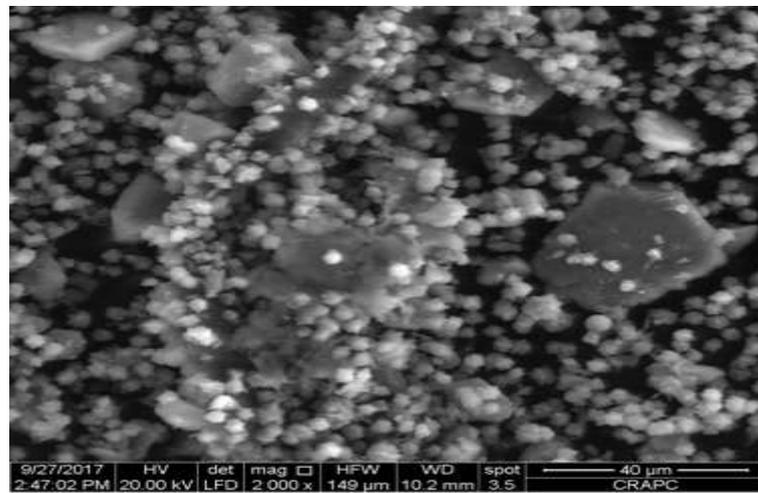


Photo 4 : L'imagerie MEB de la zéolite NaX

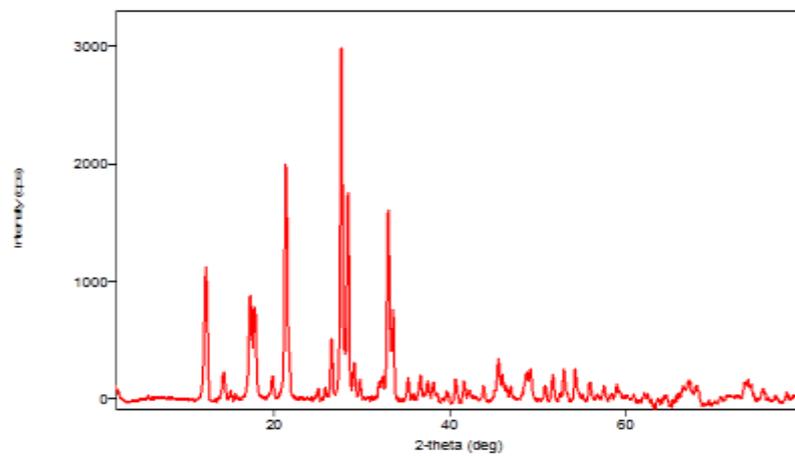


Photo 5: le spectre DRX de la zéolite NaX

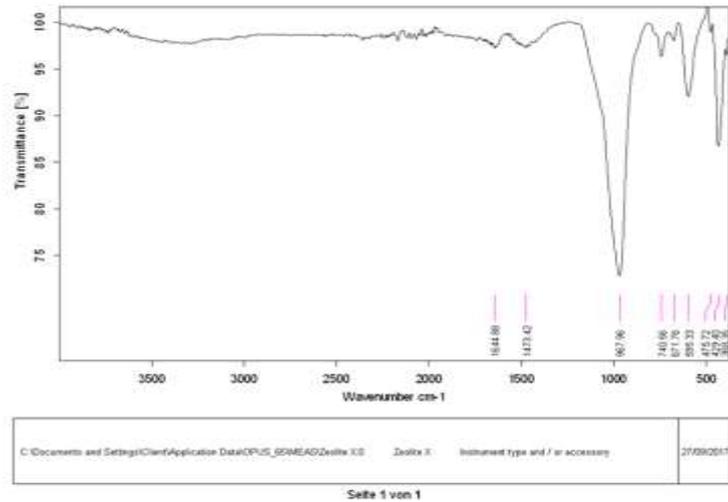


Photo 6: Spectre FTIR de la zéolite NaX



Photo 7: Sulfate de Zinc $Zn(SO_4)_3,7H_2O$



Photo 8: Sulfate de Cadmium $Cd(SO_4), 8H_2O$



Photo 9 : Sulfate de Cuivre $\text{Cu}(\text{SO}_4)_3,5\text{H}_2\text{O}$



Photo 10: L'acide chlorhydrique HCl

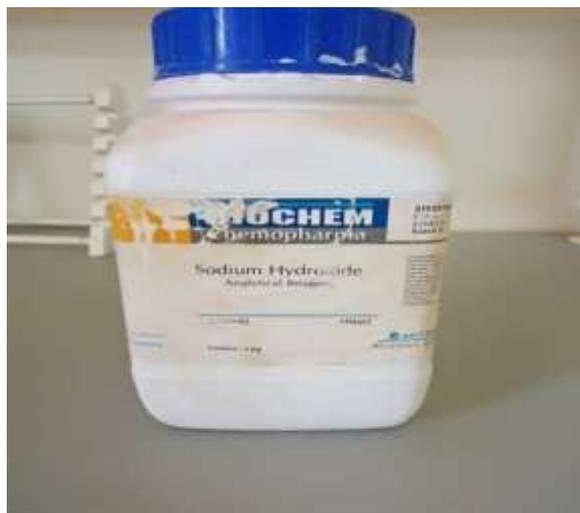


Photo11 : La Soude NaOH

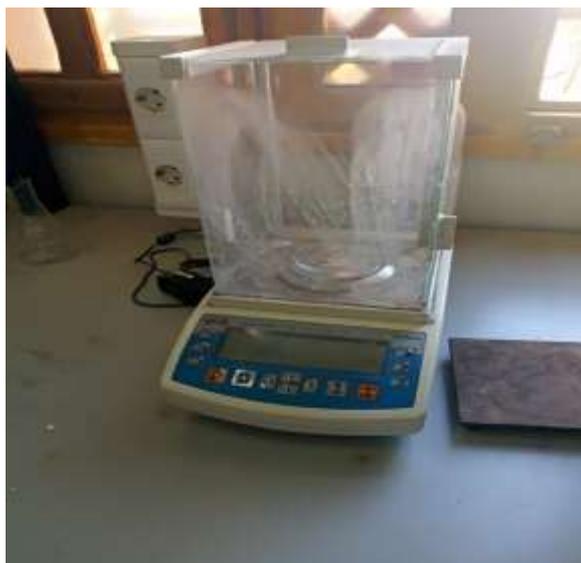


Photo 12: Balance de précision



Photo 13 :bain marie



Photo14 :plaque chauffante munie d'un agitateur



Photo 15: pH-mètre



Photo16: Centrifugeuse



Photo 17: Etalonnage SAA

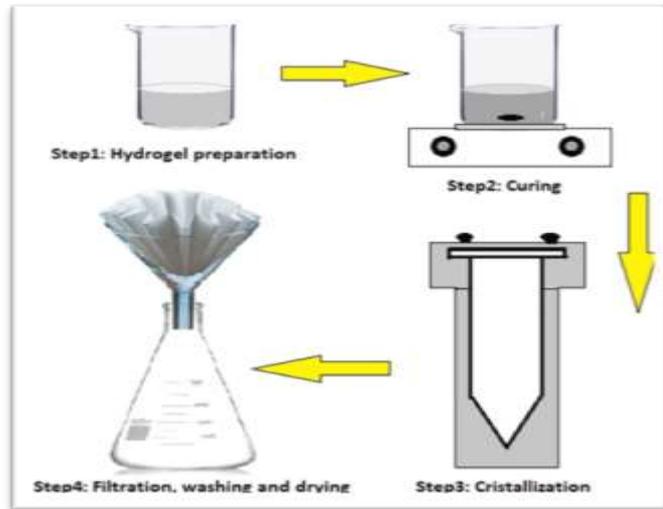


Photo 18 : procédure de synthèse

Résumé:

L'objectif de ce travail consiste à étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption de certains métaux lourds en solution aqueuse sur une zéolite synthétique. Les zéolites sont connues par leur grand pouvoir adsorbant vu leur structure nano-poreuse.

Les résultats montrent que les paramètres les plus influents sur le procédé d'adsorption sont : la durée de contact, pH de la solution aqueuse, concentration initiale en polluants et la température. L'effet de ces paramètres sur le rendement d'adsorption des métaux : zinc, cuivre et cadmium a été étudié.

Le travail comprend aussi une étude thermodynamique et une étude cinétique de l'adsorption de ces métaux par la zéolite.

Mots clé: Adsorption, zéolite, métaux lourds ; rendement

Abstract:

The aim of this work is to study the influence of some physicochemical parameters on the adsorption capacity of certain heavy metals in aqueous solution on a synthetic zeolite. Zeolites are known by their huge capacity of adsorbing due to their nano-porous structure.

The results show that the most influential parameters on the process of adsorption are: contact duration, pH of the aqueous solution, initial concentration of pollutants and temperature. The effect of these parameters on the adsorption efficiency of metals: zinc, copper and cadmium have been studied.

The work also includes a thermodynamic study and a kinetic study of the adsorption of these metals by zeolite.

Keywords : Adsorption, zeolite, heavy metals; yield

المخلص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية على قدرة امتصاص بعض المعادن الثقيلة في محلول مائي على الزيوليت الصناعي حيث تُعرف الزيوليت بقدراتها الهائلة على الامتصاص بسبب تركيبها النانوي المسامي.

وقد أظهرت النتائج أن أكثر العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز هي: مدة التلامس ، درجة الحموضة في المحلول المائي ، التركيز الأولي للملوثات ودرجة الحرارة، كما تمت دراسة تأثير هذه الإعدادات على كفاءة امتصاص المعادن: الزنك والنحاس والكاديوم.

يتضمن هذا العمل أيضاً دراسة ديناميكية حرارية ودراسة حركية لامتصاص هذه المعادن بواسطة الزيوليت.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الزيوليت ، المعادن الثقيلة ؛ المردودية (كفاءة)