



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية
Université de Ghardaïa

N° d'enregistrement
/...../...../...../.....

كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
قسم هندسة الطرائق
Département de Génie des procédés
Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de
Master

Domaine: Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie chimique

Thème

Synthèse des zéolithes A et X et leurs utilisation dans le
traitement des eaux usées

Présenté par :

M^R : ZERGAT REDOUANE

M^R : TIMMAOUI BRAHIM

Devant le jury composé de:

Mr. ADAMOU Youcef	Maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Examineur
Mr. BABA ARBI Ilias	Maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Examineur
Mr. Mohamed Saleh AGGOUN	Maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Encadreur

Année universitaire 2021/2022



DEDICACE

*Nous dédions ce modeste travail à nos grandes familles
Pour leurs soutiens et leur encouragement*

*En passant par Mon père et Mère et Mes frères et sœurs
jusqu'à mes amis*

Durant tout au long de notre carrière d'étude

Et nos collègues de master génie chimique de

*L'université Ghardaïa tous ce qui
connaissent*

Z. Redouane





DEDICACE

*Nous dédions ce modeste travail à nos grandes familles
Pour leurs soutiens et leur encouragement*

*En passant par Mon père et Mère et Mes frères et sœurs
jusqu'à mes amis*

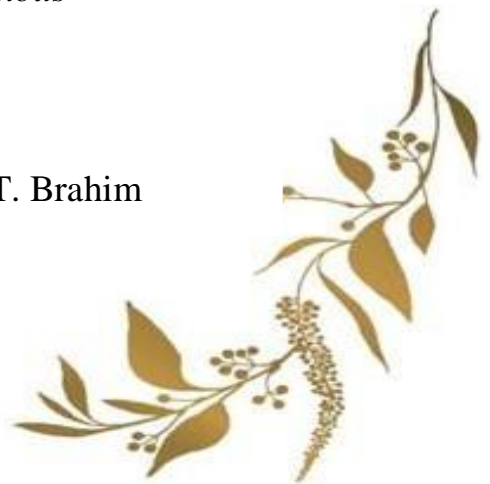
Durant tout au long de notre carrière d'étude

Et nos collègues de master génie chimique de

*L'université Ghardaïa tous ce qui nous
connaissent*



T. Brahim



REMERCIEMENT

Avant tout, nous remercions Dieu de nous avoir donnée la force et le courage pour accomplir ce travail.

*A travers ce modeste travail, nous tenons à remercier vivement notre encadreur : **Mr. Aggoun Mohamed Saleh**, pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et aisances qu'il nous a apportées durant notre étude.*

Nous remerciments les plus vifs s'adressent à tous les enseignants du département Génie Procédé

Nous remercions nos chères parents mères et pères, qu'ils sont encouragés et soutenu durant tous les moments pour être fait ce mémoire.

Nous exprimons également notre gratitude à tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre formation professionnelle.

Sans oublier bien sûr de remercier profondément à tous personnels qui nous ont tant aidées par leurs conseils et encouragements dans l'élaboration de cette présente étude.

Sommaire

Résumé

Liste des Figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

Chapitre I : Notions générales sur les zéolithes

I.1-Introduction	02
I.2 - Historique	02
I.3-Définition.....	04
I.4-Structure cristalline de zéolithe	05
I.5-Code structural zéolithiques.....	07
I.6-Principes et mécanismes de formation des zéolithes.....	08
I.6.1-Germination ou nucléation.....	09
I.6.2 -La croissance cristalline.....	09
I.6.3- Facteurs influençant la synthèse des zéolithes.....	10
I.6.4- La composition du milieu de synthèse.....	10
I.6.5- la température et la durée de synthèse.....	11
I.6.6-Influence du rapport Si/Al.....	12
I.6.7-Rôle de l'agent structurant.....	13
I.6.8- Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes.....	14
I.6.9- Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolithes.....	14
I.6.10- Le mûrissement du gel.....	14
I.7-Classification de zéolithe.....	15
I.7.1-Zéolithes à petits pores.....	15

I.7.2 -Zéolithes à moyens pores.....	15
I.7.3 -Zéolithes à larges pores.....	15
I.7.4-Zéolithes à extra larges pores.....	15
I.8-ZéolitheA	17
I.8.1-Description et structure	18
I.9-Zéolithe X.....	19
I.9.1-Description et structure	20
I.10-Composition chimique.....	22
I.11 - Caractéristiques des zéolithes de type A, X et Y.....	23
I.12 - Propriétés physico-chimique des zéolithes.....	24
I.13- Les applications industrielles des zéolithes.....	25
I.13.1- Adsorption.....	26
I.13.2-Séparation.....	26
I.13.3- Catalyse.....	27
I.13.4- Échange ionique.....	27
I.14- Nouvelles applications.....	29
I.14.1 - Les zéolithes pour des applications photovoltaïques.....	29
I.14.2 - Les zéolithes pour des applications antibactériennes.....	29
I.14.3- Autres applications industrielles des zéolithes.....	29
Conclusion.....	30

Chapitre II : Procédés traitement des eaux usées

II.1- introduction.....	31
II.2- EPURATION DES EAUX USEES	32
II.2.1-Prétraitement:	32
II.2.2-Dégrillage/dessablage	32
II.2.3-Traitement primaire	33
II.2.4-Traitement secondaire.....	34

II.2.5- Traitement tertiaire.....	34
II.2.6- Traitement des boues	36
II.3- Evacuation des eaux traitée.....	36
II.4- Les principales opérations unitaires de traitement des eaux	37
II.5- Généralités sur les métaux lourds.....	38
II.5.1- Définition	38
II.5.2 Utilisations des métaux lourds	39
II.5.2.1- Le chrome	39
II.5.2.2 Le mercure.....	39
II.5.2.3 Le plomb	40
II.5.2.4 Le zinc	40
II.6- Origines des métaux lourds.....	41
II.6.1- Origine géochimique.....	41
II.6.2- Origine industrielle	42
II.6.3- Origine atmosphérique.....	42
II.6.3.1- L'industrie.....	43
II.6.3.2- Les transports	43
II.6.4- Origine domestique.....	44
II.6.5- Origine Agricole.....	45
II.7- Toxicité des métaux lourds	46
II.7.1- Sur l'organisme humain	46
II.7.2- sur la faune et la flore du sol.....	48
II.7.3- Sur les animaux marins.....	48
II.8- Norme et réglementation.....	49
II.9- Les procédés de récupérations des métaux	50
II.9.1 Précipitation chimique.....	50

II.9.2 Cémentation	50
II.9.3 Extraction par membrane	51
II.9.4 zéolithes naturelles	51
II.9.5 Adsorption.....	51
II.9.6 Electrolyse.....	51
Conclusion	52

Chapitre III : Matériels et méthodes

III-1 Introduction	53
III-2 Echantillonnage	53
III.3- METHODES DE SYNTHESE.....	53
III.3.1-Réactifs utilise pendant la synthèse	55
III.3.2-Préparation du gel et synthèse hydrothermale de la zéolithe de type A et X	55
III.3.2.1-Protocole de synthèse de la zéolithe de type A	55
III.3.2.2-Protocole de synthèse de la zéolithe de type X	57
III.3.3-Mode opératoire.....	58
III.3.3.1-Matériels et produits :	58
III.3.3.2-Préparation gel aluminosilicate:	59
III.3.3.3- Cristallisation:.....	60
III.3.3.4-Filtration:	61
III.3.3.5-Séchage:.....	61
III.3.4-Techniques de caractérisation des zéolithes de type A et X.....	61
III.3.4.1-La diffraction des rayons X (DRX):.....	62
III.3.4.2-La spectroscopie infrarouge (FTIR) :	65
III.3.4.3-Analyse Spectroscopie d'absorption atomique.....	68
III.4- Protocole de traitement.....	71

III.5-Protocoles d'analyses physicochimiques utilisées :	71
III.5.1- Détermination de Conductivité électrique (CE).....	71
III.5.2- détermination des métaux lourds.....	72
III.5.2.1-Préparation de solution du plomb, cuivre et cadmium	72
III.5.3-Mode de prétraitement d'échantillons (méthode de dosage des métaux lourds).....	72
III.5.3.1- Matériels et produit.....	72
III.5.3.2- Mode opératoire d'échantillons	72
III.5.3.3-Principe de l'analyse :.....	73
III.5.3.4-Lecture des résultats	73
Conclusion	73

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1- introduction.....	74
IV.2- IV.2-Résultats des analyses de rejet.....	74
IV.3- Résultats de traitement de rejet par zéolithes A et X.....	75
IV.4- élimination des minéraux.....	75
IV.4.1-Variation de PH.....	75
IV.4.2- variation de la conductivité	76
IV.4.3- élimination du plomb Pb^{2+}	77
IV.4.4- élimination du cadmium Cd^{2+}	78
IV.4.5- élimination du cuivre Cu^{+2}	79
IV.5- Interprétation des résultats.....	80
Conclusion.....	81
Conclusion générale.....	82

Référence bibliographique

Annexes

الملخص

الهدف من هذا العمل هو صناعة الزيوليت من نوع A و X و تطبيقاته على البيئة (معالجة مياه الصرف الصحي) .
قمنا بتصنيع الزيوليت من نوع A و X عن طريق التبلور الحراري المائي , حيث تم قيام هذا العمل في مخبر جامعة غرداية
تناولنا دراسات مختلفة عن كفاءة زيوليت ومدى اهميته في العديد من المجالات تطبيقاته الصناعية، تم اجراء تجارب
مخبرية لفحص فعالية الزيوليت لزالة المعادن الثقيلة من المياه الملوثة، حسب النتائج التحاليل الفيزيوكيميائية بعد العلاج بالزيوليت
توصلنا ان مردود الامتزاز للزيوليت A أفضل من زيوليت X لمعظم التحليلات الملوثة.

الكلمات المفتاحية: الزيوليت - المياه الصرف الصحي - المعادن الثقيلة - الامتزاز - التحاليل الفيزيوكيميائية

Résumé

L'objectif de ce travail est de fabriquer des zéolithes de type A et X, et ces applications sur l'environnement (traiter des eaux usées). On fait fabriquer la zéolithe de type A et X par cristallisation hydrothermale, et cela se fait dans le laboratoire de l'université Ghardaïa. On discute différente étude sur l'efficacité de zéolithe et son importance sur différentes applications industrielles, des expériences au laboratoire ont été menées pour examiner l'efficacité de la zéolithe pour éliminer les métaux lourds de l'eau polluée, d'après les résultats des analyses physico-chimiques, et après traitement avec la zéolithe, nous avons constaté que le rendement d'adsorption de la zéolithe A est mieux que la zéolithe X pour la majorité des analyses des polluants.

Mots clés : zéolithe – eaux usées – Les métaux lourds – adsorption – analyses physico-chimiques.

Abstract

The aim of this job is to manufacture zeolites of type A and X and their applications in the environment (Wastewater treatment). We did make zeolites type A and X by hydrothermal crystallization where this job is the mode in Laboratory of Ghardaïa university we talk about several studies about zeolites efficiency and its role in several industrial applications. Laboratory's experiments were conducted to examine the efficiency of zeolite to remove heavy metals from polluted water according to the results of the physico-chemical analyzes, and after treatment with zeolite, we found that the adsorption efficiency of zeolite A is better than zeolite X for the majority of pollutant analyzes.

Keywords: Zeolite – wastewater – Heavy metals - adsorption - Physico-chemical analysis.

Liste des figures

N°	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Les tétraèdres (T-Site), (a) aluminium- oxygène, (b) silicium- oxygène	04
Figure I.2	Représentation de la Structures des zéolithes (faujasite ou zéolithes X, Y; Zéolithe A (LTA) et zéolithe sodalite (SOD).) et les dimensions	05
Figure I.3	Différents types de canaux des zéolithes	06
Figure I.4	Structure tétraédrique analogue à la silice	06
Figure I.5	Mécanismes de formation des zéolithes	08
Figure I.6	Schéma mettant en évidence les différents constituants du milieu réactionnel et les différentes étapes ayant lieu lors d'une synthèse zéolithe	09
Figure I.7	Modèle de Kossel et Stranski montrant les différents sites de croissance pouvant exister à la surface d'un cristal	10
Figure I.8	Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A (LTA).dans des conditions de synthèse adéquates	12
Figure I.9	Schéma représentatif de l'organisation des tétraèdres TO4 autour du cation entouré de sa sphère d'hydratation	13
Figure I.10	Unités de construction secondaires (SBU)	17
Figure I.11	(a) Structure de la zéolithe LTA (Linde type A) (vue selon $\langle [111] \rangle$ et(b) ouvertures des pores selon les axes $\langle [111] \rangle$	18
Figure I.12	Cage élémentaire cubo–octaédrique de cristal de zéolithe A.	18

Figure I.13	(a) Structure de la zéolithe de type X (vue selon $\langle 111 \rangle$) et (b) ouvertures des Pores selon les axes $\langle 111 \rangle$ (12T).	19
Figure I.14	Cage Faujasite-unité structurale des zéolithes X.	20
Figure I.15	Structure de la charpente de la zéolithe de type Na-X.	21
FigureI.16	Domaines d'application des zéolithes.	25
FigureI.17	Estimation de la consommation annuelle des zéolithes dans leurs principales applications.	28
FigureII.1	Schéma des effluents chargés en métaux lourds dans un procédé industriel.	31
FigureII.2	Dégrilleur et dessableur	33
FigureII.3	Lagunes primaires.	33
FigureII.4	Lagunes secondaire.	34
FigureII.5	Schéma d'une station comportant la chaine complète des traitements.	35
FigureII.6	Lits de séchage.	36
FigureII.7	Rejet final vers oued M'Zab.	36
FigureII.8	Différents voies d'exposition pour l'homme.	47
FigureIII.1	Lieu duquel est prélevé l'échantillon de rejet brut à analyser.	53
FigureIII.2	Principaux réactifs utilisés lors de la synthèse de la zéolithe A et X.	54

FigureIII.3	Organigramme de synthèse de la zéolithe de type A.	56
FigureIII.4	Organigramme de synthèse de la zéolithe de type X.	58
FigureIII.5	Spectre de DRX de la faujasite A	65
FigureIII.6	Spectre infra-rouge de la faujasite X.	67
FigureIII.7	Spectre infra-rouge de la faujasite A.	68
FigureIII.8	Appareillage de la spectrométrie d'absorption atomique.	70
FigureIII.9	Schéma de principe de fonctionnement de l'absorption atomique.	70
Figure III.10	Schéma de protocole de traitement par zéolithe A ou X.	71
Figure IV.1	pH des rejets bruts, après traitement par zéolithe A et après traitement par zéolithe X.	76
Figure IV.2	Conductivité des rejets brute, après traitement par zéolithe A et après traitement par zéolithe X.	77
Figure IV.3	Concentration d'ions Pb^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe A et après traitement par zéolithe X.	78
Figure IV.4	Concentration d'ions Cd^{2+} des rejets bruts, après traitement par zéolithe A et après traitement par zéolithe X.	79
Figure IV.5	Concentration d'ions Cu^{2+} des rejets bruts, après traitement par zéolithe A et après traitement par zéolithe X.	80

Liste des tableaux

N°	Titre du tableau	Page
Tableau I-1	Origine de quelques codes structuraux de zéolithes.	07
Tableau I-2	Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes.	12
Tableau I.3	Classification de quelques zéolithes leurs dimensions des pores.	16
Tableau I.4	Quelques propriété structurales des zéolithes de type FAU.	22
Tableau I.5	Exemple de quelques zéolithes synthétiques.	23
Tableau I.6	Caractéristiques des zéolithes de type A, X et Y.	24
Tableau I.7	présente les principales applications des échangeuses d'ions.	29
Tableau I.8	Les adsorbants zéolithiques les plus utilisés en industrie.	30
Tableau II.1	Les principales opérations unitaires de traitement des eaux	37
Tableau II.2	Teneur moyenne en métaux lourds de différentes roches (en mg/kg)	42
Tableau II.3	Estimation de certains métaux lourds émis par la décharge d'Oued Semar.	43
Tableau II.4	Sources routières en métaux lourds	44
Tableau II.5	Apports en métaux lourds par les eaux pluviales en g/hab/an	44

Tableau II.6	indique la fourchette d'estimation des apports domestiques en métaux lourds.	45
Tableau II.7	Donne les fourchettes de variation des teneurs en métaux lourds dans les engrais	45
Tableau II.8	Fourchettes de variation des teneurs en métaux lourds du fumier de bovins en g/t de MS	46
Tableau II.9	Principaux effets des métaux lourds sur la santé.	47
Tableau II.10	Valeurs limitées des paramètres de rejet	49
Tableau III.1	Principaux réactifs utilisés lors de la synthèse de la zéolithe A et X.	54
Tableau III.2	Diffractionogramme des rayons X de la zéolithe de type A.	63
Tableau III.3	Diffractionogramme des rayons X de la zéolithe de type X.	64
Tableau III.4	Pics caractéristiques de la zéolithe de type A	65
Tableau III.5	Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la faujasite X Elaborée.	66
Tableau III.6	Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques de la zéolithe A élaborée.	67
Tableau IV.1	Résultats des analyses physico-chimiques de rejet brut.	74
Tableau IV.2	résultats d'analyses physico chimique de rejet brute, après traitement par zéolithe A, après traitement par zéolithe X.	75
Tableau IV.3	taux de variation de (pH) après traitement par zéolithes.	75
Tableau IV.4	taux d'élimination de (conductivité) après traitement par zéolithes.	76

Tableau IV.5	taux d'élimination de (Pb ²⁺) après traitement par zéolites.	77
Tableau IV.6	taux d'élimination de (Cd ²⁺) après traitement par zéolites.	78
Tableau IV.7	taux d'élimination de (Cu ²⁺) après traitement par zéolites.	79

Liste des abréviations

IZA	International Zéolithe Association
TO4	Tétraèdres
SOD	Sodalité
IMA	International Mineralogical Association
MOR (1D)	Mordenite (1 dimensions)
BOG 2D	Boggsite (2 dimensions)
FAU 3D	Faujasite (3 dimensions)
LTA	Linde Type A
Å	Angström
HF	Fluorhydrique
SBU	Secondary building units
S6R	Single six ring
O	Oxygène
H ₂ S	Sulfure d'hydrogéné
(C ₄ H ₉) ₃ N	Tributylamine
(C ₂ F ₅) ₃ N	Tris(Pentafluoroethyl) Amine
IR	la spectroscopie infrarouge
DRX	la diffraction des rayons X
, MEB	la microscopie électronique à balayage
µs/cm	microsiemens par centimètre

Chapitre I :

Notions générales sur les zéolithes



**En 1756 : le baron A.F. Cronstedt (minéralogiste suédois) découvre
la première zéolithe minérale : la stilbite**

Introduction général

Les déchets représentent un grand danger pour l'environnement, qui provient de nombreuses sources qui prennent des formes différentes, qu'elles soient liquides, solides, des boues ou des gaz, et dont le plus grand dommage est lorsqu'ils sont stockés, transportés, et afin d'éliminer ces déchets et polluants, il faut traiter les eaux avant les d'être rejetée dans l'environnement.

Des chercheurs ont récemment découvert de nouveaux matériaux inoffensifs pour l'environnement et capable de traiter l'eau des métaux lourds, dont la zéolithe naturel ou synthèse

Récemment, la zéolithe est devenue très intéressante dans l'agriculture, l'industrie et la médecine

Les zéolithes sont également largement utilisées catalyseurs dans l'industrie pétrolière, adoucisseurs d'eau dans les détergents, et tamis moléculaires dans la purification et la séparation des gaz, sans oublier leurs applications dans l'échange d'ions, le traitement de la pollution et l'agroalimentaire.

Nous avons fabriqué de la zéolithe de type A et X au niveau du laboratoire de l'Université de Ghardaïa afin de traiter les eaux sales et de protéger l'environnement des polluants

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres est divisée en deux parties : une partie théorique (chapitre 1 et 2) et une partie pratique (chapitre 3 et 4)

Le premier chapitre Nous avons étudié les généralités la zéolithe et ses structures ainsi que ses différents facteurs externes influençant que de la matière.

Dans le deuxième chapitre, nous avons débattu les étapes et les procédés des traitements des eaux usées (déchets liquide).

Dans le troisième chapitre, la description des méthodes d'analyses utilisées dans ce travail

Le dernier chapitre sera réservé pour la présentation et l'interprétation et les discussions des résultats.

I.1-Introduction

La zéolithe est actuellement considérée comme l'une des classes les plus importantes de matériaux inorganiques en raison de ses nombreuses applications non seulement en tant qu'échangeurs d'ions et tamis moléculaires, mais également en tant que catalyseur. Leurs propriétés les rendent très intéressants d'un point de vue industriel et expliquent les recherches actives sur la synthèse et les propriétés de nouveaux matériaux zéolithiques. [01]

La formule chimique générale de la zéolithe est : $M_x / n [(Al_2O_3)_x (SiO_2)_y] \cdot zH_2O$

M : cation de compensation de valence n ; x : nombre d'atomes d'aluminium.

y : nombre d'atomes de silicium ; z : représente le nombre de molécules d'eau.

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

y/x : représente le rapport Si/Al, il varie selon les zéolithes. Contrairement à l'hydrate cristallisé, la zéolithe non seulement absorbe et libère de l'eau, mais absorbe également autres particules. Ces processus se produisent sans modifier la structure cristalline de zéolithe.

Les zéolithes sont des matériaux microporeux cristallisés en général de type aluminosilicates qui présentent des propriétés physico-chimiques particulières qui leur permettent de trouver des applications, dans des secteurs d'activité très variés (échange ionique, séparation, adsorption, catalyse), dues à leur porosité contrôlée et à la présence de cations de compensation échangeables ainsi qu'à leurs résistances hydrothermiques élevées [2,3].

I.2-Historique

Les zéolithes sont des minéraux poreux cristallins. Ce sont généralement des aluminosilicates que l'on trouve dans les bassins sédimentaires et dans des régions volcaniques.

Dans le début l'année 1756, le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt découvre la

première zéolithe minérale, baptisée stilbite. Il reconnaît les zéolithes comme une nouvelle classe de minéraux, constitués d'aluminosilicates hydratés et de terres alcalines, « zéolithe » est dérivé des deux mots grecs zeô ou zein (bouillir) et lithos (pierre) [4], En 1840, Alexis Damour note que les cristaux de zéolithe peuvent être déshydratés de manière réversible sans modification de leur forme et de leur transparence.

Au début de l'année 1927, Leonard décrit le premier usage des rayons x pour l'identification dans la synthèse minérale. Les premières structures des zéolithes sont déterminées

En 1948, il rapporta la première synthèse complète d'une zéolithe analogue à la zéolithe naturelle Mordénite. Depuis les années 50, la synthèse de nouvelles zéolithes, au nombre actuel de 200, est devenu un domaine majeur de la chimie. Les zéolithes nouvelles sont été fabriquées n'ayant pas d'équivalents naturels ont été synthétisées, par exemple dans les années 60 du dernier siècle la première utilisation des zéolithes en catalyse avec le craquage des coupes pétrolières lourdes. En effet, cela a motivé la mise au point des nouveaux procédés industriels. L'introduction de cations organiques de type ammonium (tétraalkylammonium) ainsi que d'amines dans les gels de synthèse [5], a permis la préparation d'un grand nombre de nouvelles zéolithes. Utilisation de milieux denses depuis la fin des années 90 avec élargissement de la gamme des cations organiques utilisés a permis l'explosion d'un grand nombre de nouvelles structures de zéolithiques, Il existe, jusqu'à, 194 types structuraux dont le nom est désigné, selon la « commission structure » de l'IZA (International Zéolithe Association), par un code de trois lettres capitales [6,7]. Les zéolithes appartiennent à une famille de structures dans lesquelles de petites variations d'agencement des tétraèdres entraînant de fortes variations des propriétés. En effet, les zéolithes naturelles existent dans plusieurs structures différentes : l'édition 2001 de l'Atlas des structures zéolithiques [8] ; de "IZA" liste 52 analogues naturels de structures zéolithiques ; en

début l'année 1998 "IMA" l'International Mineralogical Association comptait 96 espèces de zéolithes, En date de décembre 2018, 253 type zéolithiques uniques ont été identifiés, et plus de 40 type zéolithiques naturels sont connus [9,10].

I.3-Définition

Les zéolithes sont des minéraux aluminosilicates microporeux couramment utilisés comme adsorbants et catalyseurs commerciaux ; caractérisés par une structure comportant, une charpente tridimensionnelle, résultant de l'enchaînement des tétraèdres TO_4 ($T=Al, Si$) liés entre eux par les atomes d'oxygène (figure I.1). Ces liaisons doivent respecter la règle de Loewenstein à savoir de même oxygène ne peut être lié à deux atomes d'aluminium. Dans le cas du tétraèdre AlO_4 , l'atome d'aluminium de valence (III) est chargé positivement (+3) et est entouré par quatre atomes d'oxygène apportant chacun une charge négative (-1) l'électro neutralité de la structure cristalline est assuré par des cations mono (M^+) ou divalents (M^{2+}) en général des cations alcalins [11] [12].

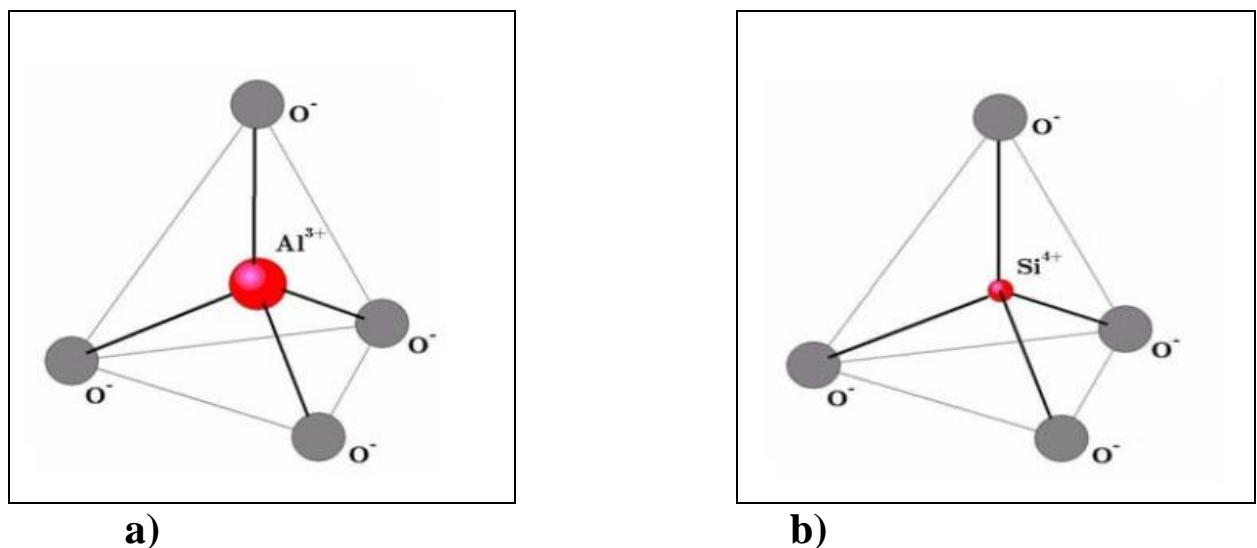


Figure I.1 : Les tétraèdres (T-Site), (a) aluminium- oxygène, (b) silicium-oxygène [12].

I.4-Structure cristalline de zéolithe

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés parfaitement cristallisés, polymères cristallins basés sur un arrangement tridimensionnel de tétraèdres TO₄ (SiO₄ ou AlO₄⁻) liés par leurs atomes d'oxygène pour former des sous-unités et finalement de larges réseaux constitués de blocs identiques (mailles élémentaires). Il en résulte une structure très aérée constituée d'un réseau très régulier de canaux et cages. La figure I-2 représentation de la structure des zéolithes. Les canaux se distinguent par une porosité variable de 0,4 à 0,8 nanomètres selon la zéolithe (les dimensions des cages peuvent être supérieures à un nanomètre). la figure I-3 différents type de canaux des zéolithes [13].

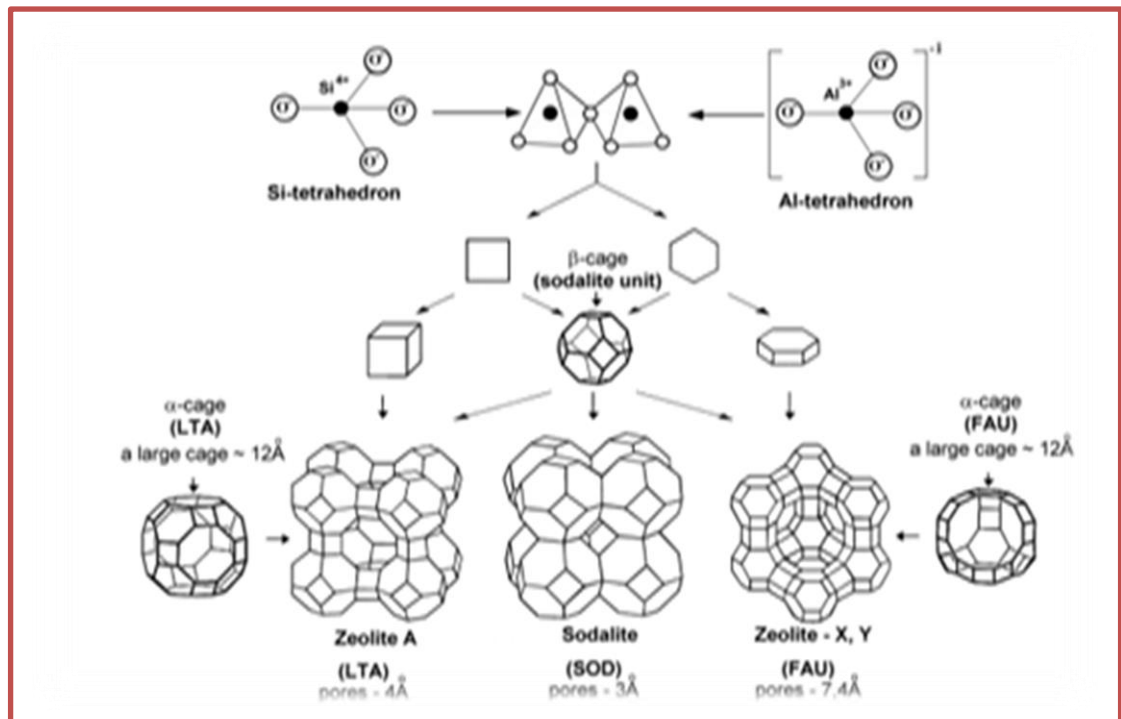


Figure I.2 : Représentation de la Structures des zéolithes (faujasite ou zéolithes X, Y; Zéolithe A (LTA) et zéolithe sodalite (SOD).) et leur dimensions [14].

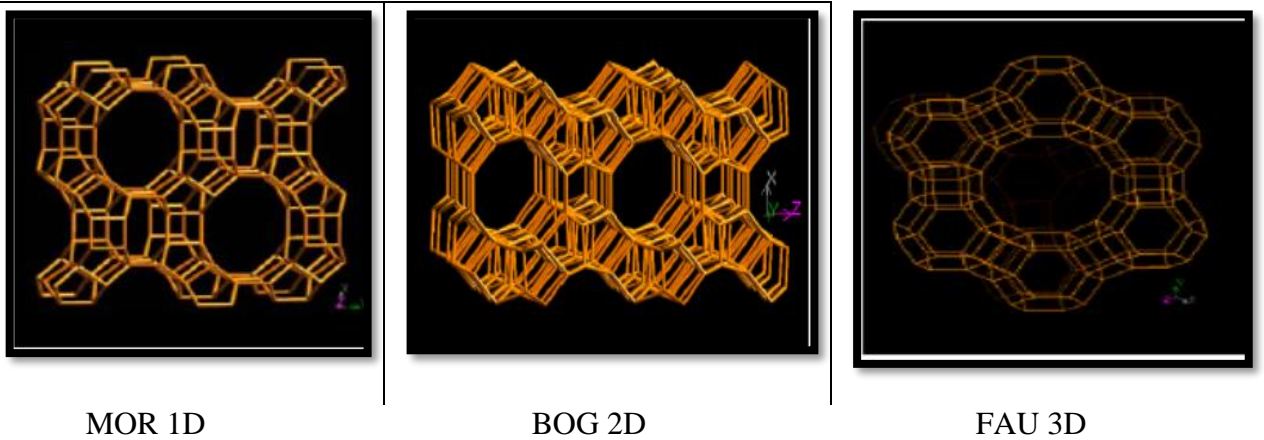


Figure I.3: Différents types de canaux des zéolithes.

Le nombre de charges échangeables par d'autres espèces cationiques s'appelle la capacité d'échange cationique. On peut la considérer comme une mesure de type particulier de défauts de structure. Par exemple dans le cas des zéolithes ces défauts sont créés par la substitution isomorphe d'un cation tétravalent Si^{4+} par un cation trivalent Al^{3+} dans le motif tétraédrique (fig.II.2).

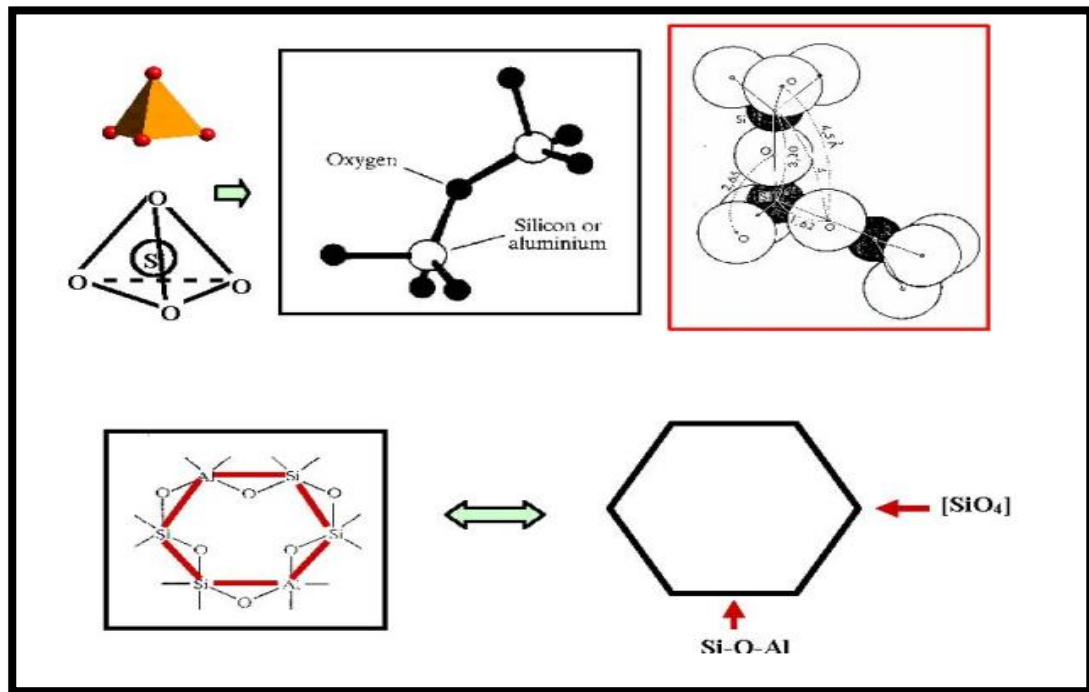


Figure I.4 : Structure tétraédrique analogue à la silice.

I.5-Code structural zéolithiques

Les zéolithes font actuellement l'objet d'une recherche importante, Les nombreuses dispositions des tétraèdres donnent la possibilité de créer une très grande variété de structures cristallines.

Les différents types de zéolithiques sont répertoriés dans la base de l'IZA (International Zeolite Association) , Ce code est généralement lié au nom du matériau ou de l'équipe de recherche à l'origine de sa découverte, un code composé de trois lettres majuscules est attribué à chaque topologie de charpente qui fait référence à un solide existant, naturel ou synthétique, la zéolithe naturelle Faujasite et ses équivalents synthétiques, les zéolithes X et Y appartiennent au type structural FAU, ces trois zéolithes se différencient par leur rapport d'atomes [silicium(Si)/aluminium (Al)] [15]. Le tableau I.2 présente l'origine de quelques codes structuraux.

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 TechnologiaQuimica Valencia – Four	Synthétique
LTA	Linde Type A	Zéolithe A (Linde Division, Union Carbide)	Synthétique
MEL	ZSM-11(eleven)	Zéolithe Socony Mobil – Eleven	Synthétique
MFI	ZSM -5 (five)	Zéolithe Socony Mobil – Five	Synthétique
MOR	MOR	Mordénite	Naturel
STF	SSZ-35(thirty- five)	Standard Oil Synthetic Zeolite – Thirty- Five	Synthétique
SOD	SOD	Sodalité	Synthétique

Tableau I-1 : Origine de quelques codes structuraux de zéolithes [16].

I.6-Principes et mécanismes de formation des zéolites

La zéolithe synthétique est principalement obtenue par traitement hydrothermique du mélange réactionnel à un pH basique (11-14) ou proche de la neutralité (5-9) respectivement en présence de l'ion OH^- ou F^- comme minéralisateur à des températures comprises entre 80 et 200°C. Le mélange réactionnel dénommé "gel" contient : une source de silice, une source d'alumine (dans le cas de la zéolithe aluminosilicate), un agent minéralisant (OH^- ou F^-) et des cations alcalins ou alcalino-terreux, zéolithe de type X et Y, le cation métallique étant le sodium et le rapport Si/Al variant de type (X, Y) [17].

Cristallisation d'une zéolithe s'effectue en deux étapes :

- Le premier mécanisme de nucléation a lieu directement en solution ; la croissance des nucléés s'effectuant par incorporation d'espèces solubles présentes en solution. Selon ce mécanisme, la phase solide du gel n'aurait qu'un rôle de réservoir de réactifs, le minéralisateur (OH^- ou F^-) permettant le transfert des siliciques ou aluminiques du gel en solution.
- Le deuxième mécanisme présente la formation de zéolithe comme une réorganisation en phase solide du gel. Dans ce mécanisme, la nucléation se produit à l'intérieur du gel et les cristaux se forment par une transformation solide-solide.

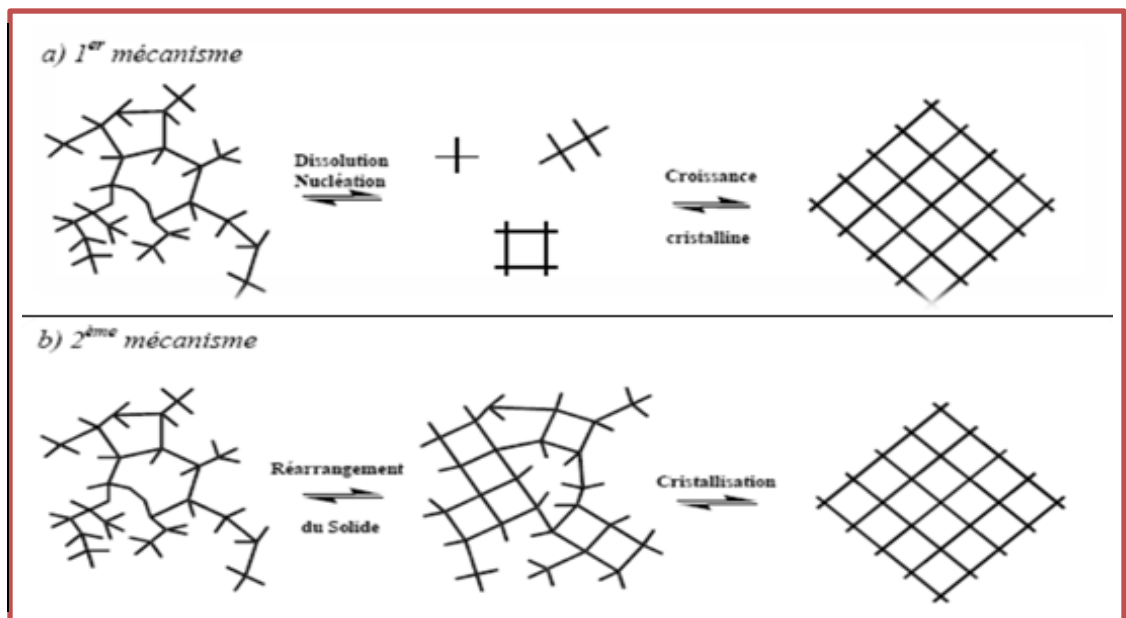


Figure I.5 : Mécanismes de formation des zéolites.

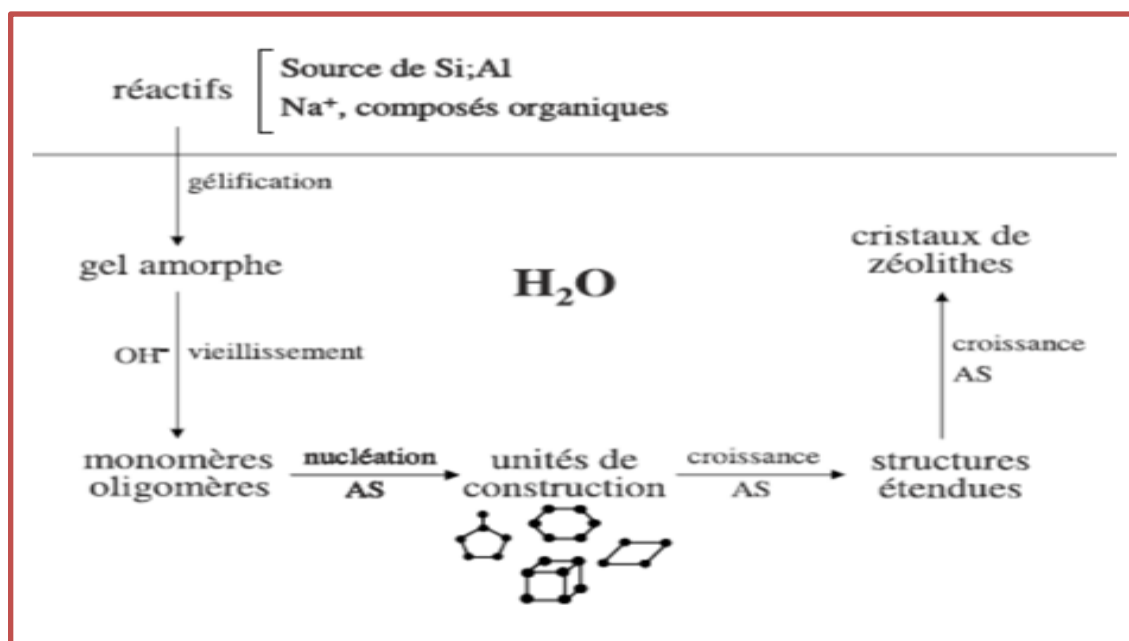


Figure I.6: Schéma mettant en évidence les différents constituants du milieu réactionnel et les différentes étapes ayant lieu lors d'une synthèse zéolithe [18].

I.6.1- Germination ou nucléation

La nucléation est un phénomène thermodynamique basé sur un réarrangement du gel et une sursaturation de la solution menant la genèse des premières mailles cristallographiques du cristal dans le milieu. La nucléation initiale 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, sa vitesse augmentant avec la température (selon Arrhenius) [19].

I.6.2-La croissance cristalline

La croissance est le processus au cours duquel les cristaux se développent, adoptent leur propre morphologie et atteignent leur taille finale. Le mécanisme de croissance est défini comme le résultat des interactions des espèces aluminosiliceuses présentes en solution avec la surface du cristal. Afin de mieux comprendre les phénomènes qui se produisent à la surface du cristal, Kossel et Stransky ont proposé un modèle dans lequel la surface de ce dernier comprend trois types de sites de croissance :

Les sites de type F (« Flat » : plat), les sites de type S (« Step » : marche) et les sites de type K

(« Kink » : cran) (Figure I-7), Ces trois sites ont des énergies inter-faciales différentes et leur formation et leur disparition dépendent de la sursaturation du milieu. En général, la face du cristal avec le taux de croissance le plus faible prédominera, tandis que la face avec le taux de croissance le plus élevé sera moins représentée sur la surface du cristal à la fin de synthèse [20].

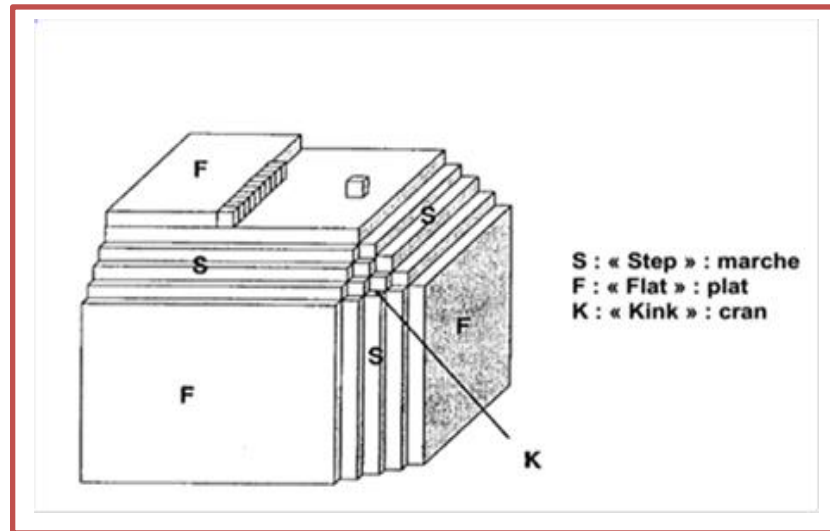


Figure I.7 : Modèle de Kossel et Stranski montrant les différents sites de croissance pouvant exister à la surface d'un cristal [20].

I.6.3- Facteurs influençant la synthèse des zéolithes

La fabrication de zéolithe est influencée par de nombreux facteurs, dont les plus importants sont la nature des réactifs, la composition du milieu de synthèse, le pH, le mûrissement du gel, l'ajout de germes, la température de cristallisation, la durée de synthèse, le type d'agent structurant Utilisé, l'agitation et la méthode de préparation, Une brève explication du rôle joué par chacun de ces facteurs dans la synthèse de des zéolithes sera donnée ci-dessous [21, 22].

I.6.4-La composition du milieu de synthèse

Le type de sources de silice et d'aluminium peut avoir une importance dans la synthèse des zéolithes. En effet, une source de silice "polymérisée" (par exemple les silices précipitées de type Aerosil) et une silice sous forme de "monomères » ne réagiront pas de la même manière par

rapport au milieu réactionnel (dissolution assez rapide) et peut donc conduire à des différences de taille cristalline des phases obtenues, une zéolithe donnée ne peut se former que dans un domaine défini de rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ du mélange réactionnel de départ. Le changement de ce paramètre peut conduire soit à phase de l'amorphe ou un mélange de phases.

Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et le mélange de départ sont l'une des variables qui détermine la qualité de synthèse de zéolithe. il intervient dans la formation de la charpente, dans la structure de la zéolithe et dans la cinétique de cristallisation.. Ce rapport conduit à la formation de certains précurseurs permettant la cristallisation d'un type particulier de zéolithe [23].

I.6.5- la température et la durée de synthèse

Il s'agit de deux paramètres étroitement liés, en effet la température détermine la vitesse de cristallisation, et la durée de synthèse doit donc souvent être adaptée en conséquence. Il ne faut pas toutefois dépasser certaines limites, car des températures trop élevées risquent d'entraîner la dégradation des molécules organiques structurantes et provoquer la formation de phases denses ou amorphes. La pureté des matériaux obtenus peut également être liée à la température et la durée de synthèse. En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de cristallisation trop courte associée à une température basse peut entraîner une transformation partielle des gels réactionnels et ainsi causer l'apparition d'une phase en partie amorphe. la cristallisation des zéolithes suit la loi des réactions successives d'Ostwald. a phase initiale instable sera suivie dans le temps par l'émergence de phases de plus en plus stables. Ceci est illustré sur la figure I-7, la zéolithe A se transformant successivement en Sodalité (SOD) puis en phase de quartz dense au moment de la synthèse augmente [24].

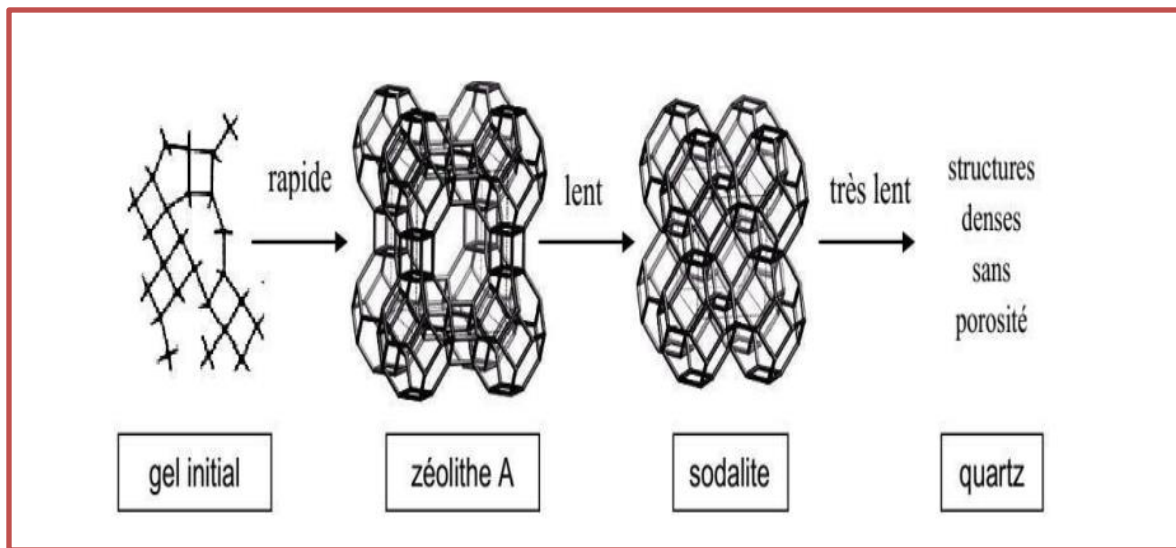


Figure I.8: Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A (LTA) [24].
dans des conditions de synthèse adéquates est:

I.6.6-Influence du rapport Si/Al

Le rapport molaire Si/Al est l'une des variables qui détermine le degré de polymérisation des espèces aluminosilicates. 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 molaire régit la formation de certains précurseurs permettant la cristallisation d'un type particulier de zéolithe. Le rapport molaire Si/Al dans la zéolithe peut être augmenté par augmentation du rapport Si/Al dans le mélange réactionnel sans modifier pour autant la structure.

Zéolithe (type structural)	Si/Al	Références
A (LTA)	1-3	[23]
X, Y et EMC-1 (FAU)	1-5	[23]
Bêta (BEA)	10-∞	[23]
Mordénite (MOR)	3-15	[23]

Tableau I.2 : Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolites [23].

I.6.7-Rôle de l'agent structurant

La nature des cations présents dans la composition de la zéolithe est certainement l'un des principaux facteurs qui va déterminer le type de zéolithe formé. Ils se présentent sous forme de bases, ce qui permet d'ajuster le pH, ou sous forme de sels. Les premiers agents de construction utilisés étaient des cations métalliques (alcalins ou alcalino-terreux) puis la zéolithe a été synthétisée avec un faible rapport molaire Si/Al ($1 \leq \text{Si/Al} \leq 5$).

Ces cations métalliques favorisent la formation des motifs structuraux rencontrés dans les charpentes zéolithiques. Par exemple, les cations sodium hydratés ont un rôle structurant pour les cages de sodalite et de géméline mais aussi pour les unités de construction à double cycle à six atomes de T ou une unité D6R, tandis que les cations de potassium et de baryum ont tendance à stabiliser les cages de cancrinite [25]. Un autre rôle important des cations métalliques est de compenser la charge négative de la structure zéolithique due à la présence d'éléments hétérogènes de valence différente du silicium.

En résumé, un même structurant peut engendrer plusieurs structures différentes, et une même structure peut être obtenue par plusieurs structurants dans ces conditions, on ne peut pas prévoir le type de structure, que l'on va obtenir en faisant varier le structurant [26].

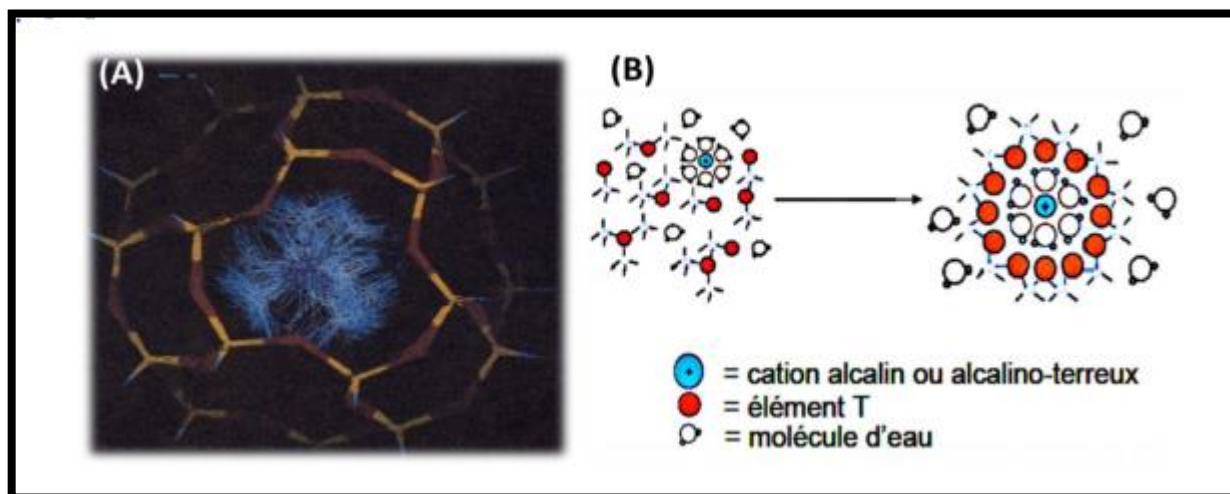


Figure I.9 : Schéma représentatif de l'organisation des tétraèdres TO4 autour du cation entouré de sa sphère d'hydratation [27].

I.6.8- Effet de la température sur la cristallisation des zéolites

La température affecte la synthèse de la zéolite de différentes manières elle peut contrôler la vitesse de cristallisation, ainsi que de zéolite formée ; Généralement des températures de synthèse élevées conduit à la formation de phases denses.

La vitesse à laquelle le mélange réactionnel atteint la température de réaction est également un facteur important. Le mode de chauffage le plus rapide est par micro-ondes, L'accès rapide à la température de synthèse entraîne une augmentation de la vitesse de dissolution du gel, une diminution de l'apparition des phases intermédiaires zéolithiques et une éventuelle augmentation du rapport Si/Al dans le produit final. [28]

I.6.9- Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolites

L'ajout de germes (microcristaux de zéolite) de la même zéolite dans le gel réactionnel permet d'augmenter la vitesse de cristallisation en créant des centres de nucléation distincts autour desquels s'effectue la croissance cristalline.

De plus, l'ajout de germes permet de contrôler le type de zéolite obtenue. Par exemple, l'ajout de germes d'hydroxysodalité (SOD) dans un gel qui, en absence de germes conduit à la formation de la zéolite A, permet à l'hydroxy sodalite cristalliser.

I.6.10- Le mûrissement du gel

Le mûrissement du gel joue un rôle très important dans la synthèse des zéolites, principalement en réduisant la période d'induction et en favorisant la formation des premiers nucléoles ; il est parfois, nécessaire de laisser "mûrir" le mélange réactionnel avant de le porter à la température de cristallisation. Cette opération consiste à laisser reposer le gel pendant une certaine durée à une température proche de la température ambiante. Selon Break, durant cette période, se produit une réorganisation chimique et structurale se produit qui affecte à la fois la partie solide et la partie liquide du gel. Par exemple, pour la zéolite Na-Y, une augmentation de la durée de mûrissement entraîne une augmentation du nombre de nucléo et conduit ainsi à la

formation de petits cristaux de zéolithe. On a étudié l'effet du temps de mûrissement sur le type de zéolithe obtenue. Ainsi, pour des synthèses sans mûrissement, ils ont obtenu la zéolithe P pure.

Pour le gel de même composition, mais avec une durée de mûrissement de 5 heures, un mélange 50/50 de zéolithe P et de zéolithe X (FAU) a été obtenu. Les auteurs expliquent phénomène par une vitesse de croissance 10 fois plus grande des cristaux de zéolithe X en présence de mûrissement [29].

I.7-Classification de zéolithe

Appellation Des zéolithes peuvent être classées selon différents critères, le plus utilisé dans la classification est l'ouverture des pores qui peuvent être classées dans les quatre groupes :

I.7.1-Zéolithes à petits pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à huit tétraèdres (8MR) il a 8 atomes d'oxygènes et 8 atomes T, aluminium ou silicium avec des diamètres de pores d'environ 4 Å.

I.7.2-Zéolithes à moyens pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à dix tétraèdres (10MR) sont constituées par des anneaux 10 atomes T, avec des diamètres de pores de l'ordre de 5 à 6 Å.

I.7.3-Zéolithes à larges pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à douze tétraèdres (12MR) a 12 atomes d'oxygènes et 12 atomes T, avec des diamètres de pores d'environ 7 Å.

I.7.4-Zéolithes à extra larges pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles de plus douze tétraèdres (12MR) avec des ouvertures de pores de diamètre supérieur à 7 Å

Le tableau II.4 nous donne la classification de quelques zéolithes selon leurs dimensions des pores [30].

Zéolithe et structure des pores	La taille relative des pores	Cycles Tétraédriques	Diamètre des Pores (Å)
Chabazite	petits pores	8	3,8 x 3,8
Linde A	petits pores	8	4,0 x 4,0
Erionite	petits pores	8	3,6 x 5,2
ZSM-5	moyens pores	10	5,4 x 5,6
ZSM-22	moyens pores	10	4,6 x 5,7
ZSM-48	moyens pores	10	5,6 x 5,3
ZSM-23	moyens pores	10	4,5 x 5,2
ZSM-12,1-D	larges pores	12	5,6 x 6,0
Linde L	larges pores	12	7,1 x 7,1
Mordenite, 2-D	larges pores	12 et 8	6,5 x 7,0 ; 2,6 x 5,7
Bêta,3-D	larges pores	12	5,6 x 5,6 ; 6,6 x 6,7
Faujasite (X et Y)	larges pores	12	7,4 x 7, 4

Tableau I.3 : Classification de quelques zéolithes leurs dimensions des pores [30].

La qualité de la liaison entre les tétraèdres diffère d'une zéolithe à l'autre. C'est ce qui a poussé le scientifique "Meier" à proposer une autre classification de la zéolithe sur la base de sa structure structurale. Cette classification se compose de huit groupes. Chaque groupe a une structure distincte. Unité par la disposition des tétraèdres en elle. Le nombre de SBU (secondary building units) répertoriées est passé de 16 en 1996 à 20 actuellement

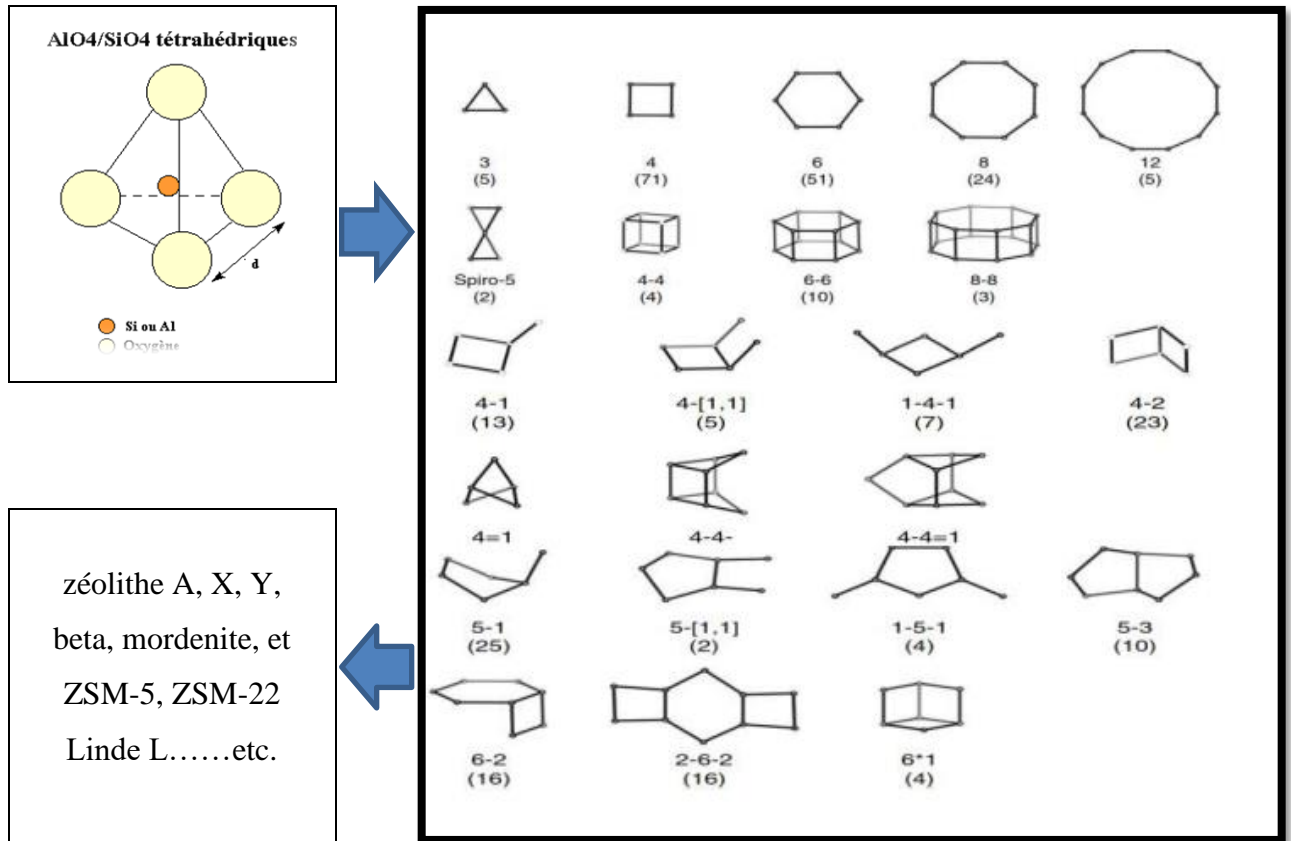


Figure I.10 : Unités de construction secondaires (SBU) [31].

Chaque arête correspond à une liaison Si-O-Si, d'autres symboles sont également utilisés : 4 ou S4R ("single four ring" pour cycle à quatre atomes T), 4-4 ou D4R ("double four ring" pour double cycle à quatre atomes T), 6 ou S6R ("single six ring" pour cycle à six atomes T), 6-6 ou D6R ("double six ring" pour double cycle à six atomes T).

I.8-Zéolithe A

La première zéolithe de type structural LTA (Linde type A) a été obtenue par Reed et al, en 1956. Elle se cristallise dans le système cubique (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$) avec pour paramètre de maille $a = 24,61 \text{ \AA}$.

La structure (densité de $14,2 \text{ T} / 1000 \text{ \AA}^3$) présente de par sa symétrie cubique un système tridimensionnel de canaux interconnectés parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ (figure. II.7.a).

Les ouvertures sont composées de cycles à huit tétraèdres (8MR) a 8 atomes d'oxygènes et 8 atomes T de $4,1 \times 4,1 \text{ \AA}$ (figure II.7. b) [32] [33].

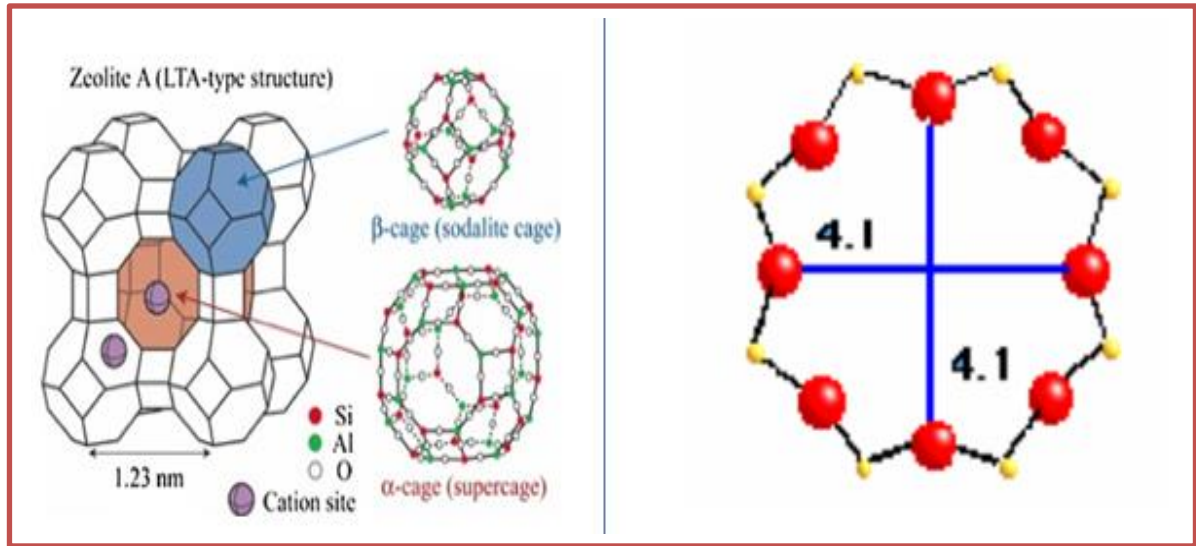


Figure I.11: (a) Structure de la zéolithe LTA (Linde type A) (vue selon $\langle [111] \rangle$ et (b) ouvertures des pores selon les axes $\langle [111] \rangle [33]$.

I.8.1-Description et structure

Les zéolithes de type A sont formées par l'empilement par le biais des faces carrées, de deux type de polyèdre, à savoir les prismes carrés et les cuboctaèdres, Ces polyèdres sont connectés dans une structure cubique.

Les atomes silicium (Si) et aluminium (Al) sont arrangés en structures cubo-octaédriques simples comme visible sur la figure I.11, Chaque point du cristal représente un atome silicium (Si) ou aluminium (Al), et chaque liaison représente la présence d'un atome O. Les cages élémentaires ainsi définies sont organisées selon une sous-structure cubique, Ainsi apparaît une cage secondaire accessible par six fenêtres, les six faces du cube, L'ouverture à un diamètre de 11,4 Å



Figure I.12: Cage élémentaire cubo-octaédrique de cristal de zéolithe A.

Pour une zéolithe de type A, le rapport Si/Al est égale de 1. Ainsi, la charge globale du cube est de - 12, et peut recevoir jusqu'à 12 cations compensateurs monovalents. La position de ces cations dépend de leur nature, mais les sites sont en général placés au voisinage des fenêtres d'accès, rétrécissant ainsi l'ouverture. Si le cation est le sodium, par exemple, le diamètre sera rétréci à 4 Å en moyenne (zéolithe 4A). S'il s'agit du potassium, ce sera une zéolithe 3A, et 5A pour du calcium (présent en quantité moindre du fait de la bivalence de l'ion Ca^{2+} [34]).

I.9-Zéolithe X

La zéolithe du type X faujasite (FAU) étudiée est obtenue à partir de l'établissement "Union Carbide corporation" de la division Linde (Danbury, Connecticut).

La zéolithe X d'origine synthétique est un aluminosilicate cristallise dans le système cubique (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$) avec un paramètre de maille : $a = 24,74 \text{ \AA}$. Sa structure très ouverte (13,3 éléments T / 1000 Å³) (figure .II.10.a) possède, de par sa Symétrie cubique, un système tridimensionnel de canaux parallèles aux directions avec des ouvertures constituées de cycles à douze tétraèdres (12 MR) de $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$ (figure.II.10.b).

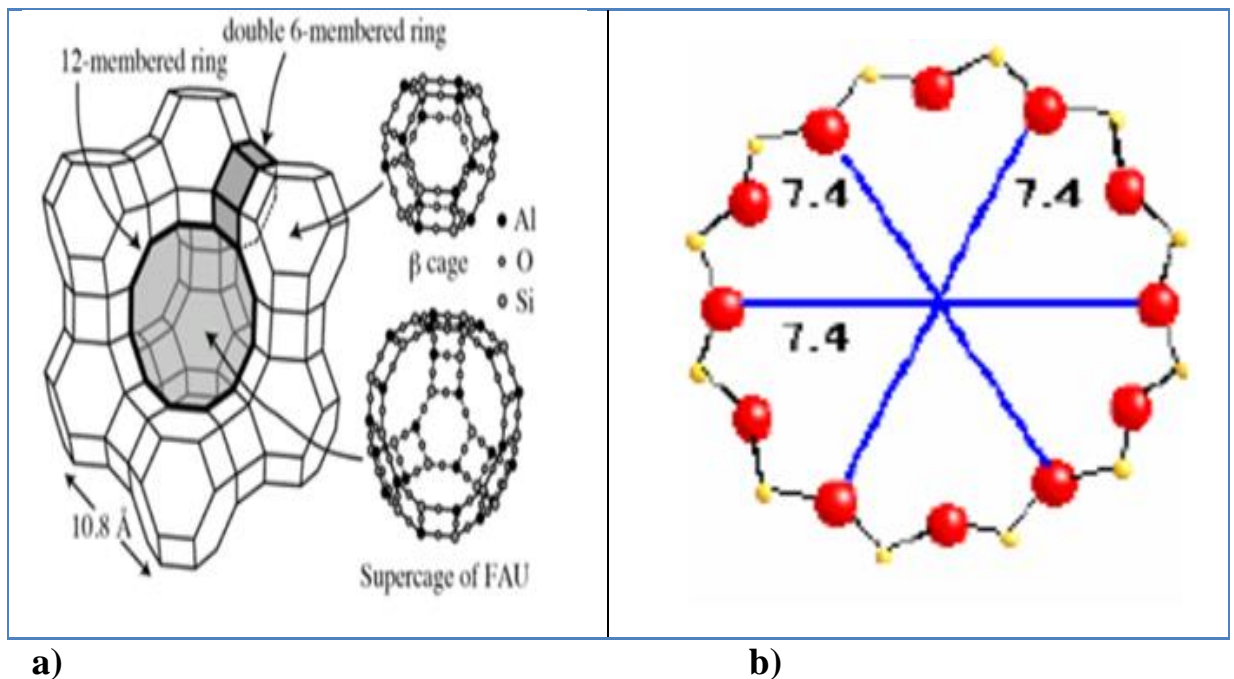


Figure I.13: (a) Structure de la zéolithe de type X (vue selon $\langle 111 \rangle$) et (b) ouvertures des Pores selon les axes $\langle 111 \rangle$ (12T) [33].

Les zéolites synthétiques de type X présentent une structure cristalline identique à celle de la zéolithe naturelle faujasite. L'unité structurale de la zéolithe est 13 X portes donc le nom de cette zéolithe naturelle. L'ouverture des pores a un diamètre qui est de 10 Å, la cage faujasite, composée de 192 tétraèdres de (Si, Al) O₄, est formée par 8 octaèdres tronqués (cages sodalites) reliés entre eux par des ponts de 6 ions oxygène O²⁻, comme illustré à la figure I. 13[35].

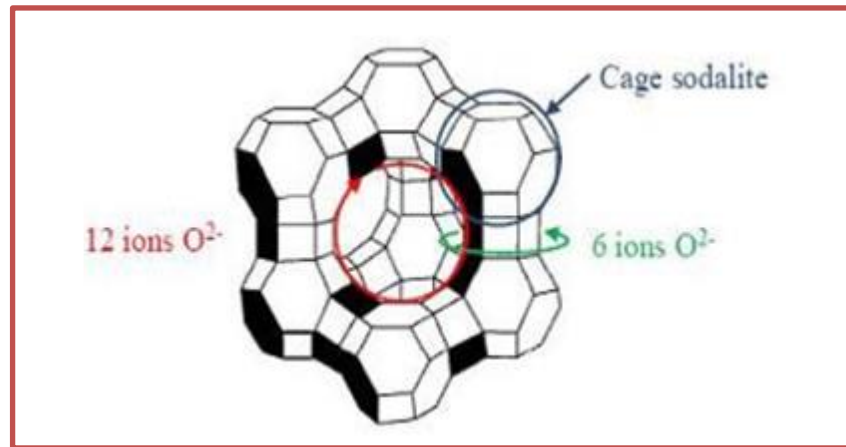


Figure I.14 : Cage Faujasite-unité structurale des zéolites X [36].

I.9.1-Description et structure

La structure de la zéolithe de type X est similaire à celle de la faujasite naturelle mais elle a un rapport Si/Al différent ($\text{Si/Al} = 1-1,5$). La charpente zéolithique est constituée d'un arrangement d'octaèdres tronqués comportant huit faces hexagonales et six faces carrées qu'on appelle structure cage sodalite. Cet arrangement est assuré par l'intermédiaire de prismes hexagonaux. Chaque structure sodalite renferme une cavité interne appelée cage β et l'empilement de ces motifs sodalites délimite une autre cavité appelée supercage ou cage α , comme illustré à la (fig.I.14); comme zéolithe a également des propriétés spéciales 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, ils ont une grande taille de pores et ont une capacité de mouillage ou de séchage très élevée ou encore une sélectivité élevée pour retenir de nombreux polluants. Ces propriétés d'adsorption sont utilisées pour le séchage et la purification des gaz et des liquides.

La zéolithe X est tamisée 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 lors du processus de séparation entre les gaz et les hydrocarbures, 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 (élimination de H₂S des fumées d'usines, élimination des produits sulfurés ressent dans certaines fractions pétrolières). Elle est également employée comme catalyseur dans le processus de craquage catalytique [37].

Le réseau cristallographique des zéolithes Na-X est constitué de mailles, chaque maille élémentaire contient 192 tétraèdres comportant :

- 16 prismes hexagonaux : 2,5 à 2,6 Å
- 8 cages sodalités (cavité β) : 5 à 6,6 Å ;
- 8 supercages (cage α) : 13 Å.

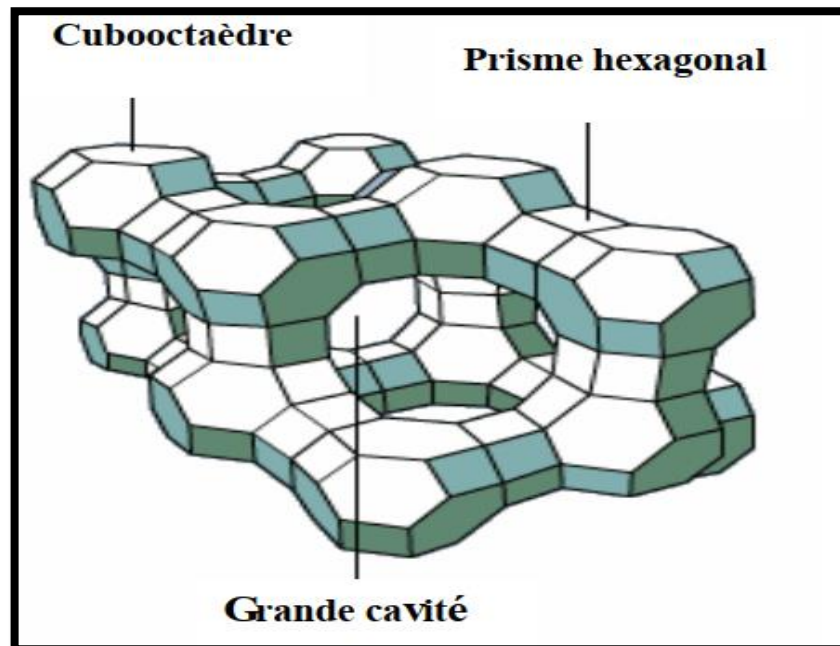


Figure I.15: Structure de la charpente de la zéolithe de type Na-X [38].

Le tableau A3 résume comparativement les données cristallographiques ainsi que les propriétés structurales des zéolithes :

Données cristallographiques	Zéolithe X	Zéolithe Y	Faujasite
Masse volumiques (g. cm ⁻³)	1.93	1.92	1.91
Volume de la maille élémentaire (Å ³)	15362-15670	14900-15374	1520
Paramètre de maille (nm)	2.502-2.486	2.485-2.461	2.467
Propriété structurales	Zéolithe X	Zéolithe Y	Faujasite
Masse volumique du réseau (g. cm ⁻³)	1.31	1.25-1.29	1.27
Volume poreux (cm ³ / cm ³ de zéolithe)	0.50	0.48	0.47
Déshydrations	Réversible et sans changement structural		
Molécule de taille maximale adsorbée	(C ₄ H ₉) ₃ N	(C ₄ H ₉) ₃ N	(C ₂ F ₅) ₃ N

Tableau I-4 : Quelques propriétés structurales des zéolites de type FAU [39].

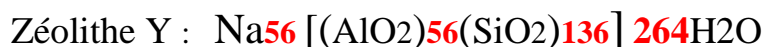
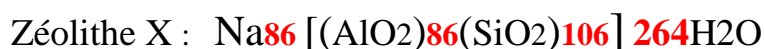
I.10-Composition chimique

- La formule structurale de la zéolithe A est la suivante :



Cette zéolithe possède une cavité interne de diamètre 11 angströms. Dans le cristal, ces cavités sont alignées et alternent avec des canaux de 4,2 angströms, qui sont la dimension de ce tamis moléculaire. Une telle zéolithe est donc perméable à toute molécule étrangère de diamètre critique inférieur à cette dimension.

- La formule structurale de la zéolithe Faujasite X et Y est la suivante :



Dans une maille élémentaire de la faujasite, la zéolite Y ou X, il y a 192 sommets ou $(Si + Al) = 192$

Quelques exemples de zéolithes synthétiques sont présentés dans le tableau II.6 qui donne leur composition, le diamètre des fenêtres à travers lesquelles les molécules hôtes entrent et

Le diamètre intérieur des cavités ou cages principales considérées comme le siège de l'adsorption [40].

Type Abréviation	Formule générale	fenêtre (Å)	Cavités (Å)
KA	$\text{K}_9\text{Na}_3 [(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] 27\text{H}_2\text{O}$	3.2	11.4
NaA	$\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] 27\text{H}_2\text{O}$	3.5	11.4
CaA	$\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3 [(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] 30\text{H}_2\text{O}$	4.2	11.4
NaX	$\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] 264\text{H}_2\text{O}$	9	13
CaX	$\text{Ca}_{21,5}\text{Na}_{43} [(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] 276\text{H}_2\text{O}$	7.4	13

Tableau I.5 : Exemple de quelques zéolithes synthétiques [41].

I.11- Caractéristiques des zéolithes de type A, X et Y

Bien qu'un très grand nombre de structures cristallines soient connues, seules quelques-unes ont une application industrielle. Parmi celles-ci, on citera :

- ❖ en adsorption : zéolithes A, X, Y, chabazite,
- ❖ en catalyse : zéolithes ZSM5, USY, mordénite, L, béta,
- ❖ en échange d'ions : zéolithe A (détergence), clinoptilolite.

Les trois types de zéolithes principalement commercialisés sont les zéolithes de types A, X et Y. La taille des fenêtres à l'intérieur des cages des zéolithes peut être contrôlée en fixant le nombre de cations compensateurs et varie de 0,3 à 1,4 nm. La grande sélectivité de l'adsorption provient de la taille de ces pores. Les pores de la zéolithe A sont formés par des anneaux de 8 ions

oxygène, tandis que ceux des zéolites X et Y sont formés par des anneaux de 12 ions oxygène, ce qui correspond à la plus grande taille de pores pour cette famille de matériaux.

Famille de Zéolithe	Zéolithe naturelle correspondante	Ratio Si/Al	Types de Zéolithe	Cation Compensateur	Diamètre des pores
A	Sodalite	1	3A	K ⁺	0.3nm
			4A	Na ⁺	0.4nm
X	Faujasite	1 à 1.5	13X	Na ⁺ Majoritairement	1.0nm
Y	Faujasite	1.5 à 3	Y	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺	0.7nm
		> 3	USY(Ultra Stable Y)	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺	1.4nm

Tableau I.6 : Caractéristiques des zéolites de type A, X et Y [42].

I.12- Propriétés physico-chimique des zéolites

Grâce à la forme régulière du réseau cristallographique des zéolites : ces dernières présentent des propriétés appréciables et remarquables :

- Haut degré d'hydratation et de réversible ;
- Une porosité importante et parfaitement calibrée associée à la structure cristalline de la zéolithe permettant une sélection des particules étrangères en fonction de leur taille ;
- Un taux d'échange ionique plus élevé par rapport aux autres métaux qui entrent en contact avec des solutions électrolytiques.
- Une grande stabilité thermique (allant jusqu'à 800°C) à cause de la structure cristalline tridimensionnelle des zéolites.
- Une propriété d'adsorption liée directement au volume des cages, des supercages et le nombre d'atome structural.

Le volume libre offert par les zéolites 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 forces d'interaction entre le solide zéolithique et les molécules de gaz sont la résultante de plusieurs forces :

- ❖ Forces de répulsion et de dispersion.
- ❖ Forces entre les ions et le dipôle permanent de la molécule gazeuse.
- ❖ T^M forces entre ces ions et le moment quadripolaire s'il existe dans la molécule.

Ces forces ont des intensités voisines de celles de Van der Waals [43].

I.13 - Les applications industrielles des zéolithes

Les propriétés des zéolithes sont étroitement liées à leur composition chimique de volume et de surface et à la géométrie de leur système poreux. Ces matériaux présentent des surfaces spécifiques importantes (certaines peuvent aller jusqu'à 1000 m².g⁻¹), une géométrie de pores et une structuration bien définies ainsi que des propriétés de surface spécifiques (notamment l'acidité).

Ces caractéristiques conduisent les zéolithes à être efficaces dans de nombreuses applications. Elles sont ainsi largement employées comme échangeurs de cations, adsorbants et tamis moléculaires pour la séparation ou encore comme catalyseurs et supports de catalyseurs.

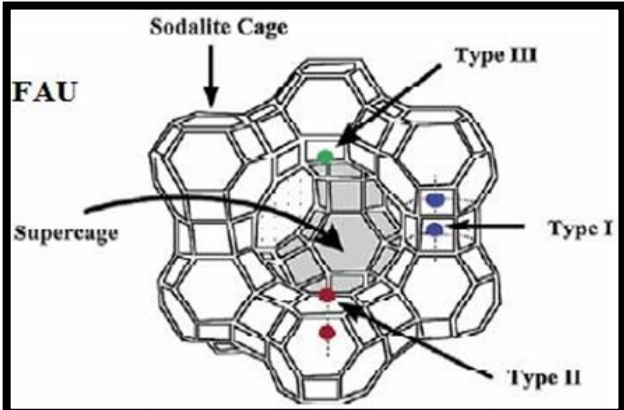
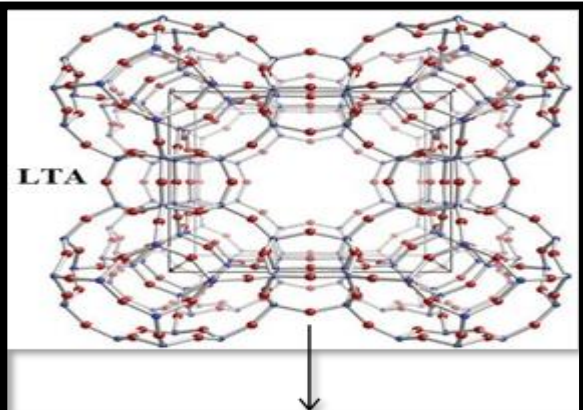
 <p>The diagram shows the FAU (Faujasite) zeolite structure. It features a central 'Supercage' surrounded by 'Sodalite Cages'. Three different types of sites are labeled: Type I, Type II, and Type III.</p>	 <p>The diagram shows the LTA (Linde Type A) zeolite structure, which consists of a series of interconnected cages.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Zéolithe X : Séchage, purification, séparation (p-xylène). • Zéolithe Y : Séparation, catalyse (FCC, hydrocraquage...). 	<ul style="list-style-type: none"> • Zéolithe A : Détergents, séparation (n-isoalcane) et séchage.

Figure I.16: Domaines d'application des zéolithes.

I.13.1 - Adsorption

Traditionnellement des méthodes biologiques et chimiques sont utilisées pour l'enlèvement des polluants, mais ces techniques n'ont pas eu beaucoup de succès en raison de leur nature non-dégradable. Des Techniques d'adsorption sont démontrées dans l'élimination des polluants.

Les zéolithes naturelles et synthétiques sont couramment utilisées dans des traitements par adsorption en raison des propriétés tridimensionnelles de leurs pores [44] [45].

La diversité de structure et de composition chimique permet la construction de matériaux avec des propriétés d'adsorption très sélectives vis-à-vis d'un composé précis, ce qui fait que le matériau pourra, utiliser par exemple pour l'extraction et le stockage ce composé. On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » est souvent utilisée pour désigner les zéolithes.

Elles permettent de séparer des particules de taille et de nature différentes. Les faujasites sont utilisées dans la séparation d'hydrocarbures provenant du traitement du Pétrole, aussi Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans la déshydratation et la purification de gaz et de liquides.

Enfin, les zéolithes sont également utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie du dioxyde de carbone (CO₂) libéré lors de la production du ciment [46].

I.13.2 - Séparation

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

Ils sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles :

- La séparation d'hydrocarbures paraffiniques, dans un mélange.
- Déshydrations des gaz et des liquides.
- Purification des gaz et élimination du sulfure d'hydrogéné (H₂S) et du dioxyde de carbone (CO₂)...etc. par la Na-X.
- La séparation d'un mélange de para et méta- xylène sur une zéolithe H-ZSM-5.
- La séparation de l'azote(N) et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX

Dans l'industrie de la séparation, l'utilisation de membranes de zéolithe fait l'objet d'une attention croissant, une membrane est une couche mince qui permet le passage sélectif d'un ou

plusieurs composants d'un mélange gazeux ou liquide [47,48],

I.13.3 - Catalyse

Les propriétés qui ont fait le succès des zéolithes dans le raffinage et la pétrochimie, son acidité et la porosité adaptables à la réaction sélective désirée, en font aussi des catalyseurs de choix en chimie fine,

La plupart des réactions d'hydrocarbures et nombreuses transformations de composés fonctionnels ne sont catalysées que par des sites protoniques. En catalyse acide, l'activité des sites protons dépend de leur emplacement (accessibilité) et de leur force, plus le site est fort plus il est actif.

Depuis les années 1960, le domaine de la synthèse de produits organiques catalysés par des zéolithes ne cesse de croître, Ainsi l'industrie pétrolière utilise largement ces propriétés pour la valorisation des fractions pétrolière lors de son raffinage. La fraction d'essence peut être augmentée par craquage d'hydrocarbures et l'indice d'octane peut croître par formation de produits branchés (alkylation, craquage, hydrocraquage, isomérisation,), il est également possible de convertir le méthanol en essence et en oléfines (alcènes) par des réactions catalysées par les zéolithes, En catalyse redox, nous citons : l'oxydation du phénol en hydroquinone, l'oxydation catalytique des COV et de décontamination des gaz d'échappement diesel par élimination des NOx [49,50].

I.13.4 - Échange ionique

Le principe application industrielle des zéolithes est l'échange ionique. Les quantités utilisées sont bien supérieures à celles utilisées dans les applications d'adsorption et catalyse.

La capacité d'échange d'ions des zéolithes est due à la présence d'espèces divalentes ou trivalentes dans la charpente métallique qui remplacent partiellement les atomes de silicium

L'aluminium est l'élément le plus utilisé. Leur présence induit des charges négatives au sein de la charpente minérale, neutralisées par des cations de compensation labiles occlus au sein de la zéolithe.

La grande capacité d'échange d'ions des zéolithes un matériau privilégié pour remplacer les phosphates dans les formulations de détergents, ces derniers étant associés à des problèmes d'eutrophisation. Ainsi, la zéolithe NaA (LTA) représente jusqu'à 35% massique des lessives en

poudre, Cette zéolithe capte principalement les cations Ca^{2+} en solution; empêchant la formation de calcaire dans les appareils ménagers.

L'échange ionique représente également une utilisation des matériaux zéolithiques en tant qu'adoucissant des eaux. Par exemple, la zéolithe A (ou LTA) est utilisée pour extraire des eaux usées de lessives, les ions calcium et magnésium. Les propriétés d'échangeurs ioniques sont aussi utilisées dans les centrales nucléaires pour éliminer certains déchets comme le césium et le strontium, ou dans le traitement des eaux usées (NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+}). En effet, plus la zéolithe est riche en aluminium et plus sa capacité d'échange ionique est élevée. Le nombre et la taille des ions échangés ont une grande influence sur la forme et le diamètre des pores de la zéolithe. Ceci a pour conséquences la modification d'autres propriétés telles que celles relatives à l'adsorption et à la catalyse, Dans le domaine de l'agriculture, les Zéolithes peuvent être utilisées afin de libérer au cours du temps des agents fertilisants dans le sol. Un optimum est observé lorsqu'une combinaison de fertilisants naturels et de zéolithes est utilisée. [51].

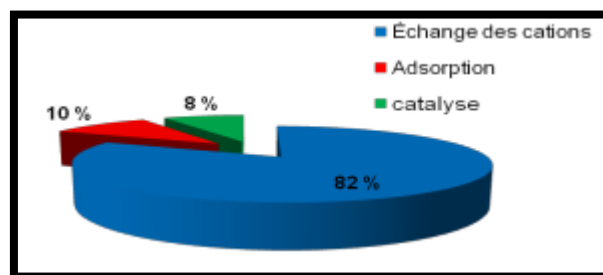


Figure 1.17 : Estimation de la consommation annuelle des zéolithes dans leurs principales applications.

Application	Zéolithe (type structural)	Rôle	Réf
Détergence	Zéolithe A (LTA) et Zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau	[52]
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Modernite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention : $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$	[53]
Traitement des eaux Usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Rétention : NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} .	[53]
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Régulateurs de Ph	[53]

Tableau I.7: présente les principales applications des échangeuses d'ions.

I.14. Nouvelles applications

I.14.1 - Les zéolithes pour des applications photovoltaïques

Récemment, beaucoup d'attention a été dirigée vers l'utilisation de nanoparticules poreuses (nano-zéolithe) dans la fabrication de dispositifs optiques et plus particulièrement dans les cellules solaires photovoltaïques, en raison de leur structure rigide, de leur stabilité thermique et la disponibilité de différentes morphologies [54].

I.14.2 - Les zéolithes pour des applications antibactériennes

Le développement et l'amélioration des matériaux avec la capacité d'inhiber la croissance microbienne ont été d'un grand intérêt dans les domaines universitaires et technologiques. Plusieurs études ont montré que les matériaux inorganiques antimicrobiens présentent des avantages significatifs par rapport aux agents organiques [55].

I.14.3 Autres applications industrielles des zéolithes

Vu leur propriété remarquable en adsorption, les zéolithes sont utilisées dans de nombreuses

applications industrielles. Quelques exemples pratiques sont donnés dans le tableau II.8.

Adsorbants Zéolithiques	Domaines d'application
NaA	Adoucissement de l'eau (échange ionique avec Ca ²⁺), dessiccation, élimination des moisissures dans les fenêtres à double vitrage, utilisation dans les systèmes d'échappement automobiles, adsorption de l'hydrogène sur les câbles à fibres optiques
CaA ou 5A	Séparation des n-paraffines dans les coupes pétrolières, procédé de séparation de l'air (production d'oxygène de haute pureté à usage médical)
NaX ou 13X	Séparation des aromatiques polynucléaire, machines thermiques, purification de l'air avant la séparation, élimination des sulfures des fractions pétrolières.
CaX ou 10X	Séparation des aromatiques, séparation de l'air pour l'obtention de l'oxygène.
Y	Séparation en phase liquide des isomères du xylène

Tableau I.8 : Les adsorbants zéolithiques les plus utilisés en industrie [56,57].

Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentés les différents types des zéolithes : leur utilisation, et leur forme structurale, la synthèse d'une première zéolithe est réussie dans les années 1940 par Barrer, première étape vers de nombreuses autres zéolithes mais aussi vers la recherche d'applications industrielles, d'abord en séparation par tamisage moléculaire et purification par adsorption, puis en catalyse et échange des ions

Chapitre II

Procédés de traitement des eaux usées



II.1- introduction

Les déchets liquide sont des termes désignent la pollution des eaux usées d'origine agricole, commercial et industriel indiqués.

Dans ce chapitre on a parlé de quelques généralités concernant l'étude de diverse sources de la pollution de l'eau et différents procédés utilisés dans le traitement des eaux (déchets liquides) dont le rôle de la zéolithe dans le traitement des déchets

On a parlé aussi de la généralité de quelques métaux lourds et leurs dangers sur l'environnement.

La situation peut toutefois être un peu clarifiée en distinguant deux grands types d'effluents métallifères : les eaux de procédés et les eaux usées.

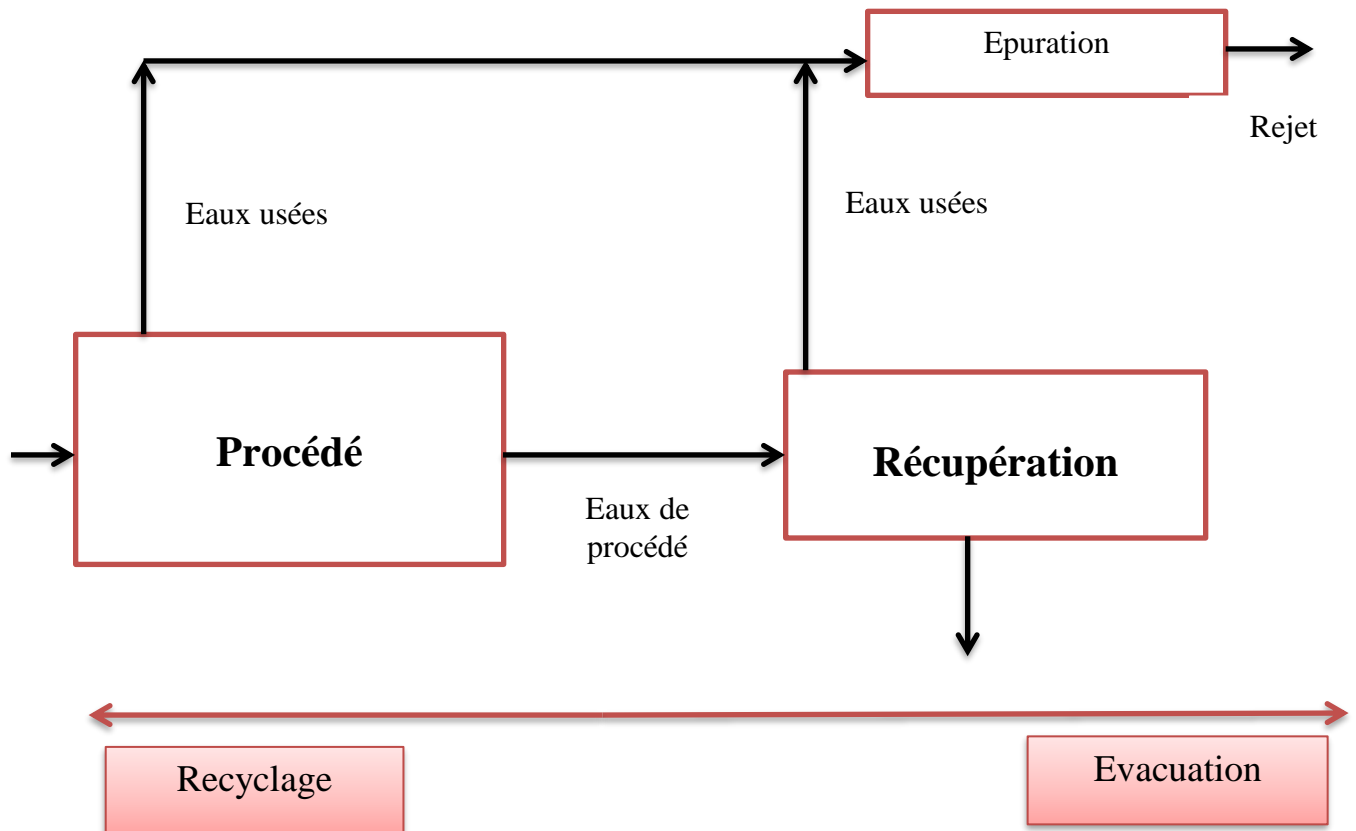


Figure II.1 : Schéma des effluents chargés en métaux lourds dans un procédé industriel [58].

II.2- EPURATION DES EAUX USEES

Une station d'épuration (STEP) de Ghardaïa d'une grande agglomération urbaine comprend une chaîne de traitement dont la complexité dépend du degré d'épuration jugé nécessaire.

Une station d'épuration comprend en général les étapes de traitement suivantes :

- ❖ Prétraitements.
- ❖ Traitements primaires.
- ❖ Traitements physico-chimiques.
- ❖ Traitements secondaires.
- ❖ Traitements tertiaires.
- ❖ Traitement des boues.

II.2.1-Prétraitement

Les collecteurs urbains d'eaux usées véhiculent des matières très hétérogènes et souvent volumineuses. A l'arrivée dans la station d'épuration, les eaux "brutes" doivent subir, avant leur traitement proprement dit, des traitements préalables de dégrossissage, appelés "pré traitements" et destinés à extraire des effluents la plus grande quantité possible d'éléments dont la nature ou la dimension constituerait une gêne pour les traitements ultérieurs.

II.2.2-Dégrillage/dessablage

◆ Le système comprend un ensemble de deux dégrilleurs automatiques (espace entre barreaux de 25 mm) disposés en parallèle.

En cas de mise hors service des dégrilleurs automatiques. Un système de batardeaux calés au-dessus de la cote plan d'eau maximal équipé d'une grille statique (espace entre barreaux de 40 mm) disposé en parallèle permet de by passer complètement l'ensemble du prétraitement.

◆ Au niveau de la jonction avec le collecteur principal des eaux usées de l'ensemble des collecteurs des différents bassins de collecte sont prévus des dispositifs de dessablage : de ce fait, les particules non retenues à ce niveau et qui se retrouvent directement dans les lagunes sont en quantité négligeable et sont évacuées lors des opérations de curage,

-Le dessableur et le dégrilleur sont localisés à l'intérieur du répartiteur principal du traitement primaire.



Figure II.2 : dégrilleur et dessableur.

II.2.3-Traitement primaire

Dans le traitement des eaux usées, le traitement primaire est une simple décantation, éliminant la plupart des solides en suspension. Les bassins de traitement primaire sont généralement coniques, mais il existe d'autres types de bassins de sédimentation. Cette étape élimine environ 70 % des matières minérales et organiques en suspension qui se déposent au fond de la cuve et constituent les boues dites primaires. L'eau potable est obtenue en ajoutant des produits chimiques (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique, etc.). [59].



Figure II.3 : lagunes primaires

II.2.4-Traitement secondaire

Ce sont des traitements biologiques aérobies, similaires à ceux pratiqués en bassin primaire, mais très efficaces.

L'oxygène aide les bactéries à éliminer plus rapidement les polluants, le traitement secondaire élimine entre 90 et 95% des polluants.

Eaux usée + biomasse + oxygène → Eaux épurée+ accroissement de la biomasse + gaz



Figure II.4 : lagunes secondaire

II.2.5- Traitement tertiaire

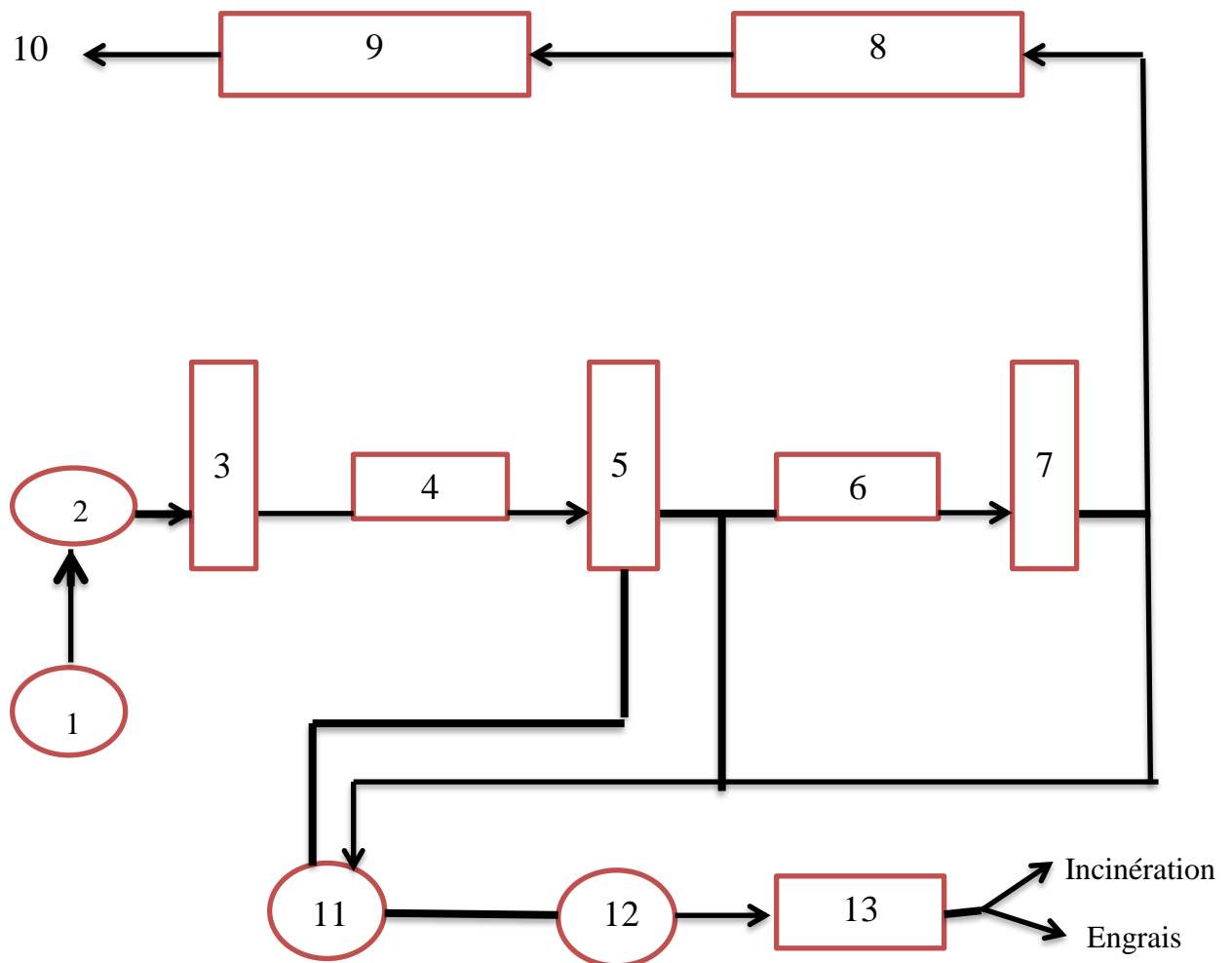
Le terme « traitement tertiaire » peut faire référence à différentes fonctions pour atteindre un niveau de traitement supérieur à celui qui peut généralement être atteint par un traitement secondaire. Le traitement tertiaire permet d'éliminer plus complètement les paramètres conventionnels, comme les matières en suspension, et même certains paramètres à peine éliminés dans le traitement secondaire, comme le phosphore, les nitrates.....etc.

Les étapes qui peuvent être trouvées dans le traitement tertiaire comprennent:

- ❖ La déphosphoration.
- ❖ La désinfection.
- ❖ La dénitrification.

Il faut par ailleurs éliminer les boues provenant des décanteurs primaires et secondaires; à

cette fin, on peut faire appel à divers procédés complémentaires, biologiques ou chimiques dont l'incinération



- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1. Arrivée des eaux usées. | 8. Traitements tertiaires |
| 2. Station de pompage | 9. Désinfection |
| 3. Dégrossissage | 10. Rejet en rivière |
| 4. Dessablage | 11. Épaississeur des boues |
| 5. Décantation primaire | 12. Digesteur des boues |
| 6. Traitement biologique | 13. Déshydratation des |
| 7. Décantation secondaire | |

Figure II.5 : Schéma d'une station comportant la chaîne complète des traitements.

II.2.6- Traitement des boues

Le système consiste à sécher les boues décantées au fond des lagunes primaires et secondaires à l'air libre sur 10 lits de séchage.

❖ Lits de séchage

Les lits de séchage sont implantés à une cote supérieure à celle des lagunes afin de pouvoir évacuer les lixiviats drainés vers les lagunes de manière gravitaire.

En effet, les lits de séchage sont constitués d'une couche de sable lavé surmontant des couches de granulométrie plus importante incluant le réseau de drainage. De ce fait, on assiste dans un premier temps à un ressuyage de l'eau interstitielle qui donc est renvoyée vers les lagunes, et dans un second temps l'évaporation permet l'obtention de siccités élevées.

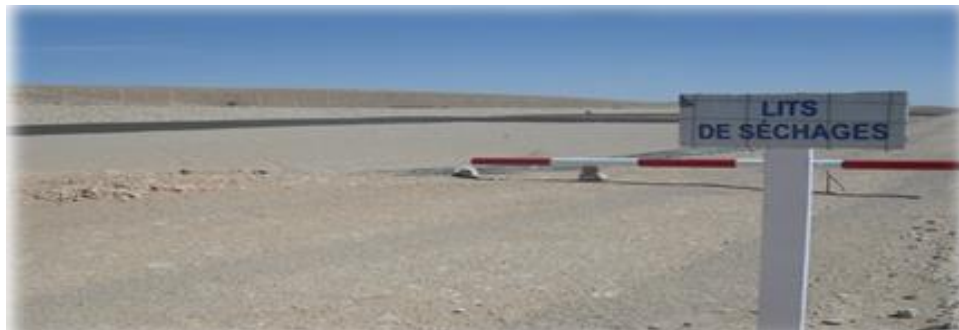


Figure II.6: lits de séchage

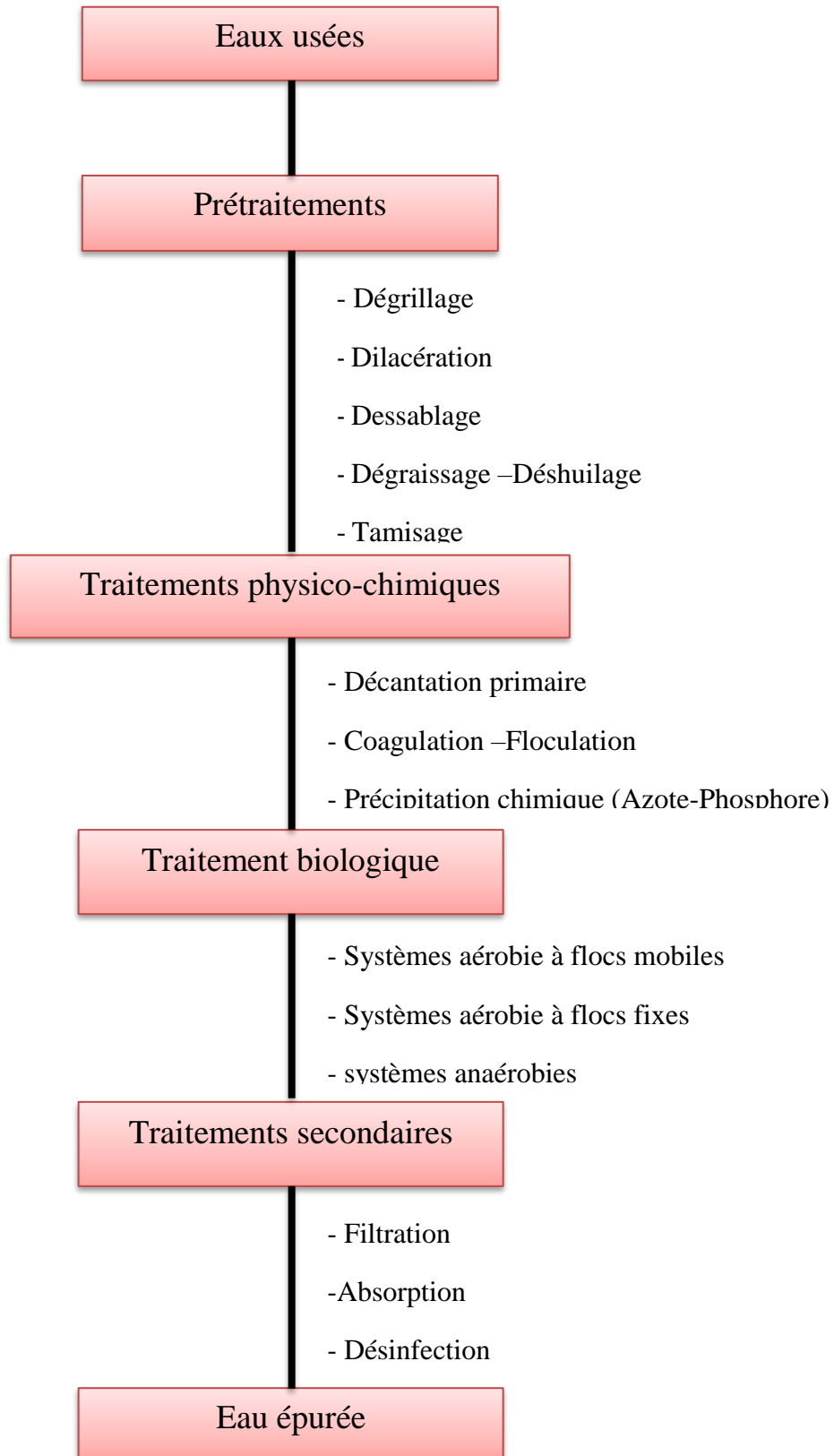
II.3- Evacuation des eaux traitées

Après le traitement dans les bassins secondaires, et à travers les ouvrages de sortie des lagunes, les eaux traitées sont évacuées gravitairement vers le rejet final par deux collecteurs de diamètre 1000mm.

Les eaux épurées sont rejetées directement à l'oued M'Zab.



Figure II.7 : rejet final vers oued M'Zab.

II.4- Les principales opérations unitaires de traitement des eaux**Tableau II.1 :** Les principales opérations unitaires de traitement des eaux

II.5- Généralités sur les métaux lourds

II.5.1- Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples, selon le contexte et les objectifs des recherches menées. D'un point de vue purement scientifique et technologique, les métaux lourds peuvent également être définis comme : Tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm³;

- 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 une définition plus précise. Par exemple, les géologues considéreraient tout métal qui réagit avec la pyrimidine (C₆H₅N) comme un métal lourd. Dans le traitement des déchets liquides, les mauvais métaux lourds sur lesquels nous nous concentrons principalement sont: l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), Zinc (Zn). En sciences de l'environnement, les métaux lourds associés à la notion 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), plomb (Pb), étain (Sn), zinc (Zn). Enfin, dans l'industrie générale, tout métal dont la masse volumique est supérieure à 5 g/cm est considéré comme un métal lourd, A un numéro atomique élevé et présente un danger pour l'environnement et/ou les humains. Dès lors que l'on aborde la question des métaux lourds, il faut garder à l'esprit que ces éléments existent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses, chacune pouvant conférer des propriétés spécifiques (solubilité, toxicité, etc.). Métaux de recherche. En effet, outre les formes minérales les plus simples (ex : Pb²⁺), les métaux lourds peuvent également exister sous des formes organiques, c'est-à-dire liées à des atomes de carbone (ex : plomb tétraéthyle dans l'essence), mais aussi sous forme de complexes Présence (ex : le salicylate de plomb, résultant de la complexation du plomb avec l'humus dans le sol). Dans l'étude des métaux lourds, il faut tenir compte de toutes ces formes, même si elles existent en quantités extrêmement faibles, et des transformations qu'elles subissent dans l'environnement, qui donnent au sujet toute sa complexité. L'étude de toutes ces formes de métaux lourds constitue une discipline en soi et est actuellement appelée études de spéciation des métaux lourds [60]. Certains métaux sont nécessaires pour le

métabolisme cellulaire des organismes vivants comme Cu, Cr, Ni, Zn, Fe, Co, Mn, Se, V, Mo et Sn ; à très faible concentration ce sont les oligo éléments, cependant à plus fortes concentrations, ils deviennent toxiques. D'autres sont considérés toxiques et n'interviennent pas dans le métabolisme cellulaire, même à très faible concentration comme le mercure ; le plomb et le cadmium [61].

II.5.2 Utilisations des métaux lourds

Le problème avec les métaux, surtout les métaux lourds, c'est qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition de nombreux produits et existent à plusieurs niveaux : métallurgique, chimique, pharmaceutique, énergétique, etc. Il semble donc difficile de vivre sans eux et de prendre leur place.

II.5.2.1- Le chrome

Le chrome est utilisé dans les industries métallurgiques et chimiques sous forme de chromite (FeOCrO_2). Il existe également sous forme de ferrochrome et est utilisé dans la production d'acier inoxydable et de divers alliages. Le chrome est également utilisé comme pigment dans les peintures, le caoutchouc, le papier, les encres d'imprimerie ou le cuir tanné. Produit industriellement depuis 1920, le chromage est utilisé pour donner un aspect décoratif et assurer une bonne résistance à la corrosion atmosphérique [62].

II.5.2.2 Le mercure

On obtient le mercure par grillage du cinabre (sulfure de mercure). Il se combine avec d'autres métaux pour former des alliages, appelés amalgames. Il permet d'extraire l'or et l'argent avec lesquels il se combine. On l'emploie dans la fabrication de thermomètres, baromètres, pompes à vides, lampes et redresseurs à vapeurs de mercure. Il sert à l'étamage des glaces, à la fabrication de colorants, il entre dans la composition des cosmétiques, des adhésifs, des filtres des systèmes à air conditionné..etc. Employé en thérapeutique depuis l'Antiquité, le mercure a perdu de son intérêt au profit d'autres médicaments plus actifs et moins toxiques. Sont parfois employés le bichlorure (sublimé) comme antiseptique, le protochlorure (calomel) comme purgatif, les oxydes jaunes et rouges en pommades dermatologique et ophtalmologique [62].

II.5.2.3 Le plomb

Le plomb est présent naturellement en faible quantité dans l'écorce terrestre. On le retrouve dans de nombreux minéraux, du plus commun est le sulfure de plomb. Ce métal est employé dans la fabrication des accumulateurs acides, des composés pour l'essence (plomb tétrastyle, en forte baisse), des pigments, des munitions, pour le gainage de certains câbles ou encore pour la soudure. Les mines et les fonderies de plomb contribuent également à la pollution de l'environnement.

La présence de plomb dans l'eau provient assez rarement de la ressource. La contamination peut résulter du contact avec des conduites en plomb, mais aussi avec d'autres matériaux métalliques ou non dont le plomb est un composant. Il semble que les soudures à l'étain et certains plastiques (par exemple les PVC) sont également susceptibles de libérer du plomb dans l'eau avec laquelle elles sont en contact. Certains essais en laboratoires semblent indiquer que l'émission de plomb serait largement liée à la présence de discontinuités dans les réseaux, c'est-à-dire les vannes et autres raccords.

La teneur de l'eau en plomb est fonction de paramètres physico-chimique. Ainsi des pH inférieur à 7.5 ou des TAC (titre alcalimétrique complet) inférieurs à 5 favorisent la dissolution du plomb. De la même façon, une augmentation de la température de l'eau de 12 à 25°C, multiplie par deux la solubilité du plomb [62].

II.5.2.4 Le zinc

Le zinc, métal couramment répandu sur le globe (0.04g/Kg terre), se rencontre notamment à l'état naturel au niveau des gisements de plomb.

L'industrie emploie ce métal dans des domaines aussi divers que la galvanisation, les alliages (laiton), l'imprimerie, la teinturerie, etc. les sels de zinc sont utilisés pour la fabrication de caoutchouc, de produits luminescents, de piles, d'insecticides, d'engrais, ainsi que dans les industries de traitement de surface et pharmaceutique,.....etc

La concentration de zinc dans l'eau naturelle est généralement faible et diminue encore par suite de son adsorption sur les matières en suspensions et les sédiments. En revanche, la solubilité des sels de zinc peut être importante. La teneur de l'eau de robinet risque d'être

beaucoup plus élevée, en générale entre 0.01 et 1 mg/L, que dans les eaux de surface, à cause de la dissolution de zinc contenu dans les tuyaux galvanisés, les accessoires de plomberie et le laiton. D'une façon générale, plus les eaux sont acides, plus elles sont susceptibles de contenir des concentrations en zinc importantes [62].

II.6- Origines des métaux lourds

De grandes quantités de métaux lourds pénètrent dans l'environnement par des sources naturelles et humaines. Cette pollution provient de diverses sources, telles que la combustion fossile, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, les activités minières, l'agriculture et les déchets liquides et solides. Mais cela peut aussi se produire naturellement à travers les volcans, l'activité des sources chaudes, l'érosion, l'infiltration, etc. En revanche, le cadmium, l'arsenic, et surtout le mercure et le plomb sont introduits dans l'environnement, presque exclusivement par l'homme [63].

Ainsi on distingue les origines suivant :

- Origine géochimique.
- Origine industrielle.
- Origine atmosphérique.
- Origine domestique.
- Origine agricole.

II.6.1- Origine géochimique

Les métaux lourds sont naturellement présents dans la croûte terrestre, ils sont concentrés dans le magma granitique, ils remontent en surface sous l'effet des processus dynamiques des plaques tectoniques, les éruptions volcaniques et les activités des sources thermales. Les roches sont altérées et désagrégées par l'action mécanique de l'érosion et par l'attaque des acides formés dans l'atmosphère (acide carbonique), puis l'eau transporte en aval les débris rocheux et les divers particules mises en solution, et ces dernières s'accumulent dans le lit du cours d'eau lorsque la vitesse de l'eau devient insuffisante pour transporté les particules rocheuses [64].

Element	Roaches cristallines		Roches sédimentaires	
	Roches neutres	Granites	Argiles-schistes	Grés
Cr	50	25	100	35
Ni	55	8	95	2
Cu	35	20	57	-
Zn	72	60	80	16
As	2.4	1.5	6.6	1
Se	0.5	0.5	0.6	0.5
Mo	0.9	1	2	0.2
Cd	-	0.1	0.3	<0.01
Sn	-	3	10	<0.1
Hg	-	0.08	0.4	0.03
Pb	15	20	20	7

Tableau II.2 : Teneur moyenne en métaux lourds de différentes roches (en mg/kg) [64].

II.6.2-Origine industrielle

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement et de transport) y ont rejeté leurs effluents. Le tableau suivant donne des exemples d'utilisations industrielles de quelques métaux lourds [64].

II.6.3- Origine atmosphérique

Présents à l'état de traces dans l'atmosphère, les métaux lourds sont principalement sous forme particulaire, ce qui leur permet d'une part d'être transportés sur de longues distances, et d'autre part de pénétrer dans les voies respiratoires des organismes vivants, ils sont aussi à l'origine de la pollution des eaux de pluies. Leur présence dans l'atmosphère est essentiellement due aux activités industrielles, aux différents moyens de transport et à des sources naturelles, telle que les feux de forêts, les éruptions volcaniques et par entrainement des particules provenant du sol.

II.6.3.1- L'industrie

Les retombées atmosphériques proviennent essentiellement de la combustion de charbons, de pétrole, de l'industrie des métaux et du traitement des déchets, ainsi que d'autres processus industriels.

Le tableau suivant nous renseigne sur certains métaux lourds.

Polluant	Concentration à 1Km (mg/m³)	Concentration à 10Km (mg/m³)	Valeur limite d'exposition (mg/m³)
Zinc (Zn)	23.50	4.185	5
Plomb (Pb)	3.02	0.558	0.5
Cuivre (Cu)	1.51	0.279	1
Chrome (Cr)	0.75	0.223	1
Cadmium (Cd)	0.34	0.056	0.05

Tableau II.3 : estimation de certains métaux lourds émis par la décharge d'Oued Semar [64].

II.6.3.2- Les transports

La circulation automobile et les infrastructures routières constituent aussi des sources de métaux lourds. On observe sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts de zinc et de cadmium provenant de l'usure de pneus (le zinc entre dans la composition des pneumatiques, le cadmium l'accompagne comme impureté).

Le tableau II.3 indique les principales sources de métaux lourds engendrées par les véhicules et les voies de circulation.

Provenance	Métaux lourds
Lubrifiant : additifs	Zinc (Zn), Cadmium (Cd), Molybdène, Cobalt, Baryum
Pneumatiques: stabilisants des caoutchoucs	Cadmium (Cd), Zinc (Zn)
Équipements de protection : glissière, clôture, usure de la chaussée	Zinc (Zn), Cadmium (Cd), Manganèse, Chrome
Pièce d'usure des véhicules : freins	Zinc (Zn), Cadmium (Cd), Cuivre, Chrome, Manganèse

Tableau II.4: Sources routières en métaux lourds. [65].

Les émissions de l'atmosphérique sont à l'origine de la pollution des eaux de pluie. Les substances polluantes sont en suspension sous forme de gaz, de vapeurs de composés organiques ou minéraux, de particules solides (poussières $\Phi > 100\mu\text{m}$) ou liquides (aérosols $\Phi < 100\mu\text{m}$). Les apports en métaux lourds par les eaux pluviales sont représentés dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Apports en métaux lourds par les eaux pluviales en g/hab/an. [66].

Sources	Zn	Cr	Pb	Cd
Pluie	3.4	0.05	0.95	0.04
Précipitations sèches	1.25	0.05	1	0.04
Trafic routier	0.805	1.595	9.2	0.005
Corrosion	13.955	-	-	0.03
Total	18.955	1.695	11.15	0.115

II.6.4- Origine domestique

Les métaux lourds proviennent des différents usages domestiques de l'eau, elles se répartissent en eaux ménagères (eau de salle de bain et cuisine) qui sont généralement chargées de détergents, de solvants, de graisses et de débris organiques. Il s'agit aussi des rejets des toilettes, auxquels peuvent s'ajouter selon l'importance et le type d'agglomération, les eaux usées d'ensembles collectifs (Hôpitaux, Ecoles et parkings) et celles des activités artisanales et

commerciales (cabinets médicaux, pharmacie, ateliers photo et ateliers de tôlerie) ou urbaine qui sont à l'origine de la corrosion des conduites, dans les réseaux intérieurs des immeubles et au niveau des branchements entre le réseau public et le compteur de l'abonné, qui est la source d'une fraction importante de la charge en cuivre et plomb des eaux usées, le ruissellement des eaux pluviales sur les toitures, les chaussées et d'une manière générale sur l'ensemble des surfaces imperméables de la cité qui conduit à l'enrichissement en plomb, zinc et nickel de l'effluent.

Métal	Zn	Cr	Hg	Cd
Fourchette d'estimation	10 - 21	0,6 – 1,2	0,03 – 0,06	0,10 - 0,20

Tableau II.6: indique la fourchette d'estimation des apports domestiques en métaux lourds [66].

II.6.5- Origine Agricole

Les activités agricoles sont également à l'origine d'une contamination de l'environnement. Le Sulfate de cuivre (bouillie bordelaise) est utilisé pour traiter les vignes et les arbres fruitiers. L'arséniate de plomb ou des dérivés mercuriels ont été utilisés dans le passé comme pesticides. Certains engrais, fabriqués à partir de minerais riches en phosphates, peuvent aussi avoir de fortes concentrations en cadmium présent en impureté. Les boues des stations d'épuration, les composts d'ordures ménagères, le fumier de bovin (tableau I.8) ou le lisier utilisé pour amender les surfaces agricoles sont également susceptibles d'être contaminés par les métaux.

Engrais	Zn	Cr	Pb	Cd
Engrais phosphates	50 – 600	90 – 1500	0,5 – 40	9 – 100
Engrais azotés	2 – 10	6 – 10	0,5 – 10	0 – 10
Engrais potassiques	1 – 15	0,1 – 15	5 – 15	0,1 – 2

Tableau II.7: donne les fourchettes de variation des teneurs en métaux lourds dans les engrais [67].

Elément	Fumier de bovins
Zn	75 – 500
Cd	0,3 - 1,5
Cr	5 – 60
Pb	5 – 90

Tableau II.8 : Fourchettes de variation des teneurs en métaux lourds du fumier de bovins en g/t de MS. [68].

II.7-Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux dépend de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental et de leur potentiel d'accumulation chez l'animal puis chez l'homme à chaque étape de la chaîne alimentaire. En particulier, la distinction entre le mercure, le plomb et le cadmium, qui d'une part ne peut pas prouver un effet positif sur l'activité biologique, d'autre part peut être à l'origine de maladies graves; par exemple, l'absorption du plomb entraîne un empoisonnement au plomb, qui est particulièrement grave chez les enfants. Les métaux peuvent affecter négativement les organismes vivants.

II.7.1- Sur l'organisme humain

Ces métaux ont plusieurs effets néfastes dans l'organisme humains sur le système nerveux avec l'apparition de difficultés d'élocution de trouble psychique, de troubles de sensibilité et une altération de l'audition. Sur le système rénal, la présence du cadmium par exemple entraîne une augmentation de l'excrétion unitaire ce qui entraîne l'élimination des Protéines, du calcium et du phosphore et des répercussions aux niveaux osseux. Ils agissent sur le système respiratoire en provoquant l'asthme et ils peuvent être également responsables de certains cancers [69].

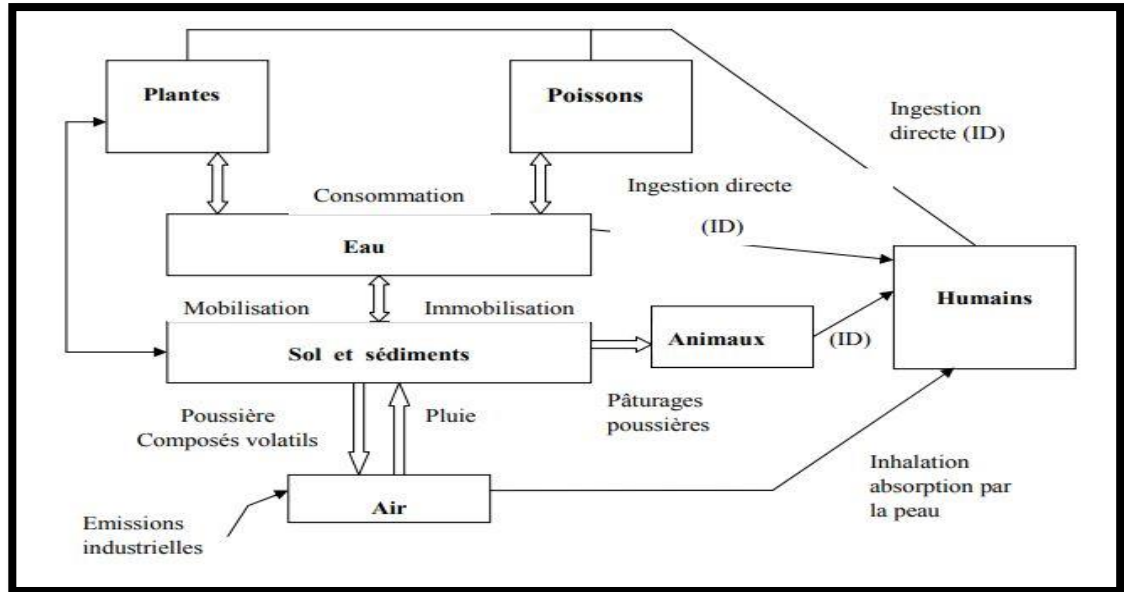


Figure II.8 : Différents voies d'exposition pour l'homme. [70]

- Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte
- toutes les caractéristiques de la vie et peut provoquer des maladies graves. Le tableau
- nous renseigne sur l'effet que peut avoir certains métaux lourds sur la santé humaine.

Métaux	Effets sur la santé
Chrome	Troubles respiratoires, inflammations des muqueuses, ulcères, cancérigène avéré
Plomb	Neurotoxique, responsable de saturnisme, troubles du développement cérébral, perturbations psychologiques et difficultés d'apprentissage scolaire chez les enfants, peut-être cancérigène.
Aluminium	Neurotoxique, suspecté de jouer un rôle dans la maladie d'Alzheimer
Cuivre	Irritation des muqueuses respiratoires et oculaires, douleurs épigastriques, céphalées, nausées, étourdissements, vomissements, diarrhée, tachycardie, une insuffisance rénale
Nickel	Atteinte du système respiratoire, cancérigène avéré

Tableaux II.9 : Principaux effets des métaux lourds sur la santé [71].

II.7.2- sur la faune et la flore du sol

Une concentration excessive de métaux lourds dans le sol peut se traduire par des modifications quantitatives et qualitatives de la flore (bactéries, champignons et algues...etc.) et la faune du sol (vers de terre, fourmis, coléoptères, termites, araignées, nématodes, mollusques, protozoaires....etc.). Dans les cas extrêmes, des fonctions biologiques du sol peuvent être altérées et des effets phytotoxiques peuvent être observés, avec des conséquences sur le fonctionnement des cycles biogéochimiques.

Au plan quantitatif, les effets toxiques d'une concentration excessive d'éléments traces se manifestent par une chute plus au moins importante de l'abondance des microorganismes ou du niveau de la biomasse microbienne, et une altération de la structure de cette communauté. A l'origine de ces manifestations toxiques, se trouve principalement l'inactivation d'enzymes par fixation irréversible d'éléments traces sur des protéines à activité enzymatique. Au plan qualitatif, les modifications de la faune et la flore du sol sous l'influence des éléments traces résultent principalement de la sensibilité différentielle des différents genres et espèces. Au-delà d'un certain seuil, seuls les microorganismes les plus résistants peuvent survivre, d'où une diminution de la diversité. [71].

II.7.3- Sur les animaux marins

Dans le cas des métaux, l'eau est l'élément fondamental de la pollution, et dans le cas d'autres composés, ils facilitent de nombreuses réactions chimiques. Par exemple, la concentration en nickel dans les petits crustacés est d'environ 6 mg/l [66]. En conclusion, au-delà d'un certain seuil, les métaux sont dangereux aussi bien pour l'homme que pour les animaux aquatiques.

les métaux ne sont pas dégradables au cours du temps, ils sont toxiques même à très faible concentration, ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de la matière dans les chaînes trophiques. 25% des contaminations par les métaux lourds sont dues aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, ...etc.) [72].

II.8- Norme et réglementation

Selon les normes Algériennes de rejets d'effluents, les eaux usées collectées dans les réseaux Les eaux usées provenant directement des villes ou des industries ne doivent pas être rejetées dans un milieu récepteur naturel si elles ne respectent pas les normes fixées par la réglementation. Le Journal Officiel de la République Algérienne Décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, Réglementation des rejets d'effluents liquides, clause 2, définit les rejets d'effluents liquides industriels Par exemple, tout déversement, écoulement, pulvérisation et dépôt direct ou indirect causé par une activité industrielle. En outre, l'article 3 de la section 1 du décret n° 06-141 du 19 avril 2006 dispose Ces valeurs d'émission sont exprimées en concentrations de différents paramètres combinés entre eux dans le tableau II.11.

Paramètres	Valeur limités (mg/L)	Paramètres	Valeurs limités (mg/L)
Température	30°C	Cuivre total	0.5
PH	6.5 à 8.5	Zinc total	3
Aluminium	3	Fluor	15
Cadmium	0.2	Etain total	2
Fer	3	Chrome total	0.5
Manganèse	1	Chrome (III)	3
Mercure total	0.01	Chrome (VI)	0.1
Nickel total	0.5	Chlore actif	1
Plomb total	0.5	PCB	0.001
Azote	30	Détergents	2
Phosphates	2	MES	35
Phosphore total	10	DBO5	35
Cyanures	0.1	DCO	120

. **Tableau II.10** : Valeurs limitées des paramètres de rejet d'effluents dans un milieu récepteur

II.9- Les procédés de récupérations des métaux

Les procédés sont basés sur des 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, flottation et filtration. Il existe différentes techniques de récupérations des métaux contenues dans l'effluent, les déchets de raffinage et dans les alliages. Les principaux procédés de traitements sont:

- ✓ Précipitation chimique ;
- ✓ Cémentation;
- ✓ Extraction par membrane;
- ✓ zéolithes naturelles;
- ✓ Adsorption;
- ✓ Electrolyse [63].

II.9.1 Précipitation chimique

Les précipitations consistent en de fortes transitions de composés métalliques se dissociant (sels en solution) en composés extrêmement insolubles qui peuvent être récupérés par les techniques traditionnelles de séparation solide-liquide telles que la filtration, la sédimentation ou toujours la flottaison. Hélas, cette opération nécessite toujours l'ajout de réactifs de précipitation pour obtenir la transformation chimique recherchée.

Les précipitations ont longtemps été utilisées pour manipuler des solutions contenant de grandes quantités de métaux. L'objectif principal à l'époque était de récupérer les métaux au lieu d'épurer l'effluent [73]. Bien entendu, ces limitations sont liées à la solubilité des composés métalliques formés d'une part et à la solubilité des composés métalliques formés d'autre part. La recyclabilité de ces composés.

II.9.2 Cémentation

C'est une technique très employée (hydrométallurgie); le métal en solution dans la phase aqueuse est extrait par agitation avec une phase organique non miscible sur laquelle se fixe le métal. Les phases sont ensuite séparées et la phase aqueuse est recyclée ou rejetée dans le milieu récepteur après traitement [74].

II.9.3 Extraction par membrane

C'est une technique coûteuse employée également pour la récupération des métaux ; elle est sujette au colmatage des membranes ce qui limite son utilisation [74].

II.9.4 zéolithes naturelles

Bien que leur capacité de liaison soit inférieure à celle des résines synthétiques, les zéolithes naturelles ont été systématiquement étudiées en raison de leur faible coût. Les plages de liaison des métaux lourds des clinoptilolites sont de 1,6 meq/g pour Pb^{2+} et 0 pour Hg^{2+} , par ordre décroissant [74]:



II.9.5 Adsorption

L'adsorption implique l'immobilisation d'ions ou de molécules sur des surfaces solides par divers mécanismes de surface, généralement pas un simple échange de charge. Le procédé de coprécipitation précité implique notamment l'intervention du mécanisme d'adsorption des ions métalliques sur le matériau de précipitation.

L'adsorbant le plus couramment utilisé dans le traitement de l'eau est le charbon actif. Cela a une bonne capacité de liaison pour les métaux lourds tels que le cobalt et le mercure. Le charbon actif, largement utilisé pour éliminer les composés organiques des effluents liquides, est rarement utilisé pour récupérer les métaux. Les quelques études fiables menées dans ce domaine concernent le chrome et le mercure.

II.9.6 Electrolyse

C'est un procédé électrochimique bien connu, entre autre en purification des métaux; il permet de réduire les cations métalliques à l'état élémentaire. La cellule électrochimique est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant: une anode (électrodéposition) et une cathode.

L'électrolyse est mise en œuvre grâce aux réactions d'oxydoréduction suivantes:

- Réaction d'oxydation à l'anode ou on observe la formation des cations.
- Réaction de réduction à la cathode ou on observe la formation du dépôt métallique.

En générale, ce procédé est utilisé pour le traitement des eaux à fortes teneurs en métaux de l'ordre de quelques g/l, cependant le cout du réacteur (électrolyseur) reste élevé [74].

Conclusion

Durant deux jours de stage dans la station d'el Atteuf nous avons accompli une étude générale sur les étapes et les méthodes du traitement des eaux usées et la conservation de l'environnement des graves dangers qui causent la mort lente sur tous les êtres vivants



Chapitre III :

Matériels et méthodes

III-1 Introduction

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

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

III-2 Echantillonnage

L'effluent à traiter est obtenu à partir de regard raccordés au réseau d'assainissement urbain qui drainent vers la station de la quanage sis a la commune de Bounoura wilaya de Ghardaïa (l'El-Atteuf).



Figure III.1 : Lieu duquel est prélevé l'échantillon de rejet brut à analyser.

III.3- METHODES DE SYNTHÈSE

III.3.1-Réactifs utilisés pendant la synthèse

Les principaux réactifs utilisés au cours des synthèses des zéolithes de type A et X du solvant sont regroupés avec leurs caractéristiques dans le tableau III-1 Le solvant utilisé

est l'eau bidistillée d'une grande pureté et la figure III-2 Principaux réactifs utilisés lors de la synthèse de la zéolithe A et X

Réactifs	Pourcentage en poids				Fournisseur
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	
Silice colloïdale (LudoxAS40)	40	-	-	60	SIGMAALDRICH
oxyde d'aluminium	-	100	-	-	BIOCHEM
Soude en pastilles	-	-	NaOH > 98%	-	VWR Prolabo

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



Figure III-2 : Principaux réactifs utilisés lors de la synthèse de la zéolithe A et X.

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

III.3.2.1-Protocole de synthèse de la zéolithe de type A

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



Le protocole opératoire adopté est comme suit :

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

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

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

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

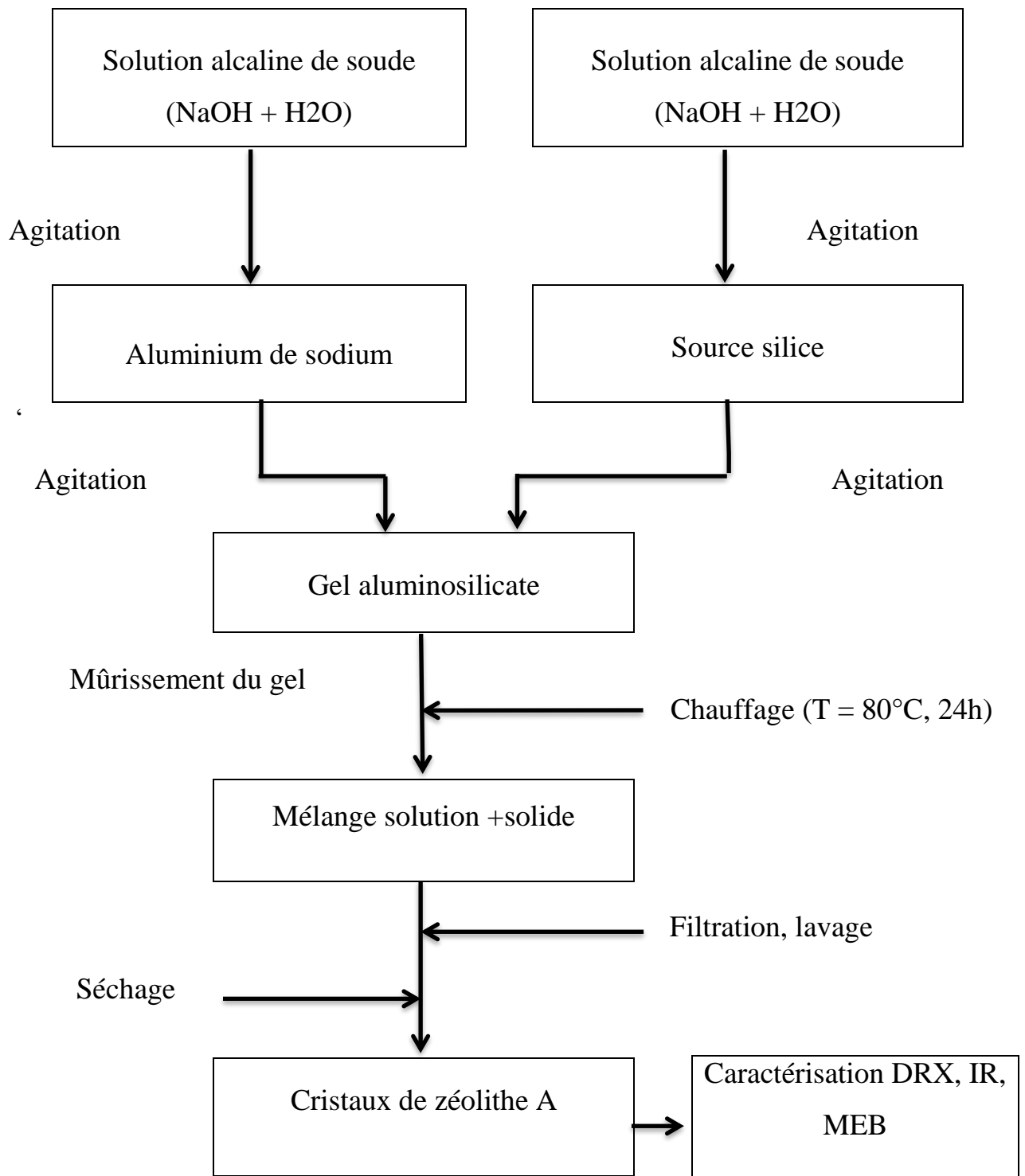


Figure III.3 : Organigramme de synthèse de la zéolithe de type A.

III.3.2.2-Protocole de synthèse de la zéolithe de type X

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



Le protocole opératoire adopté est comme suit :

- On prépare deux solutions, une solution A (solution de silicate de sodium) et une solution B (solution d'aluminate de sodium) :

- **Solution A** : on dissout, sous agitation, les pastilles de soude dans l'eau déminéralisée, puis on ajoute à cette solution la source de silice ; le mélange est maintenu sous agitation pendant quelques minutes.

- **Solution B** : on prépare une solution de soude, puis on ajoute sous agitation la solution d'aluminate de sodium. La solution est agitée pendant quelques minutes.

- On verse la solution B dans la solution A, le mélange ainsi formé, est soumis à une homogénéisation pendant 30 minutes à la température ambiante;

Les mélanges réactionnels sont transférés dans des autoclaves en acier inoxydable chemisés de téflon, puis chauffés à 105 °C pendant 7 jours sans agitation.

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

Le protocole de synthèse de la zéolithe de type X est schématisé dans la figure III.4

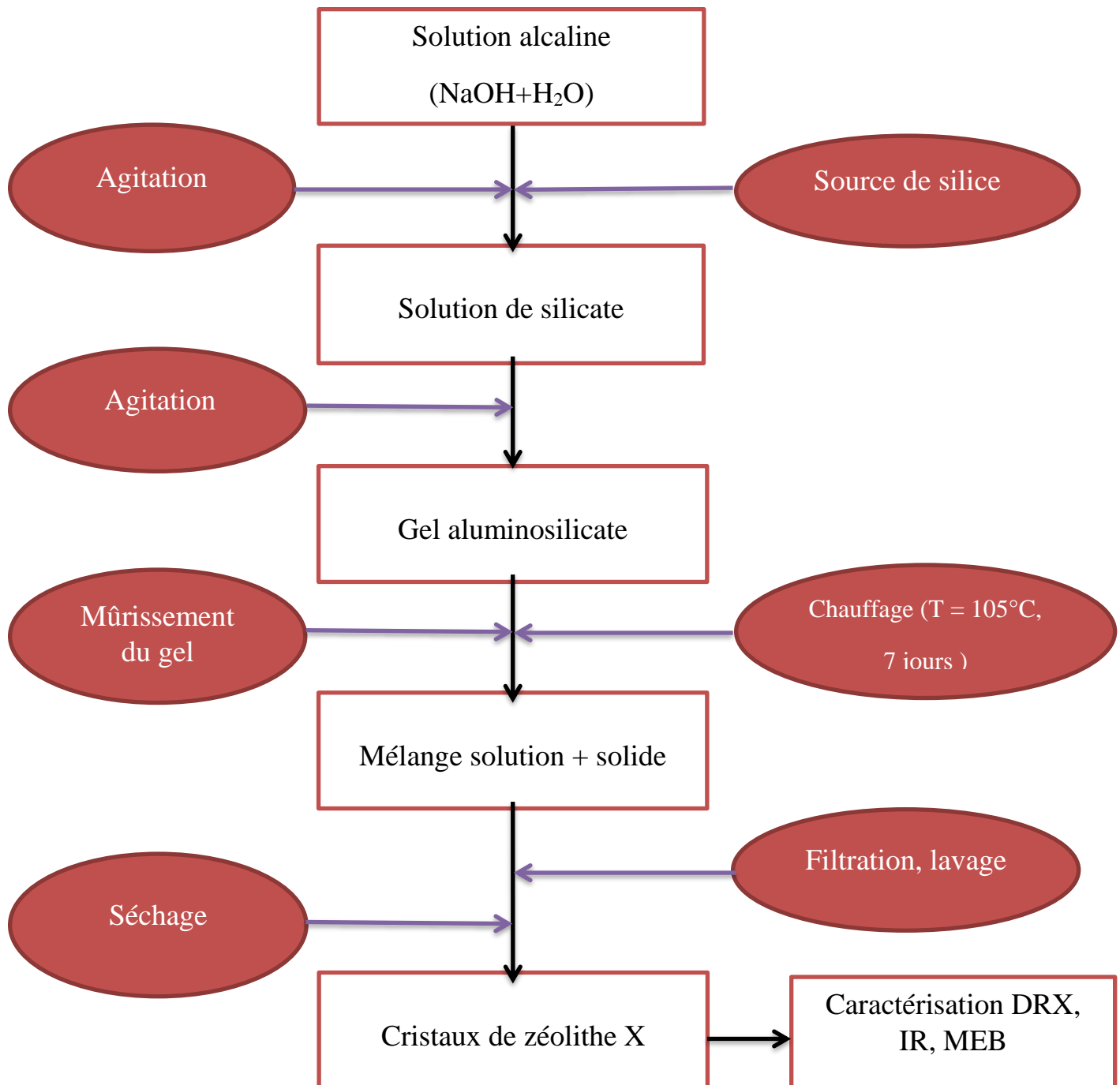


Figure III.4 : Organigramme de synthèse de la zéolithe de type X.

III.3.3-Mode opératoire

III.3.3.1-Matériels et produits

Matériels de laboratoire	Produits
- Bécher	- eau distillée
- papier filtre	- NaOH
- verre de Montre	- Al ₂ O ₃
- Agitateur	- SiO ₂
- Balance	- H ₂ O
- Pipeteur	
- Téflon	

III.3.3.2-Préparation gel aluminosilicate




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

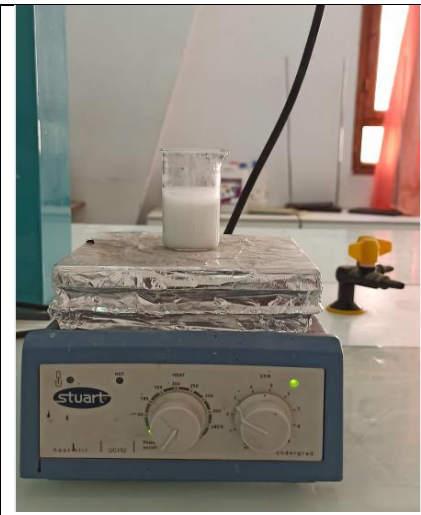


Les récifs sont mélange par des quantités bien déterminées dans l'ordre:

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

Le mélange est agite vigoureusement au cours de l'ajout des réactif pendant 24 heures

Le gel obtenu est appelle aluminosilicate.

		
Agitateur	Téflon	Après mélange trois produit (NaOH+H ₂ O+Al ₂ O ₃)

		
Enfin Ajoute Ludox SiO ₂ par goutte à goutte chaque 3 min	On verse se gel dans un téflon vierge	Réacteur de synthèse contenant de téflon

III.3.3.3- Cristallisation

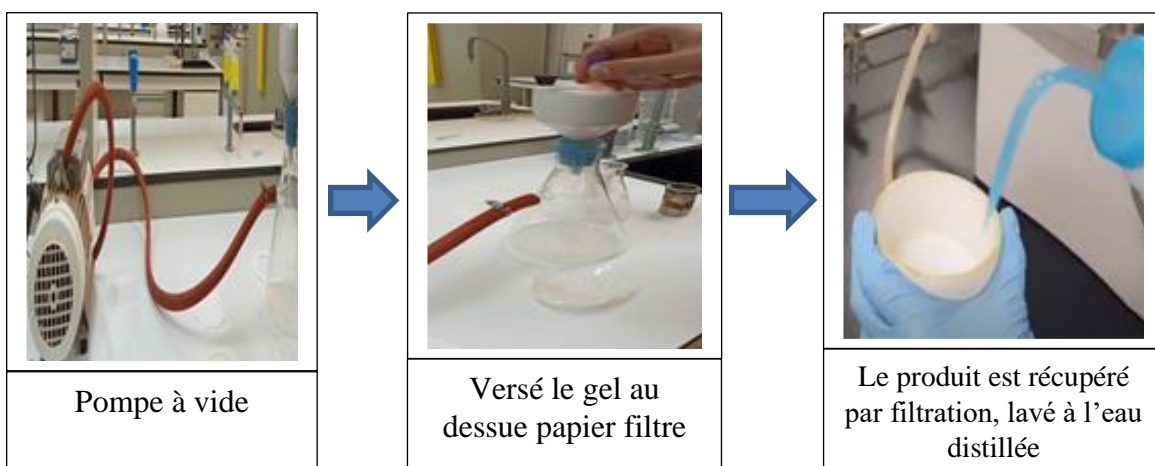
Elle permet de mettre le gel aluminosilicate dans une étuve réglée à la température de 80°C, cette dernière est appelé la température de cristallisation pendant 3jour pour faire la cristallisation



III.3.3.4-Filtration

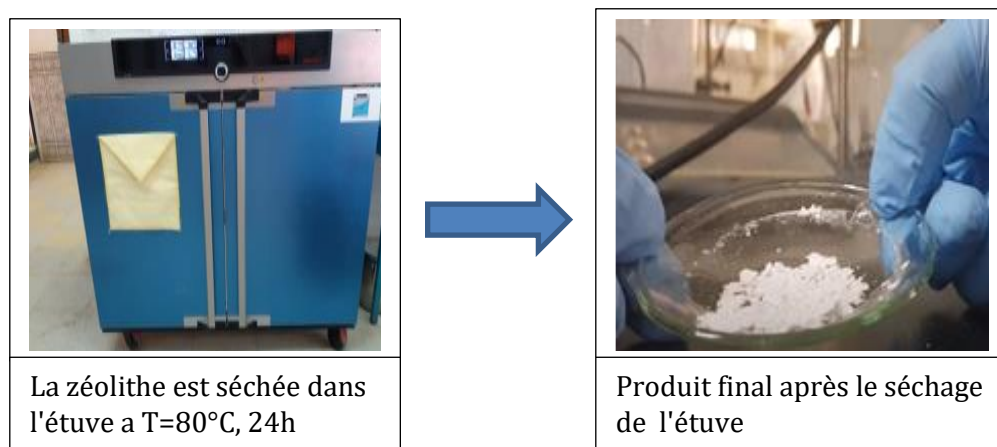
Le mélange obtenu, qui se présente sous forme d'une phase solide et d'une phase liquide est filtré dans un pompe à vide pour récupérer la phase solide.

Afin de récupérer la phase solide. Cette dernière est lavée à l'eau distillée jusqu'à la quasi-neutralité des eaux de lavage pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes.



III.3.3.5-Séchage

Enfin, la zéolithe est séchée dans un discounteur et dans l'étuve a $T=80^{\circ}\text{C}$, 24h



III.3.4-Techniques de caractérisation des zéolithes de type A et X

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 :

III.3.4.1-La diffraction des rayons X (DRX)

- ✓ Solide cristallisé donne lieu à une diffraction des rayons X dans des directions caractéristiques de ses distances inter-réticulaires. Les méthodes expérimentales consistent en la mesure de l'angle de diffraction.

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

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

Où :

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

θ : angle de Bragg ;

λ : longueur d'onde du rayonnement en Å.

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

Les diffractogrammes des rayons X des zéolithes de type LTA et X sont présentés respectivement dans les tableaux III.2 et III.3

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

L'identification des phases formées est faite à partir des diagrammes de diffraction de rayons X donnés dans la collection des diagrammes de poudre de diffraction des rayons X simulés pour les zéolithes, ceci par l'intermédiaire des distances inter-réticulaires et de l'intensité des raies de diffraction correspondantes. Les solides obtenus par filtration des prélèvements effectués dans le

milieu de synthèse tout au long de la cristallisation ont été caractérisés par diffraction de rayons X.

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

COMPOSITION : $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}(\text{H}_2\text{O})_{216}$
 CRYSTAL DATA : Cubic Fm3c (226)
 A =24.61 b =24.61 c =24.61
 α =90.00 β =90.00 γ =90.00

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

Tableau III.2. Diffractogramme des rayons X de la zéolithe de type A [75].

COMPOSITION: $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} (\text{H}_2\text{O})_{220}$

Synthetic, hydrated

CRYSTL DATA: Cubic Fd3 (203)

a=25.028 b=25.028 c=25.028

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

X-ray single crystal refinement R=0.09

2 θ	d	Irel	h	k	l	2 θ	d	Irel	h	k	l	2 θ	d	Irel	h	k	l
06.12	14.450	100.0	1	1	1	31.98	2.798	2.0	8	4	0	46.47	1.954	0.3	12	4	2
10.00	8.849	10.4	2	2	0	31.98	2.798	1.8	0	4	8	47.06	1.931	0.4	10	8	2
11.73	7.546	3.2	3	1	1	32.60	2.747	0.5	7	5	3	47.06	1.931	0.2	2	8	10
12.25	7.225	0.2	2	2	2	32.60	2.747	0.2	9	1	1	48.24	1.887	0.2	12	4	4
15.43	5.742	6.1	3	3	1	32.60	2.747	0.1	3	5	7	48.68	1.871	0.2	9	7	7
17.36	5.109	0.1	4	2	2	32.80	2.731	0.1	8	4	2	49.82	1.830	0.2	13	3	3
18.42	4.817	1.2	5	1	1	32.80	2.731	0.1	2	4	8	49.82	1.830	0.2	9	9	5
18.42	4.817	0.3	3	3	3	33.59	2.668	3.6	6	6	4	50.53	1.806	0.2	8	8	8
20.07	4.424	2.1	4	4	0	34.18	2.624	0.6	9	3	1	50.95	1.792	0.2	13	5	1
21.00	4.231	0.5	5	3	1	34.18	2.624	0.6	1	3	9	50.95	1.792	0.2	11	7	5
22.47	3.957	1.2	6	2	0	35.13	2.554	0.5	8	4	4	50.95	1.792	0.2	1	5	13
22.47	3.957	0.2	0	2	6	36.62	2.454	0.1	2	6	8	50.95	1.792	0.1	5	7	11
23.31	3.817	6.3	5	3	3	37.34	2.408	1.2	6	6	6	51.65	1.770	0.2	0	2	14
23.58	3.773	0.6	6	2	2	37.34	2.408	0.2	10	2	2	51.65	1.770	0.2	14	2	0
24.64	3.612	0.2	4	4	4	39.95	2.257	0.2	11	1	1	51.65	1.770	0.8	10	10	0
25.42	3.505	0.2	5	5	1	39.95	2.257	0.3	7	7	5	53.16	1.723	0.8	11	9	3
26.65	3.345	3.3	6	4	2	40.79	2.212	1.2	8	8	0	53.16	1.723	0.6	3	9	11
26.65	3.345	2.5	2	4	6	41.29	2.187	0.2	9	7	1	56.49	1.629	0.1	2	6	14
27.37	3.258	0.1	7	3	1	41.29	2.187	0.4	11	3	1	57.39	1.606	1.0	11	11	1
29.21	3.058	1.3	7	3	3	41.29	2.187	0.3	1	3	11	57.39	1.606	0.1	13	7	5
30.30	2.950	1.9	8	2	2	41.29	2.187	0.2	1	7	9	57.39	1.606	0.1	5	7	13
30.30	2.950	1.0	6	6	0	41.45	2.178	0.1	8	8	2	57.39	1.606	0.1	9	9	9
30.94	2.890	0.4	7	5	1	42.59	2.123	0.6	11	3	3	58.42	1.580	0.1	11	9	7
30.94	2.890	6.2	5	5	5	43.39	2.086	0.3	8	8	4	58.42	1.580	0.1	1	9	13
30.94	2.890	0.4	1	5	7	46.32	1.960	0.2	9	9	1	59.06	1.564	0.2	16	0	0
31.15	2.871	0.3	6	6	2	46.47	1.954	0.3	2	4	12	59.44	1.555	0.1	3	5	15

Tableau III.3 : Diffractogramme des rayons X de la zéolithe de type X [75].

Le pourcentage de cristallinité de la zéolithe A été calculé en faisant le rapport de la somme des aires de certains pics caractéristiques de la zéolithe A synthétisée (Tableau III.4) à celle des aires des pics correspondant à l'échantillon de zéolithe A de référence (100% cristallin) analysé dans les mêmes conditions.

Hkl	311	320	321	410
D	3,714	3,417	3,293	3,987

Tableau III.4. Pics caractéristiques de la zéolithe de type LTA

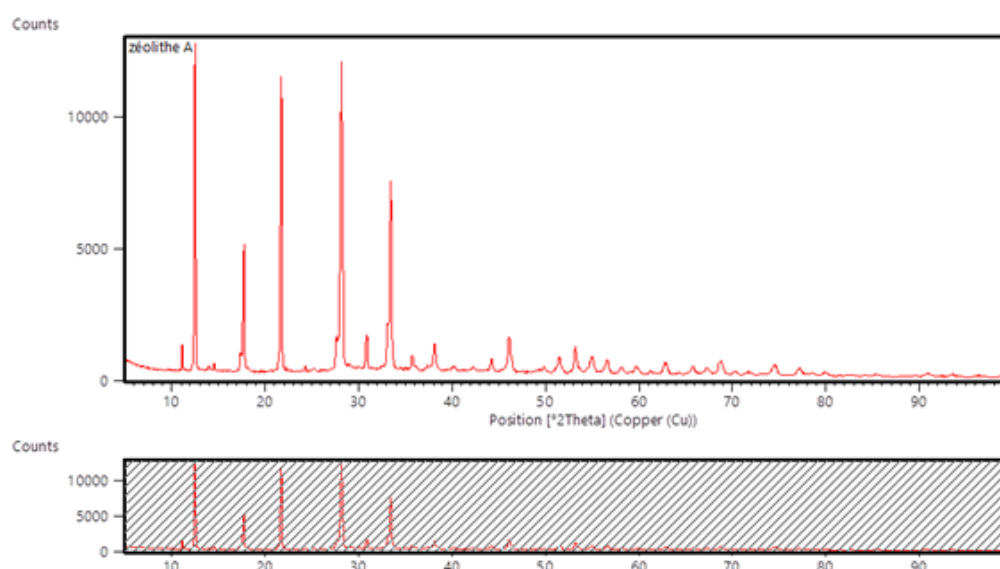


Figure III.5 : Spectre de DRX de la faujasite A.

III.3.4.2-La spectroscopie infrarouge (FTIR)

En générale, le spectre de vibration de la zéolithe faujasite se compose de deux types de bandes :

- Des bandes dues aux vibrations internes des tétraèdres TO₄ (T = Si, Al) qui constituent l'unité primaire de la structure. Elles sont peu sensibles aux vibrations Structurales;
- Des bandes correspondant aux vibrations des tétraèdres TO₄ les uns par rapport aux autres. Elles sont évidemment sensibles à la façon dont les tétraèdres sont connectés eux. Dans le cas des zéolithes ou chaque oxygène d'un TO₄ est partagé entre deux tétraèdres en formant des unités

secondaires de construction telles que des anneaux avec 4, 5, 6, tétraèdres, ces vibrations sont spécifiques de la structure de la zéolite (vibration externe).

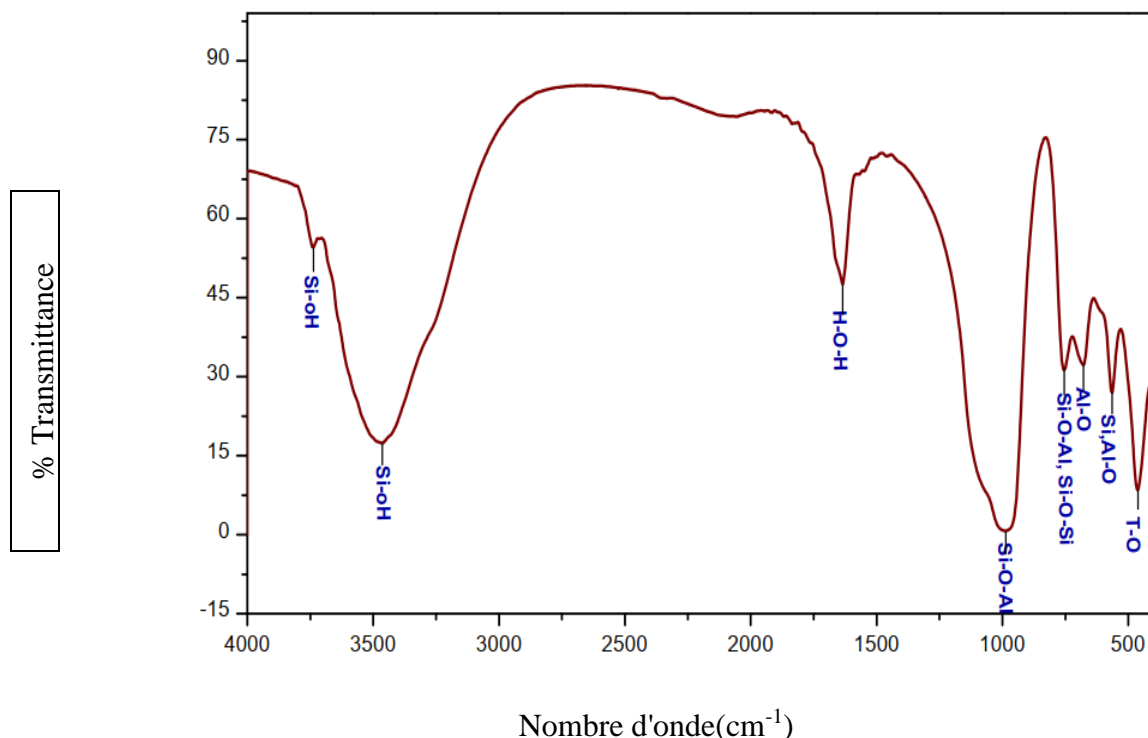
Les propriétés superficielles d'un matériau solide microporeux, lorsqu'elles dues à

L'existence d'un groupement dont les vibrations se trouvent dans le domaine de 4000-400 cm^{-1} peuvent être étudiées directement.

Mais un grand nombre de sites superficiels ne peuvent être détectés que par l'utilisation une sonde, c'est-à-dire les molécules, sont capables de s'adsorber sur ces sites et de la posséder des vibrations dont les changements des fréquences seront reliés à la nature des sites.

	Type de liaison	nombre d'onde (cm^{-1}) réf [77]	nombre d'onde (cm^{-1}) Echantillon élaboré X (FAU)
Vibrations Internes (tétraèdres TO4)	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1250-950	989.4
	Elongation symétrique Al-O	720- 650	679.1
	Déformation T- O	500 -420	463
Vibrations Externes	Double cycle 2C4 et 2C6 Vibration des sommets tétraèdres Si, Al-O	650- 500	565.1
	Ouvertures des pores	420-300	-
	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si	820-750	755.1
	Elongation asymétrique Si-O-Al	1150-1050	-

Tableau III.5: Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la faujasite X élaborée.



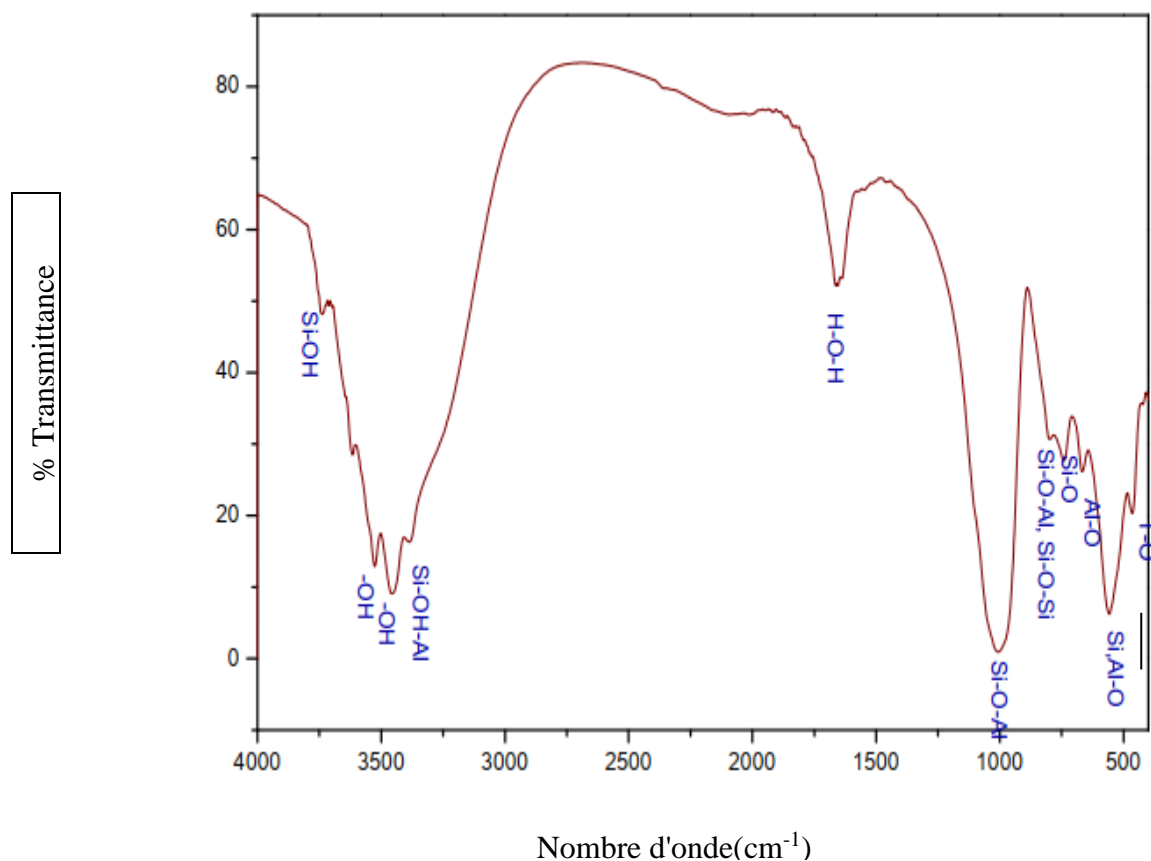
C:/Documents and Setting / Client / Application Data/OPUS-65/MEAS zeolite A 0 zeolite X instrument type and / ou accessory 15/03/2020

Figure III.6: Spectre infra-rouge de la faujasite X.

La caractérisation de la phase cristalline par spectroscopie infrarouge dans la structure de la zéolithe A

	Type de liaison	nombre d'onde (cm ⁻¹) Réf [77]	nombre d'onde (cm ⁻¹) Echantillon élaboré zéolithe A
Vibrations Internes (tétraèdres TO4)	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1250-950	1006.7
	Elongation symétrique Al-O	720- 650	741.1
	Déformation T- O	500 -420	463
Vibrations Externes	Double cycle 2C4 et 2C6 Vibration des sommets tétraèdres Si, Al-O	650- 500	557.6 465.0
	Ouvertures des pores	820-750	-
	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1150-1050	755.1
	Elongation asymétrique Si-O-Al	1150-1050	-

Tableau III.6: Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques de la zéolithe A élaborée.



C:/Documents and Setting / Client / Application Data/OPUS-65/MEAS zeolite A 0 zeolite A instrument type and / ou accessory

17/04/2020

Figure III.7: Spectre infra-rouge de la faujasite A.

III.3.4.3-Analyse Spectroscopie d'absorption atomique

L'absorption de lumière par les atomes fournit un puissant instrument analytique à la fois pour l'analyse quantitative et qualitative. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'ondes. L'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'ondes. La SAA est une méthode basée sur un seul élément pour reconstruire l'analyse des métaux d'échantillons biologiques, métallurgiques, pharmaceutiques et atmosphériques. La détermination spectroscopique des espèces atomiques ne peut être effectuée qu'à partir d'échantillons gazeux où les atomes individuels tels que Ag, Al, Au, Fe et Mg sont clairement séparés les uns des autres.

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode d'analyse qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs car elle présente de nombreux

avantages : haute Sensibilité, spécificité élevée, effet négligeable sur la composition du milieu analytique, rapidité, faible quantité de matériel utilisé et facilité de préparation des solutions étalons.

• Principe de la méthode

Elle est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état fondamental E_0 peut absorber des photons d'énergie $h\nu$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser [77].

On définit l'absorbance A , comme suit : $A = \log(I_0/I)$

Et il a été montré que l'absorbance obéit à une loi de proportionnalité du type de la loi de Beer-Lambert : $A = K \cdot l \cdot N_0$

Avec **K** : coefficient d'absorption ou section efficace de capture d'un photon ;

l : longueur du chemin optique dans l'atomiseur ;

N_0 : nombre d'atomes à l'état fondamental par unité de volume dans l'atomiseur.

Une source d'émission (la lampe à cathode creuse), ayant pour cathode l'élément étudié, produit un spectre d'émission caractéristique de l'élément à doser. Cette radiation est modulée mécaniquement ou électriquement, puis elle traverse la vapeur atomique de l'échantillon à analyser. Les atomes de l'élément à doser absorbent l'énergie apportée par les photons de fréquence spécifique à cet élément, cette énergie est ensuite isolée par un monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique couplé à un amplificateur qui traite le signal.

La valeur de l'intensité de ce signal amplifié avant et après l'absorption permet de déterminer la quantité de l'élément contenue dans l'échantillon. L'équipement utilisé est de type (GBC AVANTA Σ).



Figure III.8: Appareillage de la spectrométrie d'absorption atomique.

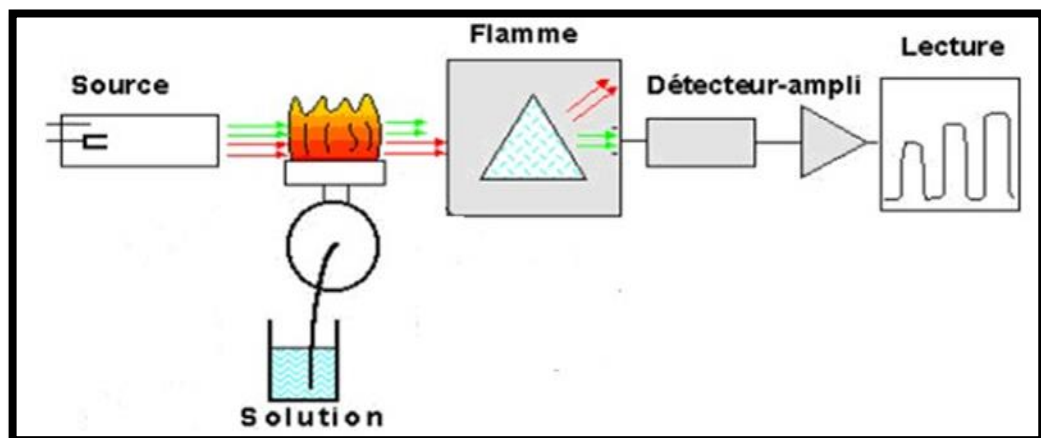


Figure III.9: Schéma de principe de fonctionnement de l'absorption atomique

Conditions opératoires :

- Courant de la lampe = 3 mA
- $\lambda = 228.8 \text{ nm}$;
- type de flamme : Air-Acétylène
- Solution étalon 1g/L(Cd).

III.4- Protocole de traitement

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

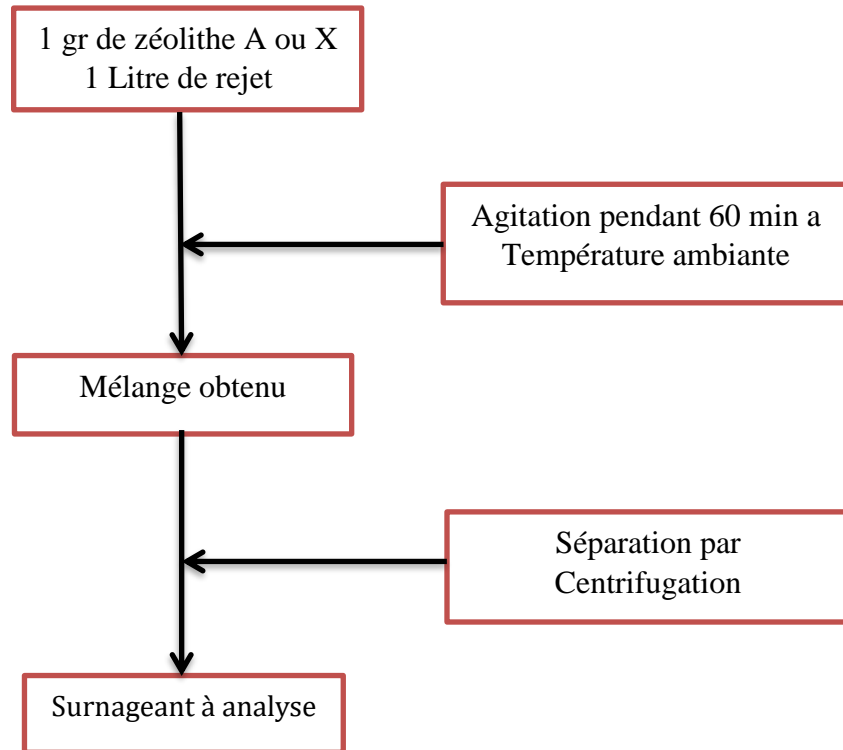


Figure III.10: Schéma de protocole de traitement par zéolithe A ou X

III.5-Protocoles d'analyses physicochimiques utilisées

III.5.1- Détermination de Conductivité électrique (CE)

PRINCIPE

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

La conductivité d'une solution est définie comme la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm^2 de surface et séparées l'une de l'autre de 1 cm. Elle est l'inverse de la résistivité électrique. L'unité de la conductivité électrique est le siemens par mètre (S/m) mais est généralement exprimée en micro-siemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

III.5.2- détermination des métaux lourds

III.5.2.1-Préparation de solution du plomb, cuivre et cadmium

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

Dans une série de fioles jaugées à 100 ml, on prépare à partir de la solution mère du plomb, cuivre et cadmium 3 dilutions de concentrations 20, 15, 10, 05 ppm.

Les dilutions du plomb varient entre 0 et 20 ppm.

Les dilutions du cuivre varient entre 0 et 5 ppm.

Les dilutions du cadmium varient entre 0 et 2 ppm.

III.5.3-Mode de prétraitement d'échantillons (méthode de dosage des métaux lourds)

III.5.3.1- Matériels et produit

Matériels de laboratoire	Produits
- Fiole jaugée	- acide Sulfuriques
- Agitateur	- acide Nitrique (HNO ₃)
- pipette	- l'eau distillée
- barreau magnétique	- Echantillons

III.5.3.2- Mode opératoire d'échantillons

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

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

Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml.

Laver plusieurs fois le filtre avec de l'eau ultra pure, Puis continuer le volume jusqu'à 100 ml [78].

III.5.3.3-Principe de l'analyse

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

III.5.3.4-Lecture des résultats

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

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

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié :

- Synthèse des zéolithes A et X
- Méthodes des analyses de quelques polluants des métaux lourds et après du traitement des zéolithes.

.



Chapitre IV

Résultas et discussion

IV.1-Introduction

Le traitement des effluents contenant des métaux à fait l'objet de nombreux efforts de recherche et de développement aux cours des dernières années. Diverses technologies sont utilisées lors du traitement tels que les techniques d'adsorption et d'échange d'ions....etc., Les effluents présentent souvent un large spectre de polluants chimiques

En fait dans ce chapitre une comparaison entre les résultats et les analyses des effluents contenant des métaux lourds après leur traitement par zéolithes type A et X.

IV.2-Résultats des analyses de rejet

Paramètre	Rejet brute	Normes de rejets Algériennes (valeur limites maximales) [79]
PH	6.95	6.5-8.5
Conductivité $\mu\text{s}/\text{cm}$	10880	2500-3500
Pb^{2+}	0.364	0.5
Cd^{2+}	0.187	0.25
Cu^{2+}	0.284	0.5

Tableau IV.1 : Résultats des analyses physico-chimiques de rejet brut.

D'après le tableau nous constatons que l'effluent de station d'épuration l'Auttef Ghardaïa est caractérisé par :

-Un PH neutre.

- Une conductivité très important (10880 $\mu\text{s}/\text{cm}$) indiquant la forte minéralisation

Les rejets bruts des ions métaux lourd de Pb^{2+} (0.364mg/l), Cd^{2+} (0.187mg/l), Cu^{2+} (0.284mg/l)

IV.3- Résultats de traitement de rejet par zéolithes A et X

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

Paramètre	Rejet brute	Après traitement par zéolithes A	% d'élimination	Après traitement par zéolithes X	% d'élimination	Normes de rejets algériennes (valeurs limites maximales)
PH	6.95	7.4	6.47%	7.6	9.35%	6.5-8.5
Conductivité $\mu\text{s}/\text{cm}$	10880	5600	48.53%	6800	37.50%	2500-3500
Pb²⁺	0.364	0.205	43.68%	0.28	23.08%	0.5
Cd²⁺	0.187	0.088	52.94%	0.097	48.13%	0.25
Cu²⁺	0.284	0.109	61.62%	0.21	26.06%	0.5

Tableau IV.2 : résultats d'analyses physico chimique de rejet brute, après traitement par zéolithe A, après traitement par zéolithe X.

IV.4- élimination des minéraux

IV.4.1- Variation de PH

Element	Rejet brute	Après traitement par zéolithe A	Après traitement par zéolithe X
PH	6.95	7.4	7.6
% de variation		6.47%	9.35%

Tableau IV.3: taux de variation de (pH) après traitement par zéolithes.

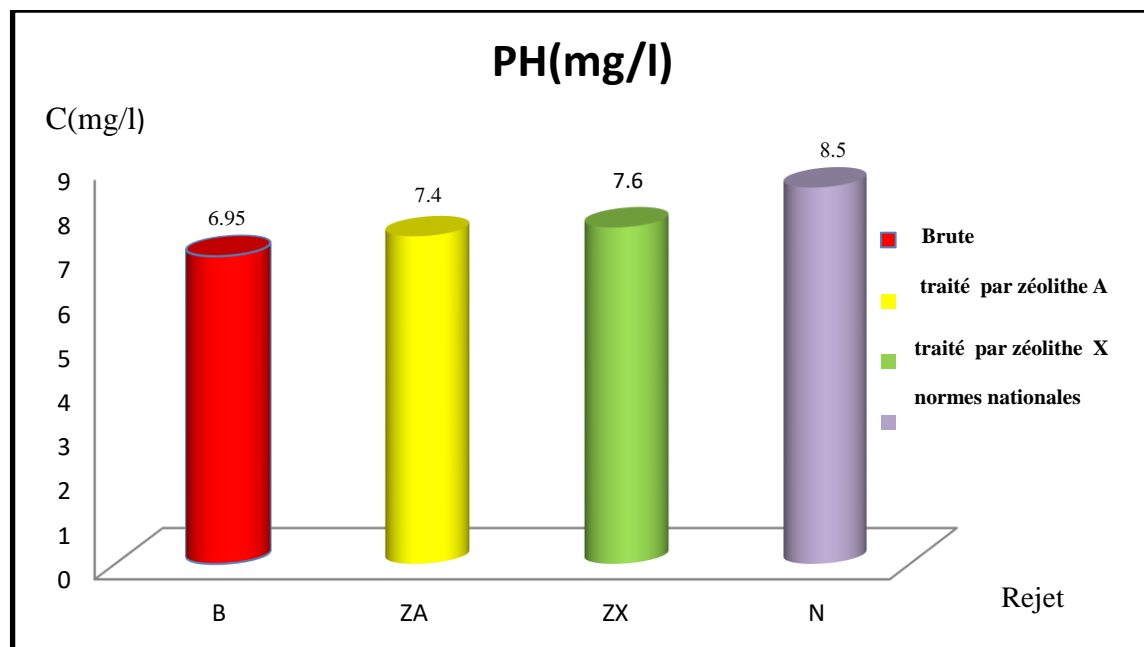


Figure IV.1 : pH des rejets brute, après traitement par zéolithe A et après traitement par zéolithe X.

Le PH de rejet est de 6.95, après traitement par zéolithe A est devenu 7.4 soit un taux d'évolution de 6,47%, contre 9.35 % après traitement par zéolithe X.

IV.4.2- variation de la conductivité

Elément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe A	Après traitement par zéolithe X
Conductivité $\mu\text{s}/\text{cm}$	10880	5600	6800
% de variation		48.53%	37.50%

Tableau IV.4: taux d'élimination de (conductivité) après traitement par zéolithes.

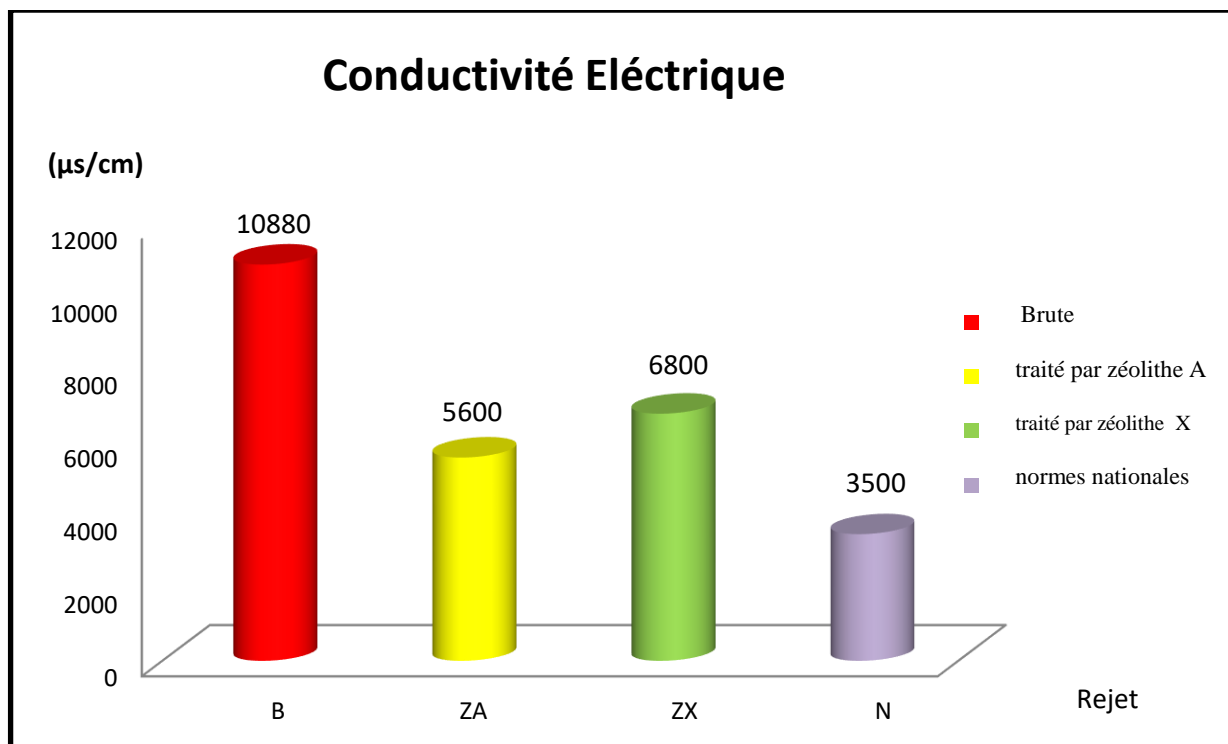


Figure IV.2 : Conductivité des rejets brute, après traitement par zéolithe A et après traitement par zéolithe X.

La conductivité de rejet est de 10880 µs/cm, après traitement par zéolithe A est devenu 5600 µs/cm soit un taux d'élimination de 48,53%, contre 37,50 % après traitement par zéolithe X. la conductivité des rejets est supérieure aux normes algériennes.

IV.4.3- élimination du plomb Pb^{2+}

Élément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe A	Après traitement par zéolithe X
Pb^{+2} (ppm)	0.364	0.205	0.28
% d'élimination		43.68%	23.08%

Tableau IV.5 : taux d'élimination de (Pb^{2+}) après traitement par zéolithes.

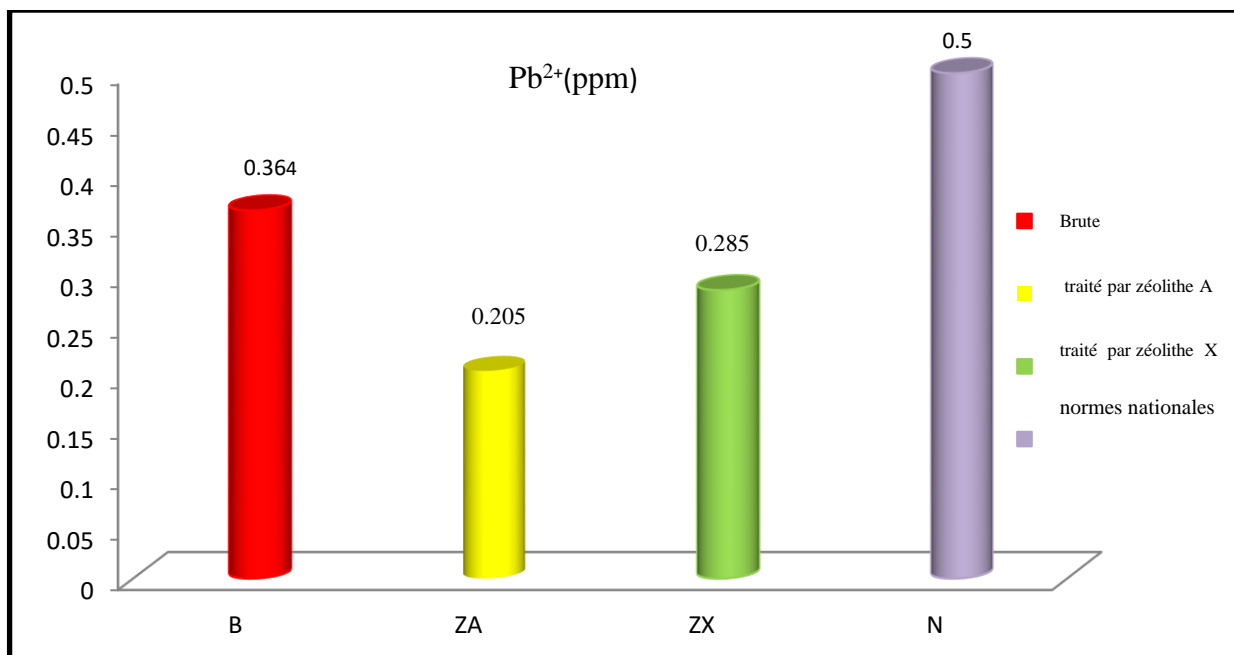


Figure IV.3 : Concentration d'ions Pb^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe A et après traitement par zéolithe X.

Le plomb analysé dans le rejet est de 0,364 ppm, après traitement par zéolithe A est devenu 0,205 ppm soit un taux d'élimination de 43,68 %, contre 39,78 % après traitement par zéolithe X. la teneur de plomb dans les rejets sont inférieure aux normes algériennes

IV.4.4- élimination du cadmium Cd^{2+}

Elément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe A	Après traitement par zéolithe X
Cd^{2+} (ppm)	0.187	0.088	0.097
% d'élimination		52.94%	48.13%

Tableau IV.6: taux d'élimination de (Cd^{2+}) après traitement par zéolithes

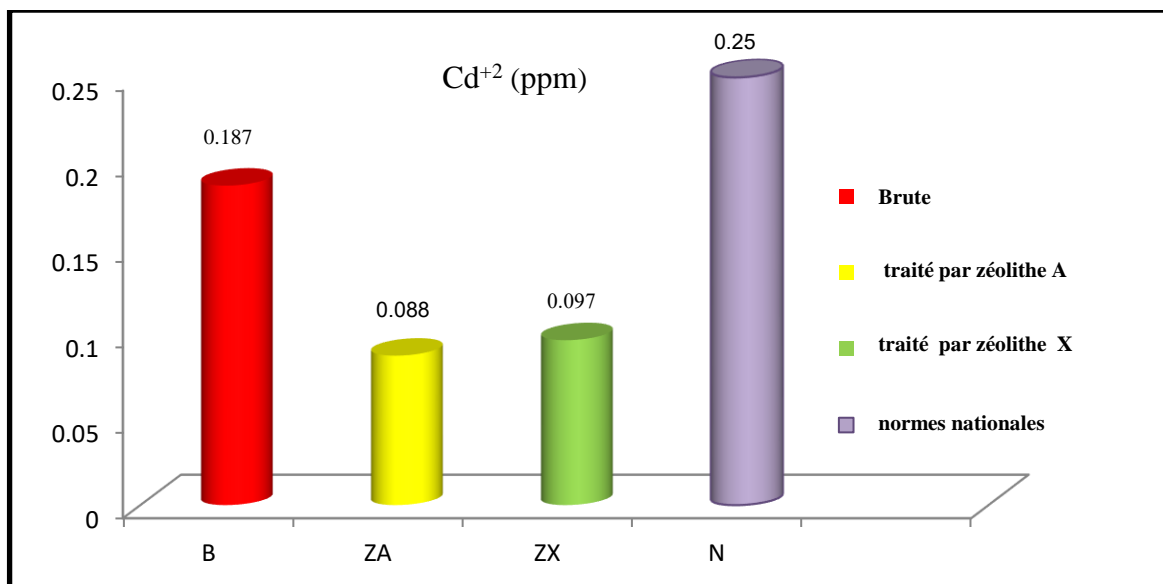


Figure IV.4 : Concentration d'ions Cd^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe A et après traitement par zéolithe X.

Le cadmium analysé dans le rejet est de 0,187 ppm, après traitement par zéolithe A est devenu 0,088 ppm soit un taux d'élimination de 52,94%, contre 48.13% après traitement par zéolithe X. la teneur de plomb dans les rejets sont inférieure aux normes algériennes

IV.4.5- élimination du cuivre Cu^{2+}

Elément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe A	Après traitement par zéolithe X
Cu^{2+} (ppm)	0.284	0.109	0.21
% d'élimination		61.62%	26.06%

Tableau IV.7 : taux d'élimination de (Cu^{2+}) après traitement par zéolithes.

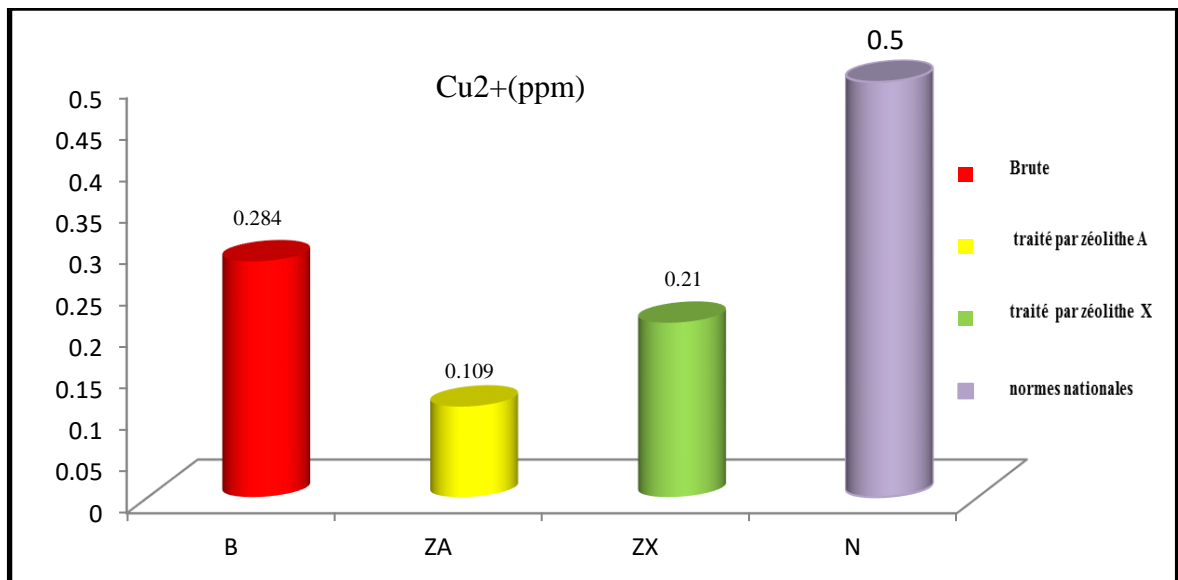


Figure IV.5 : Concentration d'ions Cu²⁺ des rejets brute, après traitement par zéolithe A et après traitement par zéolithe X.

Le cuivre analysé dans le rejet est de 0,284 ppm, après traitement par zéolithe A est devenu 0,109 ppm soit un taux d'élimination de 61,62%, contre 26,06% après traitement par zéolithe X. la teneur de cuivre dans les rejets sont inférieure aux normes algériennes.

IV.5- Interprétation des résultats

- Le rendement d'adsorption de zéolithe A est mieux que zéolithe X pour la majorité des polluants analysés.
- Le rendement du taux d'élimination d'ion plomb Pb²⁺ par la zéolithe A est de 43.68 %, alors que celui de zéolithe X est de 23.08 %.
- Le rendement du taux d'élimination d'ion cadmium Cd²⁺ par la zéolithe A est de 52.94%, alors que celui de zéolithe X est de 48.13%.
- Le rendement du taux d'élimination d'ion cuivre Cu²⁺ par la zéolithe A est de 61.62%, alors que celui de zéolithe X est de 26.06%.

- le rendement d'adsorbabilité sur zéolithe A est de :

L'élément	plomb Pb^{2+}	cadmium Cd^{2+}	cuiivre Cu^{2+}
Taux d'élimination%	43.68%	52.94%	61.62%

- le rendement d'adsorbabilité sur zéolithe X est de :

L'élément	plomb Pb^{2+}	cadmium Cd^{2+}	cuiivre Cu^{2+}
Taux d'élimination%	23.08%	48.13%	26.06%

- ❖ Les propriétés d'échange d'ions sont également mises à profit pour l'élimination de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} .

Conclusion

Dans ce chapitre, nous comparons les résultats et les analyses après traitement des eaux usées par la zéolithe. Nous concluons des résultats que le rendement d'adsorption de zéolithe A est mieux que zéolithe X pour la majorité des polluants analysés



Conclusion générale

Conclusion général

La présente étude porte sur les méthodes de synthèse des matériaux nano-poreux inoffensifs et leur utilisation pour protéger l'environnement contre les polluants. Ces dernières années, de nombreux efforts ont été déployés pour réduire les contaminants qui sont devenus une menace majeure pour la vie humaine.

La question du traitement des déchets liquides demeure un sujet d'intérêt pour les chercheurs.

Notre étude est basée sur la caractérisation et l'application d'un petit matériau poreux à grande surface spécifique appelé zéolithe, efficace pour absorber métaux lourds (cuivre, cadmium, Plomb...etc.).

Ce travail souligne les effluents industriels de la station d'épuration d'Atteuf de Wilaya Ghardaïa par des zéolites A et X, Les résultats des analyses physiques et chimiques témoignent que le pourcentage d'élimination des polluants varie entre 23.08% et 61.62%.

Les résultats obtenus attestent que le rendement d'absorption de zéolithe A est meilleur que celui de la zéolithe X pour la majorité des polluants analysés.

Au terme de cette recherche, nous pourrions conclure après avoir récupéré les métaux lourds au moyen de la zéolithe ce qui suit :

- la capacité d'échange d'ions pour la zéolithe A est comme suit : $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$
- la capacité d'échange d'ions pour la zéolithe X est comme suit : $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$

Nous déduisons de cette étude que les zéolites sont qualifiées en tant que tamis moléculaires sont très efficaces pour l'élimination des polluants, notamment les métaux lourds de plus elles sont d'utilisations pratiques facile et non couteuse.

Recommandation

Finalement cette recherche se voulait une source importante d'information sur la zéolithe NaX. Plusieurs données d'application ont été conçues mais la diversité du sujet laisse entrevoir des perspectives intéressantes dans le domaine des améliorations des propriétés physico-chimique de la zéolithe A et X.

On recommande de compléter cette recherche par l'utilisation de KOH dans la synthèse des zéolithes à la place de NaOH.



ANNEXE

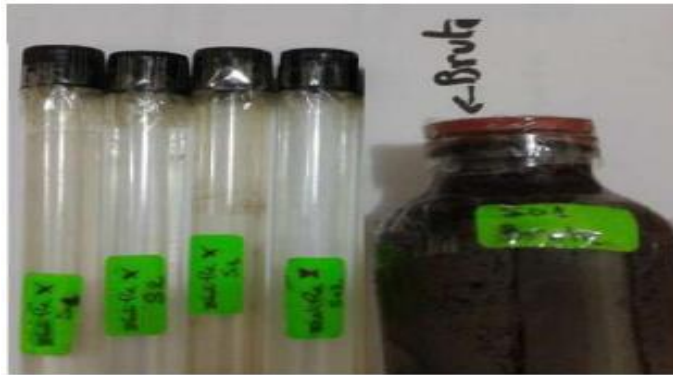


Photo 1 : échantillon de brut et de brut traité



Photo 2 : Poudre Final de zéolithe X



Photo 3 : La spectroscopie infrarouge (IR).



Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1]. Colin S. Cundy, Paul A. Cox, Chemical Review Volume 103, Issue 3 (2003) 663.
- [2]. Halliche, D. Cherifi, O ; Auroux, A, Etude de l'acidité des zéolithes Y modifiées par différents cations : Application à la réaction de reformage sec du méthane, Journal Thermochemica Analytical Calorimetric68 (2002), 997–1002oc.104 (1982) 1146.
- [3]. Daimei,C, Characterization of Anion-cationic surfactants removal of Methyl modified montmorillonite and its Application for the orange, Chemical Engineering journal, 17 (2011) , 1150- 1158.
- [4]. J. Lynch, F. Raatz and P. Dufresne Zeolites, 1987, 7, 333.
- [5]. A.Ghellink, N. Henry, Soriano, « Printemps des sciences -Bruxelles”. Université libre de Bruxelles, Département de chimie2008.
- [6]. Baerlocher, C., and McCusker, L.B. Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [7]. W.M. Meier, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworth: London, 1987.
- [8].C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson,Atlas of Zeolite Structure Types, 5th Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, 2001, p. 132.
- [9]. Database of Zeolite Structures. « Iza-structure.org. International Zeolite Association. 2017 ». Retrieved 27 Feb 2022.
- [10]. "Minerals Arranged by the New Dana Classification". Webmineral.com. Retrieved 9 Feb 2022.
- [11]. "Zeolite Structure". « GRACE.com ». W. R. Grace & Co. 2006. Archived from the original on 15 February 2009. Retrieved 8 Feb 2022.
- [12]. D. S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, H. Mandarino, Minato, E.H Nickel, European Journal of Mineralogy., 1998, 10, 1037.

- [13]. H. Sherry, Handbook of zeolite science and technology, eds.; S. M. Auerbach, K. A.
- [14]. J.Patarin ,O. Spalla, F. D. Renzo, Milieu nanoporeux , 2011, 26, 591.
- [15]. D.W. Breck, « Zéolites Molecular Sieves- Structure chemistry and use ». John Wiley. Interscience, New York, (1974).
- [16]. Mémoire de Magister « Effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des zéolithes de type Y et LTA » Présenté par Melle. Otmane Fatima
- [17]. C. S. Cundy, P. A. Cox, «The Hydrothermal Synthesis of Zeolites », Chemical Reviews, 103 (2003) 663.
- [18]. M. Guisnet et F. R. Ribeiro, « Les Zéolithes Un Nanomonde Au Service De la Catalyse », édition EDP Sciences, 2006, 1 – 52.
- [19]. B. Subotic, J. Bronic , In Proceedings of the 9th International Zeolite Conference, Von Ballmoos, R., Higgins, J.B., Treacy, M.J.M. (Eds.), 1992, p. 321.
- [20].B. Mutaftschiev dans : « The Atomic Nature of Crystal Growth », Materials Science, Springer, Berlin, 2015
- [21]. J. B. Nagy, P. Bodart, «Synthesis, characterization and use of zeolite microporous materials », Deca Gen Ltd., Szeged (1998).
- [22] Barrer, R. M, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London (1982).
- [23].THÈSE de Doctorat « VERS L'IDENTIFICATION D'INHIBITEURS DE CROISSANCE POUR LA SYNTHÈSE DE CRISTAUX DE ZÉOLITHES DE TAILLE NANOMÉTRIQUE » Présentée par Monsieur JÉRÉMY DHAINAUT Récupéré le 15 décembre 2021.

- [24]. R.J. Francis, D. O'Hare, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 19 (1998), 3133.
- [25]. Bogdan HARBUZARU. Thèse de doctorat. Préparation de Structurants Organiques et leur Engagement en Synthèse Hydrothermale de Zéolithes. Université de Haute Alsace. France. 2003. 15-28.
- [26]. Gauthier WINÉ. Thèse de doctorat. Synthèse de Zéolithe BETA sur du β -SiC et dans des Nanotubes de Carbone. Application à la Réaction d'Acylation de Friedel Crafts. Université Louis Pasteur de Strasbourg. France. 2004. 5,6.
- [27]. Lama ITANI. Thèse de doctorat. Mécanismes de formation et mise en forme de cristaux zéolithiques. Université de Haute Alsace. France. 2010, 19-21, 72.
- [28]. Lechert, H., Kacirek, H., Weyda, H., In Synthesis of Microp. Materials, Molecular Sieves; Ocelli, M. L. Robson, H. E, (Eds.), Van Nostrand Reinhold, Vol. 1 (1992) 77.
- [29]. D.W. Breck, W. M. Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind. London, P. 30, (2005).
- [30]. G. Busca, « Heterogeneous catalytic materials », Solid State Chem, Surf. Chem. Catal. Behav. Chapter 7, 1st eds.; Elsevier, (2014) 200. ng. J. 155 (2011) 553.
- [31]. The Structure Commission, a été créé à la 4e Conférence internationale sur les tamis moléculaires en 1977.
- [32]. T. B. Reed et D. W. Breck, Crystalline zeolites. II. « Crystal structure of the synthetic zeolite, type A », Journal of the American Chemical Society 1956, 78, 5972-5977.
- [33]. E. Gachard, « Synthèse sous rayonnement gamma et caractérisation d'agrégats d'argent dans la zéolithe X et A », in, Université Sciences et Technologies-BordeauxI, France (1996) 42.

[34]. Hongois, S., Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2011.

[35]. 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).

[36]. K. F. Loughlin, M. A. Hassanain and H. B. Abdul-Rehman, Industrial and Engineering Chemistry Research, 29(1990)1535.

[37]. E. Gachard, Synthèse sous rayonnement gamma et caractérisation des agrégats d'argent dans la zéolithe Y, in, Université Sciences et Technologies-BordeauxI, France (1996) 42.

[38]. C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, « Atlas of Zeolite Framework Types », 6th Edition, Elsevier, Amsterdam, (2007).

[39]. D. Espinat et E. Merlen, « Interaction Zéolithe - espèces adsorbées », 3ème Réunion du Groupe Français des Zéolithes (GFZ), Dijon (1987).

[40]. G. Busca, « Heterogeneous catalytic materials », Solid State Chem, Surf. Chem. Catal. Behav. Chapter 7, 1st eds.; Elsevier, (2014) 200. ng. J. 155 (2011) 553.

[41]. The Structure Commission, a été créé à la 4e Conférence internationale sur les tamis moléculaires en 1977.

[42]. THÈSE Doctorat L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX Réalisé par Marie Duquesne « RÉOLUTION ET RÉDUCTION D'UN MODÈLE NON-LINÉAIRE DE STOCKAGE D'ÉNERGIE PAR ADSORPTION SUR DES ZÉOLITHES » janvier 2013.

- [43]. M. Bernard, « Influence des traitements thermiques préalables sur la capacité, L'énergie d'adsorption et la cristallinité de tamis moléculaires », Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 1976.
- [44]. I. Chaari, M. Feki, M. Medhioub, J. Bouzid, E. Fakhfakh, F. Jamoussi, Adsorption of a textile dye « Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4) » from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172, 1623–1628.
- [45]. C. R. Melo, H. G. Riella, N. C. Kuhnena, E. Angioletto, A. R. Meloc, A. M. Bernardin, M. R. d. Rochab, L. d. Silva, Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ion exchange for adsorption of arsenic, *Materials Science and Engineering B*, 2012, 177, 345–349.
- [46]. V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos, "Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications", 1st eds.; Elsevier, (2006).
- [47]. N. F. Chelishchev, Natural zeolites '93: « occurrence, properties, use, international committee on natural zeolites », D. W. Ming, A. Mumpton, Brockport, New York, (1995) 525.
- [48]. O. Talu, J. Li, R. Kumar, P. M. Matthias, *Gas purification and separation*, 10 (1996) 149.
- [49]. Blauwhoff, P. M. M., Gosselink, J. W., Kieffer, S. T. Sie, Stork, W. J. H., *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, J. Weitkamp, L. Puppe (Eds.), Springer, Berlin, P. 437 (1999) 81-196.
- [50]. Marcilly, C, *Oil and Gas Science and Technology, Rev. I.F.P*, 56 (5) 499 (2001).
- [51]. J. Tuleja, *Agrochimie*, 20 (1986) 134.
- [52]. N. Toumi, R. Hamacha, F. D'Inzenzo, A. K. Bengueddach, Obtention d'une forme hydrogène de zéolithe Zsm-5 et MCM-41 et leur application comme catalyseurs acides non polluants, 2007, Algeria.

- [53]. A. Dyer, "An introduction to zeolite molecular sieves", John Wiley & Sons Ltd., Bath Press, Bath, 1988.
- [54]. M. Zaarour, B. Dong, Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014,189, 11–21.
- [55]. L. Ferreira, A. M. Fonseca, G. Botelho, C. A. Aguiar, I. C. Neves, Antimicrobial the activity of faujasite zeolites doped with silver, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012,160, 126–132.
- [56]. J.Cornier, J. M. Popa, M. Gubelmann, Industrial Applications of zeolites, *L'actualité Chimique -Nov-Déc* (1992).
- [57]. D. Espinat et E. Merlen, "Interaction Zéolithe – espèces adsorbées", 3ème Réunion du Groupe Français des Zéolithes (GFZ), Dijon (1987).
- [58]. P.Duverneuil, B.Fenouillet et C.Chaffot, 'Récupération des métaux dans les Déchets et Boues Issues des Traitements des Effluents'.Edition Lavoisier, Paris, (1994).
- [59]. Henri Aussel, Graziella Dornier : le traitement des eaux usées (Institut national de recherche et de sécurité) novembre 2004.Paris.
- [60]. J.L.TPestana, A.Ré, A.J.A.Nogueira, "Soaras Effects of Cadmium and Zinc on the feeding behaviour of two freshwater crustaceans: *Atyaephra desmarestii* (Decapoda) and *Echinogammurus meridionalis* (Amphipoda)", *J.Chemosphere*, (2007) 68, 556- 1562.
- [61]. A.Azzouz, S.Nibou, B.Abbad, D.Nibou, E.Dimitru, V.Bilba and G.Carge, "Ellect og almium content upon the catalytic properties of ZSM-5, zeolites", *Bul.Inst.Poli.Iasi, Tomul(XIII VI), Fasc, 1-2*(1996).
- [62]. H. Petrov, T. Khoversov, "adsorption of zinc cadmium, copper and lead ions on oxidised anthracite", *Carbon*, 1992, 30, 135-143.
- [63]. H. MEKATEL, 'Utilisations des zeolithes de type a et x dans la recuperation des metaux par reactions d'echange d'ions', USTHB, 2008.

[64]. F. MEINCK : Les eaux résiduaires industrielles, 2ème édition, Edition MASSON, Paris, 1977.

[65].SETRA, pollution des sols et des végétaux à proximité des routes, note d'information, Economie, Environnement, Conception 73, Décembre 2004, P : 1-12.

[66]. C. BALTZER : Les métaux lourds dans les boues d'épuration urbaines du BAS-RHIN, mémoire de fin d'étude, DESS " Sciences de l'Environnement " Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1991-1993.

[67]. E. ADLER : Boues d'épuration et métaux lourds, revue HEXAGONE, environnement n° 36, Avril / Mai, 2001, P : 27-29.

[68]. C. JUSTE : les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines, ADEME, Paris, 1995, P : 209.

[69]. A.Curtis, C.Balafa, J.Morton, S.MacNeil,J.David Grawkrodger, D.Nicholas, Warren and S.Gareth, "Evans The effects of nikel and chromium on human kertinocytes : Differences in viability, cell associated metal and IL-1a release", J. Toxicology in Vitro,(2007), 21 809-819.

[70]. B. LOMBI , WENZEL W.W., ADRIANO D.C. Arsenic-contaminated soils: I. risk assessment, chap 33, in Remediation engineering of contaminated soils, D.L. Wise, D.J. Trantolo, E.J. Cichon, H.I. Inyang and U. Stottmeister editors, Dekker, New York, 2000, P: 715-738.

[71]. M.C.GIRARD, sols et environnement, cours, exercices et étude des cas, édition DUNOD, Paris, 2005. P : 804.

[72]. M.A.SLASLI, 'Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux Approches théorique et expérimentale' UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL,2002.

[73]. P.Duverneuil, B.Fenouillet et C.Chaffot, 'Récupération des métaux dans les Déchets et Boues Issues des Traitements des Effluents'.Edition Lavoisier, Paris, (1994).

[74]. R.Revee, "Introduction to Environmental Analysis", Edition John Wiley and Son Ltd, England (2002).

[75]. M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, "Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites", 5th Revised Edition, (2007).

[76]. D.W.Brek, "Zéolite Molecular sieves- Structure chemistry and use". Ed. Wiley Interscience, New York, (chap.7) p588 (1974).

[77].Folco Laverdière,Anja Holstein,Laurent Thiebaut,Robert Mallee,, Dossier Couplage :Les principales methodes d'analyse,1999,p5.

[78]. SO. QUALITE DE L'EAU : Dosage du Cobalt, Nickel, Cuivre, Zinc, cadmium et Plomb- méthodes par spectrométrie d'absorption atomique. Suisse : ISO 8288, 1986.

[79].J.O.A. « Journal officiel de la république Algérienne démocratique et populaire. Conventions et accords internationaux – lois et décrets arrêtées, décisions, avis, communications et annonces ».P.3.(2014).