



Université de Ghardaïa

N° d'ordre :
N° de série :

Faculté des Sciences et Technologies
Département des Sciences et Technologie

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : *Sciences et Technologies*

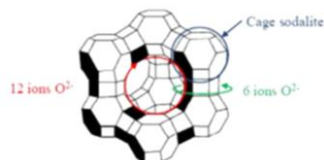
Filière : **Génie des procédés**

Spécialité : *Analyse et contrôle qualité*

Présenté par : M. MOSBAH Salah Eddine

Thème

*Synthèse et utilisation de zéolithes X et Y dans
l'élimination de quelques polluants minéraux
d'un rejet hospitalier*



Soutenu publiquement le : 25/05/2017

Devant le jury :

M. Mohamed ARIF	maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Président
M ^{me} Zohra BABA AMER	Docteur	Univ. Ghardaïa	Examineur
M ^{me} Kheira BOUAMEUR	maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Examineur
M ^{me} Kerroumia MOULAI	maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Encadreur

Année universitaire : 2016/2017

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو صناعة الزيوليت من نوع X و Y وتطبيقاتها في البيئة (معالجة مياه الصرف الصحي). التصنيع المخبري للزيوليت من نوع X و Y التي اعتمدها والمتمثلة في طريقة البلورة المائية المباشرة تتشكل الزيوليت X ب: $4,5 \text{ SiO}_2 ; 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 ; 6,3 \text{ Na}_2\text{O} ; 280 \text{ H}_2\text{O}$. والزيوليت Y ب: $9 \text{ SiO}_2 ; 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 ; 3 \text{ Na}_2\text{O} ; 120 \text{ H}_2\text{O}$. بالبلورة المائية في مخبر جامعة غرداية، هذه الأخيرة استخدامات للتخلص من بعض الملوثات المعدنية لمياه الصرف الصحي حسب طريقة الامتزاز، حسب النتائج توصلنا إلى أن الزيوليت مواد لها خصائص فيزيوكيميائية تمتلك قدرة احتباس الملوثات. الترتيب الامتزازي للزيوليت X: $\text{NO}_3^- > \text{O-PO}_4 > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^- > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+}$ ، أما بالنسبة للمعادن الثقيلة فهي: $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ بالنسبة للزيوليت Y فالترتيب الامتزازي هو: $\text{O-PO}_4 > \text{P} > \text{NO}_3^- > \text{Fe}^{3+} > \text{NO}_2^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+$ ، أما بالنسبة للمعادن الثقيلة فهو: $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

الكلمات المفتاحية: الزيوليت- الإمتزاز- المياه المستعملة- التخلص- التحاليل الفيزيو كيميائية.

Résumé :

L'objectif de ce travail est la synthèse des zéolites de types X et Y ainsi que leurs applications dans l'environnement (traitement des eaux usées). La synthèse des zéolites X avec composition du gel de départ : $4,5 \text{ SiO}_2 ; 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 ; 6,3 \text{ Na}_2\text{O} ; 280 \text{ H}_2\text{O}$. et Y avec une composition du gel de départ : $9 \text{ SiO}_2 ; 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 ; 3 \text{ Na}_2\text{O} ; 120 \text{ H}_2\text{O}$; faite par cristallisation hydrothermale au niveau de laboratoire de université de Ghardaïa, ces derniers utilisées dans l'élimination de quelques polluants minéraux d'un rejet selon un procédé d'adsorption. De l'ensemble des résultats, on retiendra que les zéolites sont des matériaux qui par leurs caractéristiques physico-chimiques possèdent une capacité de rétention des polluants. Dans l'ordre d'adsorbabilité pour zéolithe X est de : $\text{NO}_3^- > \text{O-PO}_4 > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^- > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+}$, pour les métaux lourds est de : $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. l'ordre d'adsorbabilité pour zéolithe Y est de : $\text{O-PO}_4 > \text{P} > \text{NO}_3^- > \text{Fe}^{3+} > \text{NO}_2^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+$, pour les métaux lourds est de: $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

Mots clés : zéolithe- adsorption- eaux usées- élimination- analyses physico-chimiques.

Abstract:

The objective of this work is the synthesis of zeolites of types X and Y as well as their applications in the environment (wastewater treatment). The synthesis of the zeolite X with composition of the starting gel: $4.5 \text{ SiO}_2 ; 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 ; 6.3 \text{ Na}_2\text{O} ; 280 \text{ H}_2\text{O}$. And zeolite Y with a composition of the starting gel: $9 \text{ SiO}_2 ; 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 ; 3 \text{ Na}_2\text{O} ; 120 \text{ H}_2\text{O}$; Made by hydrothermal crystallization at the Ghardaïa University laboratory, they used in the removal of some mineral pollutants from a rejection by adsorption processes. From the set of results, it will be noted that zeolites is materials which, by their physicochemical characteristics, possess a capacity for retaining pollutants. In the order of adsorbability for zeolite X is: $\text{NO}_3^- > \text{O-PO}_4 > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^- > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+}$, for heavy metals is: $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. The order of adsorbability for zeolite Y is: $\text{O-PO}_4 > \text{P} > \text{NO}_3^- > \text{Fe}^{3+} > \text{NO}_2^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+$, for heavy metals is: $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

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

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents,

Ma femme et mes enfants,

Mes frères,

Mes sœurs,

Toute ma famille,

Tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation.

Et à Mes amis.

Tous qui donnent une contribution à la réalisation de ce mémoire.

Remerciements

Le modeste travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de l'hydraulique, de la Faculté de sciences et technologie, à l'Université de Ghardaïa et au laboratoire de l'algérienne des eaux unité de Ghardaïa, sous la direction de Madame Moulai Kerroumia.

Je la remercie d'avoir accepté de diriger ce travail, pour ses nombreux conseils qui m'ont permis d'élargir mes connaissances. Je tiens à lui exprimer aussi toute ma gratitude pour m'avoir fait profiter de son expérience au travers de tous ses conseils.

Je remercie Monsieur Arif Mohamed enseignant maitre-assistant, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie également Mesdames Bouamer Kheira enseignante et Baba Amar Zohra docteur à l'université de Ghardaïa pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinatrices.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Chouireb Makhoulf, Chef de service au niveau de l'ADE unité de Ghardaïa ainsi que les responsables et personnels de l'ADE pour l'honneur qu'ils nous ont facilité les travaux d'analyses de rejet hospitalier.

Je remercie également Monsieur Ammi Said Abdellah Dr. enseignant à l'université de Boumerdès et M. Raouf Hammache en phase de préparation de Doctorat ainsi que M. Abdelouahed CHALA Vice-recteur chargé de formation à l'université de Biskra, pour leurs contribution à la réalisation des analyses indisponibles au niveau de notre université.

Je souhaite maintenant remercier tous les collègues et amis, de leurs soutiens.

Une dernière pensée à mes parents, à toute ma famille et à tous les êtres qui me sont chers en reconnaissance de leurs affections et leurs soutiens.

MOSBAH S. Eddine.

Liste des figures

Figure I.1 - Zéolithe naturelle.....	05
Figure I.2 : Exemple de structure zéolithique : la topologie LTA.....	07
Figure I.3 : Tétraèdre TO4.....	08
Figure I.4 : Unités de construction secondaires (SBU) et leur symbole	09
Figure I.5 : Le bloc sodalite.....	10
Figure I.6 : Zéolithes constituées à partir du bloc sodalite	11
Figure I-7 : Modèle de Kossel et Stranski montrant les différents sites de croissance ... pouvant exister à la surface d'un cristal	13
Figure.I.8: Influence de l'agitation du milieu réactionnel durant la synthèse.....	15
Figure I.9: Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A..... (LTA).	16
Figure I.10: Cage Faujasite-unité structurale des zéolithe X.....	17
Figure I.11: Unités de construction dont l'assemblage régulier est à l'origine du type ... structural FAU-7	19
Figure I.12: Unité structurale des zéolithes de types A, X et Y.....	19
Figure I.13 Zéolithes MOFs les plus intéressants pour l'adsorption du CO ₂ . [51]	21
Figure I.14 : Adoucisseur d'eau : Echange d'ion de calcium par les ions de sodium	23
Figure I.15 : Grains de zéolithe (agrandissement 4 fois)	25
Figure I.16 :Protozoaire (thecamébien) sur la zéolithe	25
Figure II-1 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.	33
Figure II.2 : Epuration des eaux usées par le système algo-bactérien selon.....	41
FigureII.3:Schéma de l'adsorption physique	43
Figure II.4 Les étapes du processus d'adsorption sur un matériau poreux.....	45
Figure II.5 Gel de Silice	47
Figure II.7 Méthode de production du charbon actif	48
Figure II- 08 Grain de charbon actif (GCA)	49
Figure II- 09 Tissu de charbon activé (TCA)	50
Figure II.10 : modèle d'une monocouche	51
Figure II.11: les différents types d'isothermes de Langmuir.	52
Figure II.12: modèle des multicouches	53
Figure II.13 - Adsorption de l'éthylène par la zéolithe	55
Figure III.1 regard duquel est prélevé l'échantillon de rejet brute à analyser	58
Hopital Dr. Tirichine Brahim Sidi Abaz commune Bounoura	
Figure III-7. Schéma de protocole de synthèse de la zéolithe X et Y	60
Figure III.8 Schéma de protocole de traitement par zéolithe X ou Y	61
Figure III.9 Courbe d'étalonnage de Cadmium	68
Figure III.10 courbe d'étalonnage de Cuivre	69
Figure III.11 courbe d'étalonnage de Plomb	69

Figure IV-1. Concentration d'ions Fe^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	74
Figure IV-2. Concentration d'ions NO_2^- des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	75
Figure IV-3. Concentration d'ions NO_3^- des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	76
Figure IV-4 Concentration d'ions NH_4^+ des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	77
Figure IV-5 Concentration d'ions O- PO_4 des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	78
Figure IV-6 Concentration d'ions P des rejets brute, après traitement par zéolithe X et.. après traitement par zéolithe Y.	79
Figure IV-7 Concentration d'ions Ca^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	80
Figure IV-8 TH des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	81
Figure IV-9 Concentration d'ions Cl^- des rejets brute, après traitement par zéolithe X... et après traitement par zéolithe Y.	82
Figure IV-10 Concentration d'ions Mg^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	83
Figure IV-11 TAC des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement... par zéolithe Y.	84
Figure IV-12 Concentration d'ions SO_4^{2-} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	85
Figure IV-13 pH des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	86
Figure IV-14 Conductivité des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	87
Figure IV-15 Salinité des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	88
Figure IV-16 Concentration d'ions Pb^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	89
Figure IV-17 Concentration d'ions Cd^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	90
Figure IV-18 Concentration d'ions Cu^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.	91

Liste des tableaux

Tableau I-1. Origine de quelques codes structuraux de zéolithes.....	12
Tableau I.2: Domaines de rapports molaires Si/Al de la charpente de quelques zéolithes	13
Tableau I.3 Tableau 1.5: Caractéristiques des zéolithes de type A, X et Y.....	20
Tableau I-4. Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique	23
Tableau II.1:Principales différences entre la physisorption et la chimisorption	44
Tableau II.2 Contenu en carbone pour les matériaux précurseurs du charbon actif	48
Tableau III-1. Principaux réactifs utilisés lors de la synthèse de la zéolithe X et Y.....	60
Tableau IV.1 Résultats des analyses physico-chimiques de rejet brut	72
Tableau IV.2 résultats d'analyses physico chimique de rejet brute, après traitement par zéolithe X, après traitement par zéolithe Y.	73
Tableau IV.3 : taux d'élimination de (Fe^{2+}) après traitement par zéolithes	74
Tableau IV.4 : taux d'élimination de (NO_2^-) après traitement par zéolithes	75
Tableau IV.5 : taux d'élimination de (NO_3^-) après traitement par zéolithes.....	76
Tableau IV.6 : taux d'élimination de (NH_4^+) après traitement par zéolithes	77
Tableau IV.7 : taux d'élimination de (O-PO₄) après traitement par zéolithes	78
Tableau IV.8 : taux d'élimination de (P) après traitement par zéolithes	79
Tableau IV.6 : taux d'élimination de (Ca²⁺) après traitement par zéolithes	80
Tableau IV.10 : taux d'élimination de (TH) après traitement par zéolithes	81
Tableau IV.11 : taux d'élimination de (Cl) après traitement par zéolithes	82
Tableau IV.12 : taux d'élimination de (Mg²⁺) après traitement par zéolithes	83
Tableau IV.13 : taux d'élimination de (TAC) après traitement par zéolithes	84
Tableau IV.14 : taux d'élimination de (SO_4^{2-}) après traitement par zéolithes	85
Tableau IV.15 : taux de variation de (pH) après traitement par zéolithes	86
Tableau IV.16 : taux d'élimination de (conductivité) après traitement par zéolithes	87
Tableau IV.17 : taux d'élimination de (salinité) après traitement par zéolithes	88
Tableau IV.18 : taux d'élimination de (Pb²⁺) après traitement par zéolithes	89
Tableau IV.19 : taux d'élimination de (Cd²⁺) après traitement par zéolithes	90
Tableau IV.20 : taux d'élimination de (Cu²⁺) après traitement par zéolithes	91

Sommaire

Sommaire

Dédicace	
Remerciement	
Liste des figures	
Liste des tableaux	

Table des matières

Introduction Générale	02
Chapitre I : généralité sur les zéolithes	
I.1-Introduction	05
I.2-Historique	05
I.3-Zéolithes et structure	07
I.3-1 LES ZEOLITHES A BASE DE BLOC SODALITE	10
I.4-Code structural zéolithique	11
I.5-Mécanismes de formation des zéolithes	12
I.6-Principaux facteurs influent sur la synthèse de zéolithe	13
I.6-1-la composition du milieu de synthèse	13
I.6-2 L'agent minéralisateur	14
I.6-3 Le rôle de l'agitation	14
I.6-4 la température et la durée de synthèse	15
I.6-5 l'ensemencement par des germes cristallins	16
I.6-6 Mûrissement du gel	16
I.7-Propriétés générales de zéolithes	16
I.7-1Propriétés et applications de la zéolithe X	17
I.7-2Propriétés et applications de la zéolithe Y	18
I.7-3 Quelques caractéristiques des zéolithes de types A, X et Y	19
I.8-Principales applications des zéolithes	20
I.8-1 Adsorption	20
I.8-2 Séparation	21
I.8-3 Échange ionique	22
I.8-4 Catalyse	23
I.8-5 Autres applications	24
I.8-5-1- Traitement des eaux	24
I.8-5-1-a la filtration physique	25
I.8-5-1-b La filtration biologique	25
I.8-5-2-Traitement de la radioactivité	26
I.8-5-3 autres utilisations	26
Chapitre II : Pollution et les procédés de traitement des eaux usées	
II.1-introduction	30
II.2- Définition des eaux usées	30
II.3-Les principales sources de pollution de l'eau	30
II.3-1 Rejets agricoles	31
II.3-2 Rejets domestiques	31
II.3-3 Rejets hospitaliers	31

Sommaire

II.4- différents polluants d'eau	31
II.5-Bioaccumulation	33
II.6- épuration des eaux usées	33
II.6-1 Prétraitements	34
II.6-2 Traitement primaire	35
II.6-3 Traitement secondaire	35
II.6-4 Traitement tertiaire	35
II.6-5 Traitement des boues	38
II.7- lagunage naturel	39
II.7-1 Catégories de lagunage	40
II.7-1-1 Le lagunage anaérobie	40
II.7-2-2 Le lagunage facultatif	40
II.7-2-3 Le lagunage aérobie ou de maturation	40
II.8-autres techniques d'épuration des eaux : l'adsorption	42
II.8.1-Introduction	42
II. 8.2-Définition	42
II. 8.3 Types d'adsorption	42
II. 8.3.1 Physisorption	43
II. 8.3.2 chimisorption	43
II. 8.3.3.Les biosorbants	44
II. 8.4-processus de l'adsorption	44
II. 8.5- types d'interaction	45
II. 8.6- Principaux facteurs influençant l'adsorption	46
II. 8.7-Quelques adsorbants industriels	46
II. 8.7-1Gel de Silice	47
II. 8.7-2 Charbons actifs	47
II. 8.8.Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants	50
II. 8.8.1. Capacité d'adsorption	50
II. 8.8.2. Cinétique d'adsorption	50
II. 8.9- Isothermes d'adsorption	51
II. 8.9.1 Isotherme de Langmuir	51
II. 8.9.2 Isotherme de Freundlich	53
II. 8.9.3 Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER)	53
II. 8.9.4 Isotherme de Temkin	54
II. 8.10.Porosité et surface spécifique	55
II. 8.10.1.Porosité	55
II. 8.10.2. Surface spécifique	55
II. 8.11- Stratégie de validation de l'efficacité d'un adsorbant	56
II.9-conclusion	56

Chapitre III matériels et méthodes

III-1 Introduction	57
III.2. Choix du point de prélèvement	57
III-3-Protocole de synthèse des zéolithes de type X et Y	57
III-3-1 Protocole de synthèse de la zéolithe de type Y	59
III-3-2 Protocole de synthèse de la zéolithe de type X	59
III-4 : Réactifs employés	59
III.5. Protocole de traitement	61
III-6 : méthode de traitement par zéolithe X et Y et protocoles d'analyses physico-chimiques utilisées.	61

Sommaire

III-6-1 Echantillonnage	61
III-6-2 traitement de rejet par zéolithes	61
III-6-3 Protocoles d'analyses physico-chimiques utilisées	62
III-6-3-1 détermination de Fer (Fe^{3+})	62
III-6-3-2 Détermination de Nitrite (NO_2^-)	62
III-6-3-3 Détermination de Nitrate (NO_3^-)	63
III-6-3-4 Détermination d'Ammonium (NH_4^+)	63
III-6-3-5 Détermination des Orthophosphates (PO_4^{2-})	63
III-6-3-6 Détermination des phosphores (P)	63
III-6-3-7 Détermination de la dureté calcique (Ca^{2+})	63
III-6-3-8 Détermination de La dureté totale (TH)	64
III-6-3-9 Dosage des chlorures (Cl^-)	64
III-6-3-10 Détermination de Magnésium (Mg^{2+})	64
III-6-3-11 Détermination de l'alcalinité titre alcalimétrique simple (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC)	65
III-6-3-12 Sulfate (SO_4^{2-})	66
III-6-3-13 Détermination de Potentiel d'hydrogène (pH)	66
III-6-3-14 Détermination de Conductivité électrique (CE)	67
III-6-3-15 détermination des métaux lourds	67
III-7 Conclusion	70
Chapitre IV résultats et discussions	
IV.1. Résultats des analyses de rejet hospitalier	72
IV-2 Résultats de traitement de rejet par zéolithes X et Y	73
IV-2 élimination des minéraux	74
IV-2-1 élimination du fer	74
IV-2-2 élimination de nitrite NO_2^-	75
IV-2-3 élimination de nitrate NO_3^-	76
VI-2-4 élimination de l'ammonium NH_4^+	77
IV-2-5 élimination des ortho phosphates O- PO_4	78
IV-2-6 élimination de phosphore P	79
VI-2-7 élimination de Ca^{2+}	80
IV-2-8 élimination de TH	81
IV-2-9 élimination de Cl^-	82
IV-2-10 élimination de Mg^{2+}	83
IV-2-11 élimination du TAC	84
IV-2-12 élimination du sulfate SO_4^{2-}	85
IV-2-13 Variation de PH	86
IV-2-14 variation de la conductivité	87
IV-2-15 variation de salinité	88
VI-3 récupération des métaux lourds	89
IV-3-1 récupération du plomb Pb^{2+}	89
IV-3-2 récupération du cadmium Cd	90
IV-3-3 récupération du cuivre Cu^{2+}	91
IV-3 Interprétation des résultats	92
Conclusion générale.....	95

Introduction générale

Introduction générale

la pollution de l'environnement constitue la préoccupation majeure des gouvernements au niveau mondial, vu que des activités industrielles, hospitalières et agricoles continuent à générer des polluants divers, susceptibles de créer des nuisances importantes.

Les effluents industriels et les polluants générés suite à l'utilisation excessive de fertilisants, de pesticides, de produits pharmaceutiques sanitaires, agricoles, constituent les causes principales de pollution de l'environnement.

Ces polluants ont la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc obligatoire de diminuer en dessous des seuils admissibles définis par les normes ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels.

Afin de satisfaire les exigences des réglementations de plus en plus sévères, les industriels et les responsables des établissements hospitaliers et autres secteurs d'activités polluants doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les rejeter dans le milieu naturel. De leur part, les chercheurs de différentes disciplines (chimie, biologie, biochimie, médecine, hydraulique, géologie, agronomie, ...) s'intéressent davantage à la détection et à l'élimination des éléments polluants influent directement sur les déséquilibres des écosystèmes ou à l'origine de maladies pouvant mener à la mort, atteinte la vie de l'homme et/ou de l'animal.

A cet effet, diverses techniques classiques de dépollutions sont utilisées. Cependant, à l'heure actuelle, le développement des techniques propres et durables est souhaitable afin de protéger la faune et la flore. Parmi les nombreuses techniques de dépollution on peut citer l'adsorption sur des matériaux d'origine naturels ou synthétiques comme les zéolithes.

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

Par ce présent travail, nous proposons de tester la capacité de deux zéolithes synthétisés au niveau de laboratoire, zéolithe X et zéolithe Y dans l'étude de l'élimination des polluants des rejets hospitalier.

Les zéolithes sont largement employées comme catalyseurs dans l'industrie du pétrole, adoucisseurs d'eau dans le domaine de la détergence, tamis moléculaires dans la

Introduction générale

purification et la séparation des gaz, sans oublier leurs applications en échange ionique et adsorbant, dans les traitements anti-pollution et dans l'industrie agro-alimentaire.

Parmi celles qui ont connu de larges applications industrielles, figurent les zéolithes de types X et Y, formes synthétiques isostructurales de la faujasite naturelle. Les deux zéolithes diffèrent par leurs compositions chimiques, la zéolithe de type Y a un rapport molaire Si/Al supérieur à celui de la zéolithe X. Le domaine de cristallisation de ces deux zéolithes est très étroit, il est très difficile de les obtenir pures sans autres phases cristallines. Leur structure microporeuse à larges pores leur confère des propriétés remarquables de sélectivité d'adsorption et d'échange ionique. Une autre propriété essentielle de ces zéolithes est leur grande adaptabilité. Elles ont connu de larges applications dans de nombreux procédés industriels.

L'objectif de notre travail est d'élaborer des zéolithes de types X et Y pures et bien cristallisées en vue de les utiliser pour la récupération des polluants.

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

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de la récupération de quelques polluants et éléments chimiques en solution selon un processus d'adsorption en utilisant les zéolithes synthétisées.

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

Le premier est une étude bibliographique sur les zéolithes et ses structures ainsi que les différents facteurs influençant sur la synthèse de la matière en question.

Dans le deuxième chapitre, nous avons abordé les principales sources de pollution des eaux et les différentes techniques utilisées pour la dépollution des rejets, nous intéressons entre autres de phénomène d'adsorption.

Le troisième chapitre est consacré à la phase expérimentale on précisant la mode opératoire de synthèse de zéolithe X et Y, et à la description des méthodes d'analyses utilisées dans ce travail et, en présentant les résultats d'analyses des trois échantillons : brute, après traitement par zéolithe x et après traitement par zéolithe y.

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

Chapitre I
Généralités sur les
zéolithes

I.1-Introduction

Les zéolithes sont actuellement l'une des plus importantes classes de matériaux inorganiques en raison de leurs multiples applications non seulement en tant qu'échangeurs d'ions et tamis moléculaires, mais aussi en tant que catalyseurs. Leurs caractéristiques les rendent très intéressantes sur le plan industriel et expliquent la recherche active sur la synthèse et les propriétés des nouveaux matériaux zéolithiques [01].

La formule chimique générale d'une zéolithe est [02] : $M^{n+}_x/n(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot mH_2O$, où (n) la valence de cation M, généralement alcalin ou alcalino-terreux, (x+y) le nombre total de tétraèdres présents par maille élémentaire, (y/x) le rapport Si/A, et (m) le nombre de molécules d'eau par maille. [03].

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



Figure I.1 - Zéolithe naturelle. [27]

En plus, l'adsorption par les zéolithes à la différence du liage de coordination dans les hydrates cristallisés est liée au phénomène d'adsorption.

I.2-Historique

Le mot "zéolithe" (pierre qui "bout") vient du grec : zeo bouillir et lithos pierre. En 1756, le minéralogiste suédois Cronstedt [04] a découvert l'augmentation du volume d'un

échantillon stilbite (le minéral de la famille des aluminosilicates hydratés, (voir Fig. I.1) accompagné par le dégagement d'eau en la chauffant. Il lui donna alors le nom de zéolithe.

Le XIX^{ème} siècle a vu les premières utilisations industrielles des zéolithes, par exemple leurs capacités d'adsorption et d'échange cationique ont été démontrées dès 1858[05] puis mises à profit sur certains aluminosilicates naturels. La dénomination de "tamis moléculaire" est proposée par McBain[06] en raison des aptitudes de séparation observées sur ces matériaux. Il faudra ensuite attendre près d'un demi-siècle pour que soient synthétisées les premières zéolithes en laboratoire. Celles-ci, de type aluminosilicate, sont préparées en présence de cations alcalins, et il a alors été découvert qu'en faisant varier les conditions de synthèse telles que la composition du gel, la température ou la durée, il était possible d'obtenir différents matériaux [07]. L'intensification de la recherche sur la synthèse de zéolithes a lieu à partir des années 1940, avec la découverte de nouvelles phases zéolithiques sans équivalent naturel (zéolithes A[08] et X[09] dès la fin des années 1950). C'est à partir des années 60, suite aux travaux fondateurs de Barrer [10], que se généralise l'emploi des structurants organiques (principalement des amines ou des cations ammonium quaternaires). Cette avancée majeure a permis la découverte de nombreuses nouvelles topologies (zéolithe Bêta[11]) ainsi que la possibilité d'incorporer davantage de silicium au sein des structures zéolithiques, permettant ainsi la synthèse de la première zéolithe purement silicique en 1977 [12]. Les zéolithes purement siliciques possèdent une charpente neutre et ne contiennent pas de cations de compensation. Deux des propriétés les plus importantes de ces charpentes non chargées sont l'hydrophobicité et l'organophilie de leur surface interne qui permet leur utilisation dans des procédés d'adsorption et de séparation de molécules organiques. Une autre découverte majeure, initiée par Flanigen[13] puis reprise par Guth[14], a lieu durant la décennie suivante : en utilisant l'ion fluorure en tant que minéralisateur (méthode appelée "voie fluorure"), il est possible de travailler dans des solutions moins sursaturées en espèces siliciques et dont le pH est compris entre 5 et 9. Cette méthode, développée au Laboratoire de Matériaux Minéraux de Mulhouse, a permis la découverte de nombreuses nouvelles zéolithes [15] (telles que l'octadécasil[16]).

L'éventail des possibilités s'élargit encore à l'aube des années 80. En effet, la modification des atomes de charpente "traditionnels" va révéler des voies de recherche encore inédites jusque-là. Ainsi, grâce à l'utilisation de sources de phosphore et d'aluminium, le premier solide de type aluminophosphate (AlPO) est synthétisé en 1982 [17]. Les

AlPO possèdent une charpente globalement neutre avec un caractère hydrophile, contrairement à celle des zéolithes purement siliciques. S'inspirant de ces résultats, des chercheurs incorporent ensuite dans les milieux de synthèse d'autres éléments trivalents (gallium) ou divalents (zinc, cobalt), donnant naissance aux familles de matériaux que sont les GaPO, MeAPO et SAPO.

Plus récemment, la substitution, partielle ou totale, des atomes de silicium et/ou d'aluminium par des éléments susceptibles d'adopter une géométrie différente, est à l'origine de nombreux nouveaux types de matériaux microporeux (les éléments les plus couramment utilisés étant Ti[18], Zn[19], Ga[20], B[21], Ge[22]...).

I.3-Zéolithes et structure

Les zéolithes sont des tecto (alumino) silicates cristallisés dont la structure est formée par un enchainement régulier de tétraèdres TO_4 , où T représente les éléments aluminium, silicium...(Figure 1) Cette organisation, dans laquelle les éléments T sont liés par des atomes d'oxygène, génère des micropores (caractérisés par un diamètre d'ouverture inférieur à 20 Å selon les règles de l'IUPAC [23]). Cette microporosité ordonnée et régulière engendre des canaux et des cages répartis de manière périodique au sein du solide. Ceci est illustré par l'exemple de la zéolithe A [24] (topologie LTA) sur la Figure I.3 Sur cette figure, seuls les atomes T de la charpente sont représentés, comme c'est le cas usuellement, afin de faciliter la visualisation des cages et des canaux (les atomes d'oxygène sont placés au milieu des arêtes). Figure I.2 : Tétraèdre TO_4

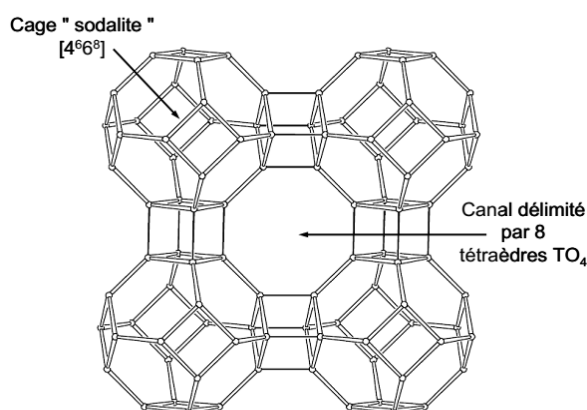


Figure I.2 : Exemple de structure zéolithique : la topologie LTA [3].

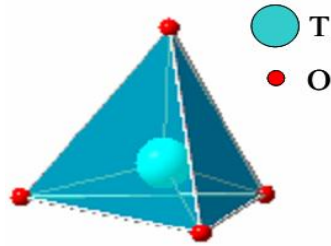


Figure I.3 : Tétraèdre TO4 [3].

Ces canaux ont la particularité d'avoir un diamètre compatible avec un grand nombre de molécules usuelles (3 à 20 Å), procurant ainsi aux zéolithes des applications comme tamis moléculaires [25] (sous réserve que la microporosité soit ouverte, c'est-à-dire que les canaux sont reliés entre eux et débouchent sur le milieu extérieur [26]). Le système poreux d'une zéolithe peut être mono- (1D), bi- (2D) ou tridimensionnel (3D), et chaque système unique est désigné par sa topologie. Les ouvertures des canaux sont généralement caractérisées par le nombre d'éléments T qui les composent (par exemple, 8MR signifie que l'on est en présence de cycles à 8 tétraèdres, ou 8-member ring, comme dans le cas de la zéolithe A). En ce qui concerne les cages, les notations adoptées sont du type [mxnypz...], où les paramètres x, y et z indiquent respectivement le nombre de fois où les cycles délimités par m, n ou p tétraèdres interviennent dans cette cage.

Une structure zéolithique peut être vue comme un assemblage d'unités de construction secondaires (Secondary Building Unit, SBU, en Anglais). Ces SBU, au nombre de 23, sont toujours non chirales et peuvent contenir jusqu'à 16 atomes T. De plus, elles sont choisies en considérant que toute la structure peut être décrite par un seul type de SBU (Figure I.4). Dans certains cas, il est nécessaire de recourir à une combinaison de SBU pour pouvoir décrire un matériau [27]. Une maille élémentaire contient toujours un nombre entier de ces unités de construction. Il convient de préciser ici que ces SBU sont uniquement des unités de construction théoriques et ne doivent pas être considérées comme des espèces qui seraient présentes en solution dans les milieux de synthèse des matériaux zéolithiques, en d'autres termes, elles ne sont pas du tout indicatives du mécanisme de formation.

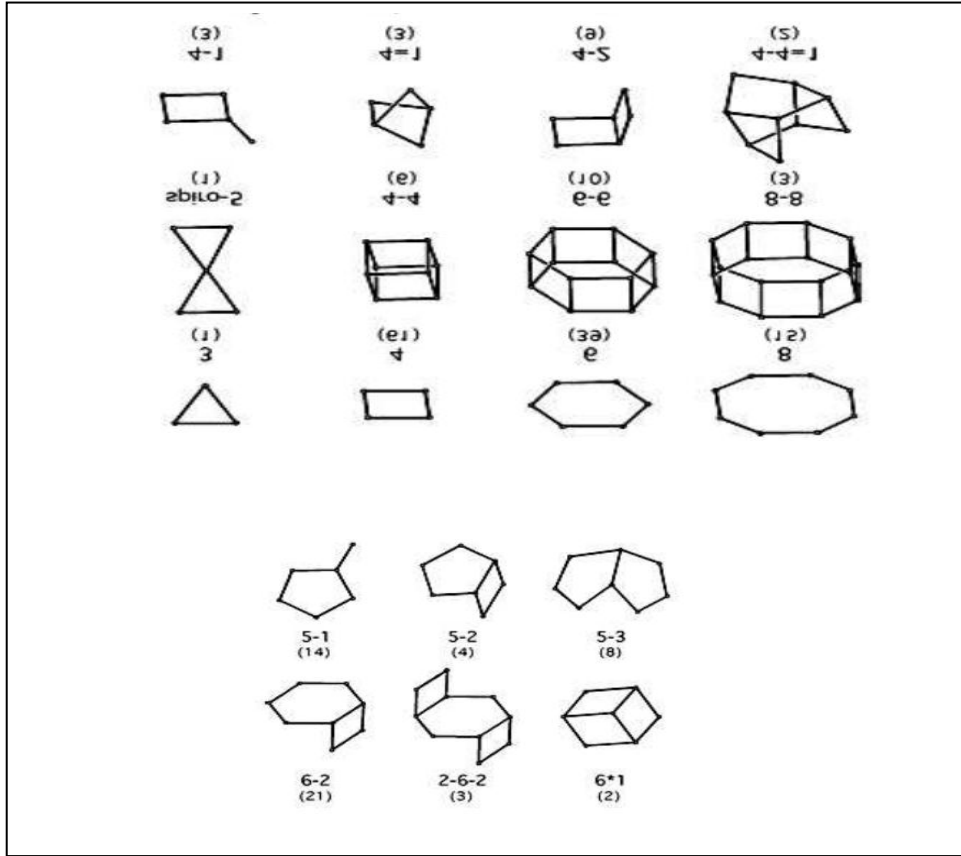


Figure I.4 : Unités de construction secondaires (SBU) et leur symbole.

Entre parenthèses est indiquée la fréquence d'apparition parmi les topologies connues. Chaque arête correspond à une liaison T-O-T [27]

Les atomes d'aluminium présents dans une zéolithe vont, de par leur valence, générer une charge au sein de la structure. En effet, l'aluminium ayant un degré d'oxydation +III, sa substitution à des atomes de silicium (degré d'oxydation +IV) crée un déficit de charges. Par rapport à une zéolithe purement silicique et électriquement neutre, un matériau de type aluminosilicate sera donc chargé globalement négativement. Ce déficit de charges positives est à l'origine de la présence de cations de compensation dans la zéolithe : cations alcalins (Na^+ , K^+ ...), métaux (Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) mais aussi composés organiques vont ainsi assurer l'électroneutralité du matériau[28]. Par ailleurs, les zéolithes contiennent des quantités variables d'eau dans leurs pores qui pourront en être retirées par chauffage voire lors d'une calcination, d'où le dégagement de vapeur d'eau observé lors du chauffage de ce type de matériau.

Aujourd'hui, le terme zéolithe ne désigne plus seulement les aluminosilicates, mais plus généralement tout solide microporeux cristallisé à base de silicium et dont une partie du silicium est substitué par un ou plusieurs autres éléments (Ga, B, Ge...).

I.3-1 : LES ZEOLITHES A BASE DE BLOC SODALITE

Il est admis que les atomes de silicium et d'aluminium sont distribués de façon aléatoire en respectant la loi de Loewenstein [26] qui interdit les séquences de type Al-O-Al.

L'assemblage de 24 tétraèdres T₀₄ (T= Si, Al) forme un cubo-octaèdre. Il est composé de 6 faces carrées et 8 faces hexagonales (figure I.5). Ce cubo-octaèdre est une cavité de symétrie cubique appelée bloc sodalite.

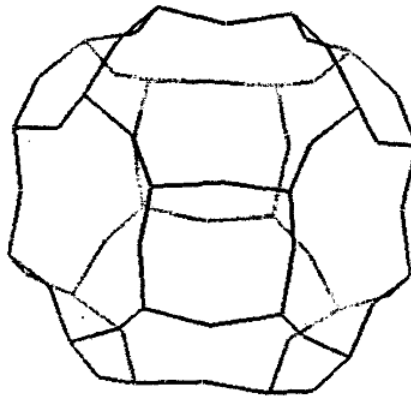


Figure I.5 : Le bloc sodalite

Le bloc sodalite est à la base de plusieurs familles de zéolithes (figure I.6):

- La sodalite: assemblage cubique simple de blocs sodalite.
- La zéolithe A : assemblage cubique simple de blocs sodalite reliés entre eux par des cavités carrées.
- L'EMT: assemblage hexagonal de blocs sodalite reliés entre eux par des cavités prismatiques
- La faujasite, FAU : assemblage tétraédrique de blocs sodalite reliés entre eux par des cavités prismatiques.

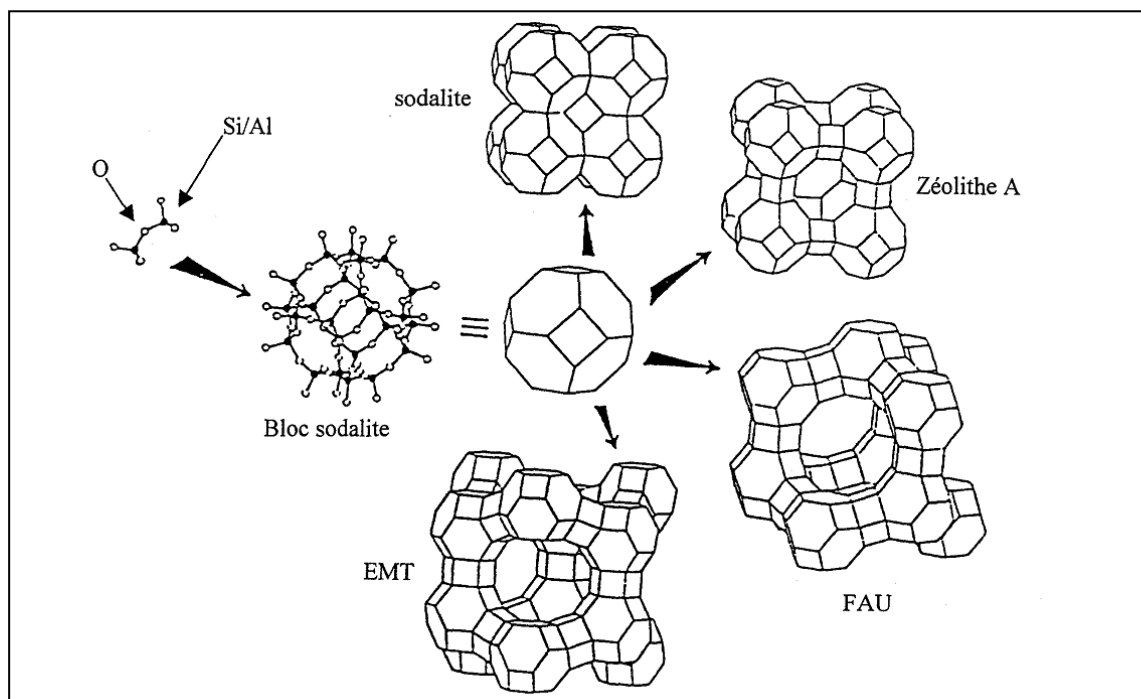


Figure I.6 : Zéolithes constituées à partir du bloc sodalite

I.4-Code structural zéolithique

Les zéolithes font actuellement l'objet d'une recherche importante, l'objectif étant de réussir à obtenir des matériaux zéolithiques présentant les caractéristiques les plus adéquates pour une application particulière en catalyse, adsorption sélective ou échange d'ions. Ainsi, de nombreux travaux ayant pour but de synthétiser des matériaux de topologies nouvelles ont été effectués lors des dernières décennies. Lorsqu'une nouvelle topologie est découverte, un code structural composé de trois lettres lui est attribué par la Commission des Structures de l'Association Internationales des Zéolithes (IZA). Ce code est généralement lié au nom du matériau ou de l'équipe de recherche à l'origine de sa découverte, par exemple la topologie UOZ du matériau IM-10 provient de Mulhouse One-Zero. A ce jour, il existe 194 codes structuraux uniques [27]. En dehors des paramètres physiques, comme la température ou la durée de synthèse, la composition du mélange réactionnel et en particulier la nature des espèces organiques structurantes (cations minéraux ou organiques, espèces neutres organiques) ont une influence déterminante sur le type de matériau obtenu. D'autre part, certains traitements post-synthèse comme la désalumination [28] permettent d'adapter un matériau zéolithique à une utilisation précise en modifiant ses propriétés (acidité, porosité...).

Tableau I-1. Origine de quelques codes structuraux de zéolithes [29].

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 TecnologiaQuimica Valencia - Four	Synthétique
LTA	Linde Type A	Zeolite A (Linde Division, Union Carbide)	Synthétique
MEL	ZSM-11 (eleven)	ZeoliteSocony Mobil - Eleven	Synthétique
MFI	ZSM-5 (five)	ZeoliteSocony Mobil - Five	Synthétique
MOR	MOR	Mordénite	Naturel
STF	SSZ-35 (tirthy-five)	Standard Oil Synthetic Zeolite – Thirthy- Five	Synthétique
SOD	SOD	Sodalite	Synthétique

I.5-Mécanismes de formation des zéolithes

Depuis les premières synthèses, une attention particulière fut accordée à la compréhension du mécanisme de formation des zéolithes. D'une manière générale, la cristallisation d'une zéolithe s'effectue en deux étapes : la nucléation et la croissance. La source des nutriments dans le milieu réactionnel étant la même, ces deux étapes entrent en compétition à un moment donné de la synthèse et sont rarement distinguées.

I.5-1• La nucléation

La nucléation est un phénomène thermodynamique basé sur un réarrangement du gel et une sursaturation de la solution menant à la formation des premières mailles cristallographiques du cristal dans le milieu [30]

I.5-2• La croissance

La croissance est le processus durant lequel les cristaux croissent, adoptent leur morphologie propre et atteignent leur taille finale.

Le mécanisme de croissance peut être défini comme étant le résultat des réactions des espèces alumino-siliciques présents dans la solution avec la surface d'un cristal. Afin de mieux comprendre les phénomènes se déroulant à la surface d'un cristal, Kossel et

Stranski ont proposé un modèle où la surface de celui-ci comporte 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) [31]. Ces trois sites ont des énergies inter-faciales différentes et leur formation et disparition dépendent de la sursaturation du milieu. De façon générale, la face d'un cristal ayant la vitesse de croissance la plus faible prédominera alors que celle ayant la vitesse de croissance la plus importante sera moins représentée (parfois absente) à la surface du cristal en fin de synthèse.

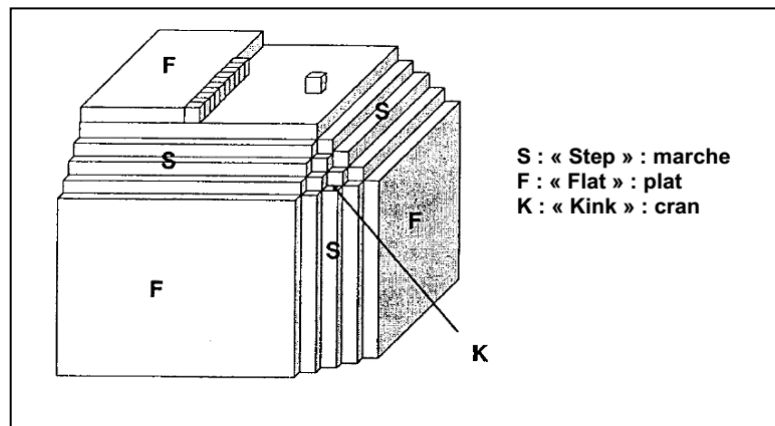


Figure I-7 : Modèle de Kossel et Stranski montrant les différents sites de croissance pouvant exister à la surface d'un cristal [31].

I.6-Principaux facteurs influent sur la synthèse de zéolithe

I.6-1-la composition du milieu de synthèse

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

Tableau I.2: Domaines de rapports molaires Si/Al de la charpente de quelques zéolites [32]

Zéolithe (type structural)	Si/Al	Références
X, Y et EMC-1 (FAU)	1-5	15, 18, 90
ZSM-5 et Si-1 (MFI)	5-∞	91
(*BEA)	10-∞	87
Mordénite (MOR)	3-15	92

I.6-2 L'agent minéralisateur

L'agent minéralisateur est l'espèce chimique qui rend possible la formation d'une phase solide organisée (zéolithe) à partir d'une phase solide non organisée, source des atomes de charpente, par un processus de dissolution –précipitation (cristallisation). Le principal rôle du minéralisateur est d'augmenter la concentration des espèces solubles (silicates, par exemple) et par conséquent la sursaturation de la solution. Les agents minéralisateurs utilisés sont les ions hydroxydes (OH^-) et fluorures (F^-). L'ion fluorure a été employé pour la première fois par Flanigen en 1978 [33], ce qui lui a permis de synthétiser la zéolithe Silicalite-1. La mise au point de la méthode "fluorure" et sa généralisation est cependant à mettre au crédit de Guth et son travail réalisé au Laboratoire de Matériaux Minéraux[14]. Son équipe de recherche parvient notamment à synthétiser une série de zéolithes de topologie MFI dont certaines en milieu F^- , et en présence de tétrapropylammonium[34]. Les conséquences de cette nouvelle méthode en synthèse hydrothermale sont multiples. L'ajout d'ions fluorures (par exemple sous forme d'acide fluorhydrique HF) entraîne une diminution du pH des milieux réactionnels (passant à des valeurs comprises entre 5 et 9, alors qu'en présence de l'ion hydroxyde le pH se situe entre 9 et 12). Dans ces conditions, la concentration des éléments T est plus faible et les durées de cristallisation plus longues. On obtient ainsi généralement des cristaux plus grands et comportant moins de défauts [14] [35].

I.6-3 Le rôle de l'agitation

Le maintien de l'agitation au cours de la deuxième étape de synthèse permet d'homogénéiser le milieu réactionnel, et donc de conduire à une distribution de taille des cristaux étroite voire à une cinétique de cristallisation plus courte.[36]

Un système agité peut également, dans certains cas, diriger la formation d'une zéolithe différente de celle obtenue en système statique. En effet, certaines zéolithes se forment de manière préférentielle dans des zones de sursaturation en espèces d'élément de charpente T locales (système statique), plus importantes qu'à l'échelle du milieu réactionnel (système agité). Ceci a notamment été observé dans le cas de la synthèse de la zéolithe β (*BEA) en milieu fluoré. [36]

Ainsi, pour des rapports molaires Si/Al élevés, en milieu non agité une zéolithe est obtenue, alors que la zéolithe ZSM-12 (MTW) cristallise en milieu agité. Un schéma résumant ces observations est présenté sur la Figure I-8.

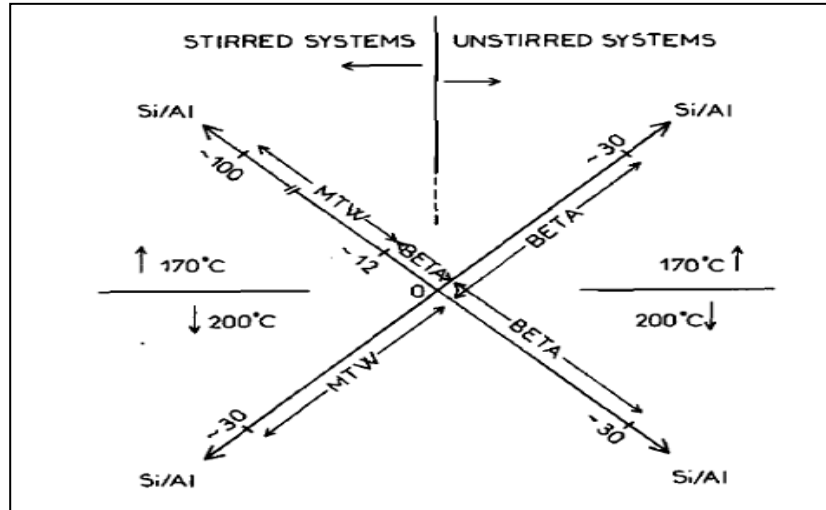


Figure.I.8: Influence de l'agitation du milieu réactionnel durant la synthèse.

Pour une même composition de gel une zéolithe β (*BEA) est obtenue en système statique, alors qu'une zéolithe ZSM-12 cristallise en système agité et aux rapports molaires Si/Al élevés [36]

Ce même phénomène est observé pour les zéolithes de type structural FAU et GIS.

I.6-4 la température et la durée de synthèse

Il s'agit de deux paramètres étroitement liés, en effet la température détermine la vitesse de cristallisation, et la durée de synthèse doit donc souvent être adaptée en conséquence. Il ne faut pas toutefois dépasser certaines limites, car des températures trop élevées risquent d'entraîner la dégradation des molécules organiques structurantes et/ou provoquer la formation de phases denses ou amorphes. La pureté des matériaux obtenus peut également être liée à la température et la durée de synthèse. En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de cristallisation trop courte associée à une température basse peut entraîner une transformation partielle des gels réactionnels et ainsi causer l'apparition d'une phase en partie amorphe. A contrario, une durée de synthèse trop longue favorise la formation de phases thermodynamiquement plus stables non désirées telles que le quartz. Ceci est illustré sur la Figure I.9 avec la transformation de la zéolithe A (LTA) successivement en sodalite (SOD) puis en quartz lorsque la durée de synthèse augmente[37]

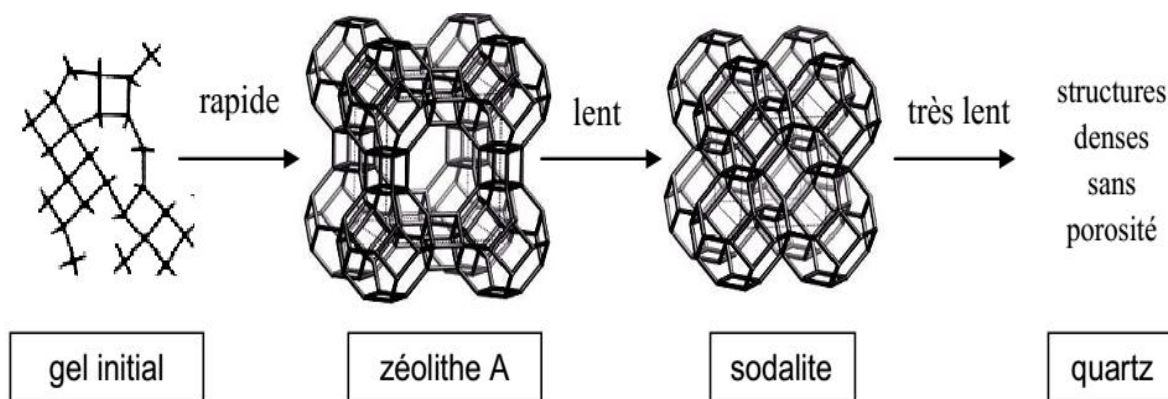


Figure I.9: Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A (LTA)[37].

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

I.6-5 l'ensemencement par des germes cristallins

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

I.6-6 Mûrissement du gel

Le mûrissement du gel joue un rôle très important dans la synthèse de zéolithes en favorisant la formation des premiers nucléi. Parfois, il est nécessaire de laisser "mûrir" le mélange réactionnel avant de le porter à sa température de cristallisation. Cette opération consiste à laisser reposer le gel pendant une certaine durée à une température proche de la température ambiante. D'après Breck [38], lors de cette période, se produit une réorganisation chimique et structurale qui touche à la fois la phase solide et la phase liquide du gel.

I.7-Propriétés générales de zéolithes

Selon Breck (1974), les zéolithes sont caractérisées par :

- Un haut degré d'hydratation.
- Une densité faible et grand volume vide si déshydratée.
- La stabilité de sa structure cristalline si déshydratée.

- Sa capacité d'échange cationique.
- Elles présentent de canaux homogènes de tailles moléculaires dans les cristaux déshydratés.
- Une grande capacité d'adsorption des gaz et vapeurs.
- Leur capacité comme catalyseur.

Toutes les zéolithes sont considérées comme tamis moléculaires (des matériaux qui peuvent absorber sélectivement les molécules selon sa taille).

Les zéolithes qui possèdent la structure faujasite (zéolithe Y ($\text{Si}/\text{Al} > 1,5$) et X ($\text{Si}/\text{Al} \leq 1,5$)) sont très utilisées dans diverses applications dans l'industrie. Ces zéolithes ont été surtout utilisées en simple catalyse et dans les procédés d'adsorption et de séparation de composés organiques. Elles ont été utilisées comme supports de photocatalyseurs dans le traitement de l'eau [39] mais beaucoup moins pour le traitement de l'air [40].

I.7-1 Propriétés et applications de la zéolithe X

Les zéolithes synthétiques de type X présentent une structure cristalline identique à celle de la zéolithe naturelle faujasite. L'unité structurale de la zéolithe 13 X porte donc le nom de cette zéolithe naturelle. La cage faujasite, composée de 192 tétraèdres de $(\text{Si}, \text{Al}) \text{O}_4$, est formée par 8 octaèdres tronqués (cages sodalites) reliés entre eux par des ponts de 6 ions oxygène O^{2-} , comme illustré à la figure I.10

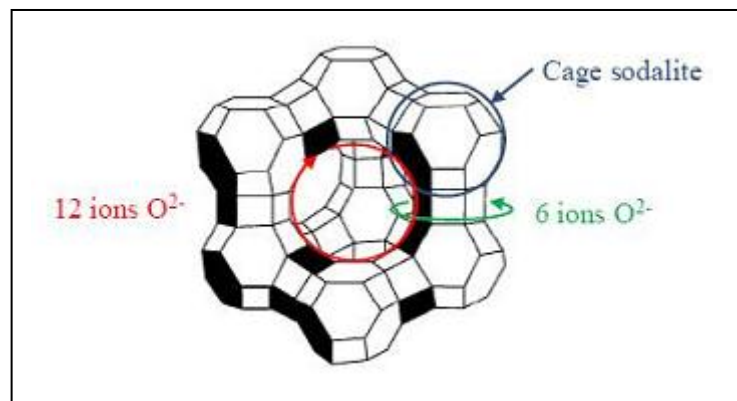


Figure I.10: Cage Faujasite-unité structurale des zéolithes X [41].

Les zéolithes de type X font partie de la classe des adsorbants microporeux, elles présentent des caractéristiques qui leur sont propres telles que : la présence de pores de taille constante, qui détermine la sélectivité à l'entrée des pores et aussi au niveau des cages internes. De plus, elles possèdent un grand volume poreux et elles présentent une très

forte capacité d'hydratation ou de déshydratation ou encore une forte sélectivité pour retenir de nombreux polluants. Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans la déshydratation et la purification de gaz et de liquides.

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

La zéolithe X est utilisée comme par exemple lors du processus de séparation entre les gaz et les hydrocarbures [42,43]. Il est possible de moduler cette sélectivité en faisant varier la taille des pores, en jouant sur la nature du cation structurant lors de la synthèse (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages, élimination de H₂S des fumées d'usines, élimination des produits sulfurés présents dans certaines fractions pétrolières). Elle est également employée comme catalyseur dans le processus de craquage catalytique [44] et comme support pour enzymes pour le glucose oxydase [45].

I.7-2 Propriétés et applications de la zéolithe Y

Parmi les nombreuses structures zéolithiques existantes, une des plus connues est sans conteste la zéolithe de type structural FAU (pour faujasite) du fait de sa forte utilisation en procédés industriels, tels que le craquage des coupes pétrolières lourdes, résultant en d'importants travaux de recherche et en une littérature scientifique abondante. Existant à l'état naturel (composition chimique de la faujasite $[(\text{Ca}_x\text{Mgy}(\text{Na}_2)_z(\text{H}_2\text{O}))_{240}][\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]\text{-FAU}_{12}$ avec $(x+y+z) = 29$), Le diamètre des pores est grand à 7.4 Å, Il se décompose à 793 ° C, deux zéolithes synthétiques majeures sont à retenir : la zéolithe Y, dont le rapport molaire Si/Al est supérieur à 1,5 ; et la zéolithe X, dont le rapport molaire Si/Al est compris entre 1 et 1,5. Leur structure est formée par l'assemblage de CBU "sod" (cages sodalite) constituées de 24 tétraèdres TO₄, reliées entre elles par des SBU "6-6" (appelées communément "d6R") selon une symétrie de type centre d'inversion. Ces unités de construction sont présentées sur la Figure I.11

La zéolithe Y remplace la zéolithe X dans le craquage de pétrole car elle est à la fois plus active et plus stable à des températures élevées en raison du rapport Si / Al plus élevé.



Figure I.11: Unités de construction dont l'assemblage régulier est à l'origine du type structural FAU-7 [41].

I.7-3 Quelques caractéristiques des zéolithes de types 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, schématisées sur la figure I.12.

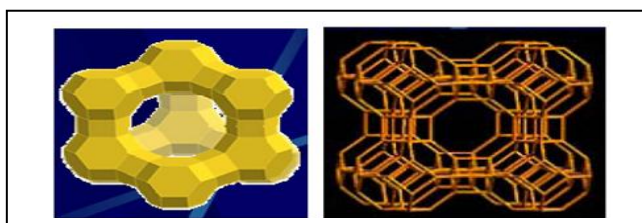


Figure I.12: Unité structurale des zéolithes de types A, X et Y [46]

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 zéolithes 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. Le tableau I.3 fournit quelques caractéristiques des zéolithes de types A, X et Y.

Tableau I.3 : Caractéristiques des zéolithes de type A, X et Y [41]

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

I.8-Principales applications des zéolithes

I.8-1 Adsorption

Les zéolithes possèdent un large volume poreux, des pores aux dimensions calibrées et une hydrophobie ajustable. Ces propriétés leurs confèrent de nombreuses utilisations en adsorption, notamment pour la déshydratation et la purification. Historiquement, la première utilisation fut en tant que tamis moléculaire, afin de préserver les solvants organiques et les gaz de l'humidité. Aujourd'hui les zéolithes à caractère hydrophile, telles que les zéolithes NaX (FAU) et K-A (LTA), sont également utilisées afin d'éliminer les traces d'humidité au sein des vitres à double vitrage, de sulfure d'hydrogène à la sortie des cheminées d'usine ou de produits soufrés présents dans certaines fractions pétrolières.[47]

Les zéolithes peuvent être utilisées afin de purifier l'air ambiant, en adsorbant les composés organiques volatils présents. Par exemple le titanosilicate TS-1 (MFI) dégrade après adsorption certaines molécules odorantes telles que le trichloroéthylène et le toluène. [48]

De manière similaire, la NASA et le CNES travaillent sur l'incorporation de zéolithes dans les satellites afin d'éviter la contamination des surfaces critiques, notamment les panneaux photovoltaïques et les équipements d'optique, par les composés organiques volatils relargués par l'appareil dans l'espace. [49][50]

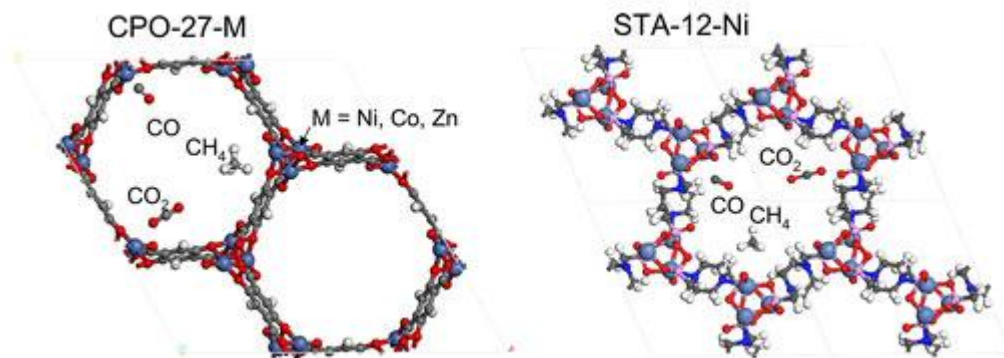


Figure I-13 Zéolithes MOFs les plus intéressants pour l'adsorption du CO₂. [51]

I.8-2 Séparation

Les zéolithes sont également largement utilisées en pétrochimie pour séparer les fractions pétrolières. Parmi les procédés employés, le plus connu est la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant n- et iso-paraffines par la zéolithe A (LTA). [47]

Plus particulièrement, la zéolithe Ca-A est capable de séparer sélectivement un mélange de nhexane et de 3-méthyl-heptane. Un autre exemple est celui de la séparation d'un mélange de para- et de meta-xylène par la zéolithe H-ZSM-5 (MFI). [52]

La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air par la zéolithe Li-LSX (LowSilica X, Si/Al = 1, FAU) est également un procédé de fort intérêt pour l'industrie. [53]

Dans l'industrie de la séparation, l'utilisation de membranes zéolithiques présente un intérêt croissant. [54], [55]

Une membrane est une couche ou un film mince (selon que la structure soit discontinue ou continue, respectivement) [56] permettant le passage sélectif d'un ou de plusieurs composants d'un mélange gazeux ou liquide, en accord avec la porosité de la membrane. Ainsi, les membranes zéolithiques présentent de nombreux avantages, notamment la présence de pores aux géométries et ouvertures bien définies, une bonne stabilité thermique ainsi que la possibilité d'introduire des sites catalytiques. Mais leur difficulté de mise en forme et d'extrapolation à l'échelle industrielle, ainsi que leur coût élevé limitent leur utilisation.

I.8-3 Échange ionique

L'échange ionique est, en termes de tonnage, la principale application des zéolithes. Cette capacité à échanger des cations est due à la présence, au sein de la charpente zéolithique, d'espèces trivalentes qui se substituent partiellement aux atomes de silicium.

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

La grande capacité d'échange d'ions des zéolithes en font des matériaux de choix pour remplacer les phosphates dans les formulations de détergents, ces derniers étant liés aux problèmes d'eutrophisation. Ainsi, la zéolithe NaA (LTA) représente jusqu'à 30% massique des lessives en poudre. Cette zéolithe capte principalement les cations Ca^{2+} en solution, empêchant la formation de calcaire dans les appareils ménagers. [57]

L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes. Les ions présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la géométrie des pores et modifient les propriétés d'adsorption, l'acidité et l'activité catalytique de ces matériaux. Par exemple, en échangeant les ions Na^+ de la zéolithe Na-A (LTA) (diamètre de pores d'environ 0,4 nm) avec des ions K^+ , une zéolithe K-A (LTA) possédant un diamètre de pores d'environ 0,3 nm est obtenue. Si, à la place des ions K^+ , des ions Ca^{2+} sont introduits, le diamètre des pores devient alors proche de 0,5 nm. [47]

Outre les éléments radioactifs, les zéolithes peuvent également être utilisées afin de traiter des eaux usées chargées en ammoniac, [58] en nitrate [59] ou en métaux lourds (cuivre, nickel et zinc). [60]

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. [61]

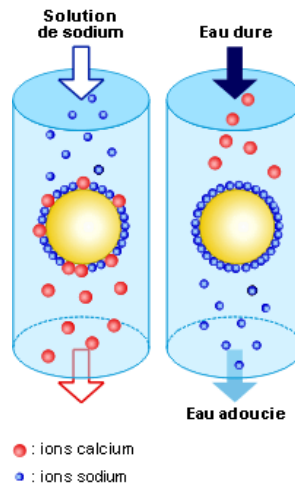


Figure I-14 : Adoucisseur d'eau : Echange d'ion de calcium par les ions de sodium [62]

Tableau I-4. Principales applications des zéolites dans l'échange ionique. [29]

Applications	Zéolites	(type structural)	Rôles Réf.
Détergence	Zéolithe A (LTA) et Zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau	[64]
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordénite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention : 137 Cs^+ , 90 Sr^{2+}	[63]
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Rétention : NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}	[65]
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Régulateurs de pH	[65]

I.8-4 Catalyse

Les propriétés qui ont fait le succès des zéolites en raffinage et pétrochimie, l'acidité et la porosité adaptables à la réaction sélective désirée, en font aussi des catalyseurs de choix en chimie fine [66]. La plupart des réactions d'hydrocarbures et beaucoup de transformations de composés fonctionnels ne sont catalysées que par les sites protoniques. En catalyse acide, l'activité d'une zéolithe dépend évidemment du nombre de sites protoniques et de leur activité.

L'activité des sites protoniques dépend de leur localisation (accessibilité) et de leur force, plus un site est fort plus il est actif [67,68].

Depuis les années 1960, le domaine de la synthèse de produits organiques catalysés par des zéolithes ne cesse de croître [30]. Ainsi, l'industrie pétrolière profite largement de ces propriétés pour la valorisation des fractions du pétrole 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,...).

La transformation du méthanol en essence et en oléfines (alcènes) est également possible au moyen de réactions catalysées par des zéolithes [69].

En catalyse redox, nous citons : l'oxydation du phénol en hydroquinone, l'oxydation catalytique des COV et la dépollution des gaz d'échappement diesel par élimination des NOx [70, 71].

I.8-5 Autres applications

I.8-5-1-Traitement des eaux

Les zéolithes ce sont des échangeurs de cations(le césium, les éléments radioactifs mais aussi le plomb, le cuivre, le nickel) et des tamis moléculaires.

Dans le cadre du cycle de l'eau, les zéolithes interviennent à plusieurs niveaux :

- le forage avec la déferrisation, la démanganisation et l'élimination d'arsenic.
- l'industrie en amont et en aval, avec une capacité de filtration à moins de 10 microns
- les habitations par l'utilisation de filtres compacts à zéolithes
- les unités de potabilisation : Les zéolites peuvent également être utilisées comme échangeuses d'ions. Une zéolite possédant des ions Na^+ peut être employée pour adoucir l'eau tout simplement en échangeant ces ions avec les ions Ca^+ de l'eau dure.

des zéolithes sont appliquées au traitement des eaux pour filtrer les traces d'hydrocarbures, éliminer le césium et l'iode.

- les fermes aquacoles avec la filtration biologique
- les bassins d'orage (traitement des odeurs)

I.8-5-1-a La filtration physique : (exemple filtre compact EPARCO) Le matériau filtrant du filtre compact EPARCO est une zéolithe de type Chabazite. Ce matériau a la particularité d'être percé d'une multitude de micro-canaux, qui vont retenir l'eau à l'intérieur des grains exactement comme le fait une éponge. Cette multitude de canaux développe une grande surface d'échange entre le matériau et l'eau. La Chabazite a la propriété, grâce à des charges électriques et un pouvoir adsorbant élevé, de fixer la pollution, débarrassant rapidement l'eau qui traverse le filtre de ses matières polluantes.



Figure I.15 : Grains de zéolithe (agrandissement 4 fois) [76].

I.8-5-1-2 La filtration biologique

La pollution fixée par le matériau pourrait, si elle s'accumulait, encombrer petit à petit le volume disponible à l'intérieur des grains, puis même entre les grains. Ce qui n'est pas le cas avec la Chabazite. Celle-ci a la propriété de favoriser le développement de micro-organismes (bactéries, protozoaires...) qui vont consommer les matières polluantes retenues pour les transformer essentiellement en gaz carbonique et en eau. Ces micro-organismes, qui sont les mêmes que ceux qui dégradent l'humus dans les forêts par exemple, ont besoin d'oxygène pour se développer, contrairement aux bactéries de la fosse. Cet oxygène est apporté par les cheminées de ventilation du filtre, tandis que le gaz carbonique produit, étant plus lourd que l'air, est évacué par la même conduite que l'eau épurée. [76]

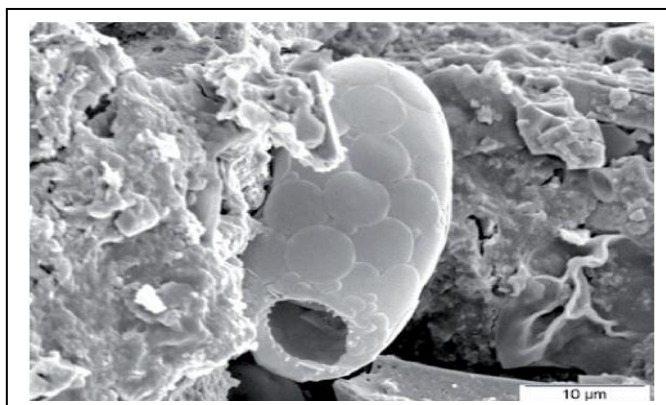


Figure I.16 : Protozoaire (thecamébien) sur la zéolithe [76].

I.8-5-2-Traitement de la radioactivité

Lors des trois accidents nucléaires majeurs (Three Mile Island, Tchernobyl, Fukushima) les zéolithes, qui résistent à la radiolyse, ont toujours été utilisées. À Fukushima, Concernant la protection des eaux de consommation situées près de sites nucléaires, si l'on remplaçait le sable par une zéolithe dans les filtres, on obtiendrait une meilleure qualité de filtration et une protection contre les éléments radioactifs potentiels. En effet, l'emploi d'une zéolithe permet un abattement de plus de 99 % du césium et du strontium.

Aux États-Unis, les zéolithes sont utilisées dans le traitement de la radioactivité naturelle dans les eaux de consommation. Un projet de loi européen sur cette question devrait bientôt s'appliquer. [77]

I.8-5-3 autres utilisations

Différentes applications sont apparues dans le domaine des photo-commutateurs, des capteurs (détection de gaz), des semi-conducteurs, de la biochimie mais aussi pour le doublage de fréquence SHG (Generation d'une Harmonique 2) [72].

Des colorants organiques peuvent être incorporés dans la charpente zéolithique par synthèse in-situ ou par adsorption. Ainsi le 6-nitro-1,3,3-triméthylindolino-spiro [2H-1] benzopyrane (NBIPS) a été synthétisé in-situ dans la Faujasite Y (FAU) pour l'utilisation comme photocommutateur.

L'adsorption de gaz modifie la constante diélectrique des zéolithes. Ces matériaux peuvent donc avantageusement être utilisés comme capteurs pour déterminer, avec une grande précision, la concentration d'un gaz donné.

Les zéolithes peuvent également être utilisées comme stabilisants de semi-conducteurs hautement dispersés (CdS, PbS) et ce pour des applications comme la photolyse de l'eau [73].

Les applications des zéolithes en biochimie et dans le cadre de l'industrie alimentaire sont diverses, parmi ces applications on peut mentionner :

- des supports pour enzymes (les zéolithes 4A (LTA) et X (FAU) pour glucose oxydase)[45] ;
- des compléments nutritionnels dans l'alimentation animale (Clinoptilolite) [74];
- des agents antibactériens (nanoparticules d'Ag, Cu ou Zn dans les zéolithes) [75].

Les zéolithes sont utilisés dans divers domaines nous citons ce qui suit :

Le traitement de l'eau

- * Le filtrage de l'eau
- * La séparation des métaux lourds
- * Les piscines publiques

Le traitement des eaux usées

- * L'ammoniac se trouvant dans les eaux usées des municipalités
- * La séparation des métaux lourds
- * Les surfaces de filtrage septique

L'Agriculture

- * Le contrôle de l'odeur
- * Le contrôle environnemental des animaux dans des lieux fermés
- * Les additifs de l'alimentation animale de la ferme

Le jardinage

- * Les pépinières, les serres
- * L'horticulture
- * Les légumes/herbes
- * Les plantes vertes
- * La greffe d'arbre et de buisson
- * Le boisement (forêts, plantations d'arbre)
- * Les matériaux de culture hydroponique

Les produits domestiques

- * Le contrôle de l'odeur dans la maison
- * Le contrôle de l'odeur des animaux domestiques

Les produits industriels

- * Des absorbeurs pour la terre et des détrit

* La séparation des gaz

Les déchets radioactifs

* Le nettoyage/décontamination de surface

L'aquaculture

* Le filtrage d'ammoniac dans les fermes de pisciculture

* Les matériaux de filtre biologique

Médecine

*Renforcement de la défense cellulaire naturelle.

*Lavage d'intestin.

*Détoxification de métaux lourds...etc. [78]

Chapitre II
Pollution et les
procédés de traitement
des eaux usées

II-1 Introduction

Les effluents, est un terme qui désigne les rejets liquides usés ou tout autre liquide d'origine notamment domestique, agricole, hospitalière, commerciale et industrielle, traités ou non traités et rejetés directement ou indirectement dans le milieu aquatique.

Ce chapitre traite quelques généralités relatives à l'étude bibliographique concernant les différentes sources de pollution de l'eau, et différents procédés utilisés dans le traitement des déchets liquides, y compris le rôle de zéolithe dans le traitement des effluents pollués.

À ce propos, il faut signaler que les effluents liquides issus des établissements hospitaliers, des cliniques, des laboratoires des analyses médicales ou de recherche font partie des déchets industriels liquides qui représentent un danger potentiel pour l'environnement et pour la santé.

Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant infiltrer dans les milieux aquatiques et terrestres, les médicaments utilisés dans les établissements hospitaliers (Rapport de l'académie nationale de pharmacie –France 2008), les laboratoires des analyses médicales utilisent certains types de réactifs chimiques, des colorants, des liquides biologiques. vu la composition très hétérogène de ces derniers, leur élimination directe dans les canalisations véhicule une certaine charge polluante dissoute, colloïdale ou particulaire qui dissimule des composants organiques ou chimiques néfaste pour l'environnement. L'impact de ces rejets liquides sur la qualité de l'eau est fonction de leur affinité avec l'oxygène, de leur teneur en métaux lourds et de la quantité de solides en suspension. Ainsi, plusieurs dangers sont observés tels que la sous oxygénation, l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielle et de coloration anormale.

II-2 Définition des eaux usées

Les eaux sont utilisées pour des usages domestiques, industriels ou même agricole, constituant donc un effluent pollué qui sont rejetées dans un émissaire d'égout. Ils regroupent les eaux usées domestiques (les eaux vannes et les eaux Ménagères), les eaux de ruissellement et les effluents industriels (eaux usées des usines) [79].

II-3 Les principales sources de pollution de l'eau

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole.

II-3-1 Rejets agricoles

L'agriculture constitue la première cause des pollutions diffuses des ressources en eau. Elles englobent à la fois celles qui ont trait aux cultures et à l'élevage. Les activités agricoles sont, en particulier, largement impliquées dans les apports d'azote et, surtout, de ses dérivés, nitrates et nitrites, qu'on trouve en forte concentration dans les engrais.

II-3-2 Rejets domestiques

Les sources des eaux usées domestiques sont les toilettes, salles de bains et cuisines. Ces eaux contiennent des matières organiques dégradables, de matières minérales et de graisses, sous forme dissoute et en suspension. Ces rejets liquides doivent respecter les normes qui fixent la demande biologique ou biochimique en oxygène pendant cinq jours (DBO5), la demande chimique en oxygène(DCO) et le taux des matières en suspension (MES). Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS)

II-3-3 Rejets hospitaliers

Les déchets liquides liés à l'activité hospitalière sont de deux types :

Les rejets de nature domestique dont principalement ceux des cuisines, de la blanchisserie, des produits détergents de nettoyage enfin les rejets des ateliers d'entretien et de maintenance.

Les rejets liés à l'activité de soins et de diagnostic des pathologies : cette catégorie regroupe les rejets de produits désinfectants et antiseptiques tels les produits chlorés (eau de javel par exemple) [79], des produits à base de glutaraldéhyde et formaldéhyde pour la désinfection du matériel médico-chirurgical, des rejets contenant des germes pathogènes, des métaux lourds en plus des effluents des services médicotechniques à savoir la radiologie, les laboratoires des analyses médicales...Les effluents de laboratoire : il s'agit des déchets liquides issus des automates (chromatographie en phase liquide...) ou d'opérations biochimiques. En général, ces effluents sont composés d'acides, de bases, de solvants, de colorants, de produits toxiques, des solutions contenant des métaux lourds. Ces déchets sont généralement récupérés dans des conteneurs spécifiques en vue d'un traitement avant tout écoulement dans le réseau urbain.

II-4 différents polluants d'eau

Les eaux résiduaires contenir des polluants chimiques qui peuvent être organiques, minéraux ou métalliques. A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la

molécule (ou ion) et de l'état physico-chimique du polluant dans l'eau : il peut être soit insoluble dans l'effluent, soit soluble. Dans certaines conditions, des polluants peuvent s'agglomérer sous forme de colloïdes, c'est-à-dire des agrégats dont la stabilité dépend des conditions physico-chimiques (concentration, pH, présence de tensio-actifs). Le devenir des molécules polluantes dépend également de leur accessibilité. De plus, certains polluants peuvent être présents dans le milieu sous des formes qui les rendent non disponibles pour les êtres vivants. Ils peuvent par exemple être adsorbés fortement par différentes substances présentes dans le milieu naturel. Ces processus contribuent à limiter la biodisponibilité des polluants et réduisent de ce fait leur écotoxicité. Pour cela un traitement de dépollution ne peut être unique. En matière de procédés de traitement, la nature variable des effluents (pollution particulière, pollution soluble...) et notamment la présence de polluants différents impliquent donc de mettre en œuvre des procédés ciblés en fonction de la nature de l'effluent (nature chimique, concentration) [80-81].

Parmi les différents types de pollutions chimiques, on peut distinguer :

- Une pollution biodégradable (matière organique) qui, dans certains cas, peut poser des problèmes. Par exemple, les effluents issus de l'industrie agro-alimentaire renferment des matières organiques non toxiques par elles-mêmes, mais dont la dégradation par voie bactérienne consomme l'oxygène dissous dans le cours d'eau entraînant la mort de nombreux organismes aquatiques dont les poissons par asphyxie.

- Une pollution toxique (à des degrés variables) qui proviennent des activités humaines telles que l'agriculture, les industries, les transports, les activités domestiques...

- Des pollutions azotées et phosphorées.

Les polluants organiques et leurs impacts environnementaux

Les polluants organiques solubles sont les plus nombreux et les plus dangereux.

Les plus répandus classés en phénol, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides forment de loin la première cause de pollution des ressources en eaux. La majorité des polluants organiques provient des effluents d'usines de grandes activités industrielles : le raffinage du pétrole, les charbonnages, la synthèse organique et la manufacture des produits synthétiques, la fabrication des pesticides, l'industrie textile, l'industrie de la pâte à papier, les établissements hospitaliers etc. [82]. Le rejet de ces eaux usées dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de

perturbation dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

II-5 Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [83] (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Figure II-1). La bioaccumulation caractérise le potentiel d'accumulation de la substance dans les tissus adipeux des organismes aquatiques.

On peut exprimer le potentiel de bioaccumulation d'une substance par le facteur de bioconcentration (FBC) ; La bioconcentration signifie l'accumulation par l'organisme aquatique de substances à une concentration supérieure à celle mesurée dans l'eau. C'est ce qu'exprime le facteur de bioconcentration : $FBC = C_{organisme} / C_{eau}$.

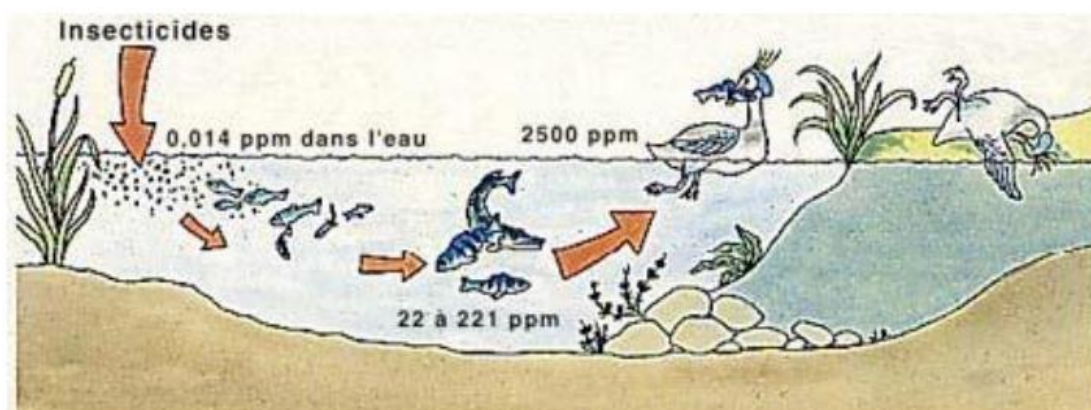


Figure II-1 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [84].

II.6 EPURATION DES EAUX USEES

La noble mission de l'assainisseur est de protéger le milieu récepteur et de préserver la qualité de l'environnement.

La station d'épuration (STEP) permet de traiter les eaux polluées de manière à réduire considérablement leur degré d'altération pour qu'elles puissent être réutilisées ou rejetées dans le milieu récepteur sans impacts. Les normes internationales de rejet (voir

Annexe) précisent les caractéristiques de ces eaux selon l'usage ultérieur et imposent par conséquent le niveau d'épuration à atteindre.

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.6-1 Prétraitements

L'objectif principal de cette étape est de séparer de la phase liquide les matières solides grossières, parmi les étapes de prétraitements on peut citer : le dégrillage, le dessablage, déshuilage et le dégraissage.

II.6-1-1 Dégrillage

Il a pour but d'éliminer toutes les impuretés qui pourraient, par obstruction, provoquer dans les pompes des difficultés de fonctionnement, cette étape est très importante parce qu'elle permet de soumettre les eaux usées aux traitements ultérieurs sans trop de problèmes.

II.6-1-2 Dessablage

Les dessableurs sont utilisés pour la sédimentation de particules minérales contenues dans les eaux usées et ayant une taille de 0,2 à 2 mm. Selon le principe de fonctionnement on distingue deux types de bassin de dessablage : Les dessableurs longitudinaux et les dessableurs circulaires[85].

II.6-1-3 Déshuilage et dégraissage

Des séparateurs d'huiles spéciaux ont été réalisés pour séparer l'huile minérale et les produits pétroliers provenant des eaux résiduaires des raffineries. La séparation des huiles se fait dans cette étape par flottation c'est pourquoi, il faut nettoyer aussi bien la surface que le fond du bassin. Pour le nettoyage on utilise des ponts racleurs et des racleurs à chaîne et à lames [85]

II.6-2) Traitement primaire

Dans l'épuration des eaux usées, le traitement primaire est une simple décantation qui permet d'éliminer la majeure partie des matières en suspension. Les bassins de traitement primaire sont souvent de forme conique mais il existe d'autres types de décanteurs. Cette étape permet d'éliminer 70% environ des matières minérales et organiques en suspension qui se déposent au fond du bassin où elles constituent les boues dites "primaires". Les performances de la décantation peuvent être améliorées en cas des eaux potables par l'ajout des produits chimiques (sulfate d'alumine, chlorure ferrique...) qui neutralisent les particules chargées, en augmentant ainsi la probabilité de collision entre les particules (coagulation floculation), ainsi que la formation des floes par la suite facilement décantables. Cette étape permet d'éliminer 90 % des matières colloïdales [86].

La filtration: La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un liquide, qui contient des matières solides en suspension en le faisant à travers un milieu poreux. Les solides en suspension, ainsi retenus par le milieu poreux, s'y accumulent ; il faut donc nettoyer ce milieu de façon continue ou de façon intermittente.

La filtration, habituellement précéder des traitements de coagulation-floculation et de décantation, permet d'obtenir une bonne élimination des bactéries, de la couleur, de la turbidité et indirectement de certain goûts et odeurs.

II.6-3) Traitement secondaire

Il consiste à utiliser les bactéries pour éliminer les polluants restants. Cette étape est accomplie en forçant le mélange entre les eaux usées, les bactéries et l'oxygène, l'oxygène aide les bactéries à éliminer plus rapidement les polluants. L'eau est ensuite acheminée dans d'autres réservoirs où les particules solides se déposent à nouveau dans le fond, le traitement secondaire élimine entre 90 et 95% des polluants, soit un abattement de 85 à 90% de la DBO5 et 90 à 99% des bactéries coliformes selon la réaction suivantes [87]

Eau usée + biomasse + oxygène ➡ Eau épurée + accroissement de la biomasse + gaz (II-1)

II.6-4) Traitement tertiaire

L'expression «Traitement tertiaire» peut désigner plusieurs types de traitements ou différentes fonctions en vue d'atteindre un niveau de traitement de qualité supérieure à ce que l'on pourrait normalement atteindre d'un traitement secondaire. Le traitement tertiaire

peut viser un enlèvement plus poussé pour des paramètres conventionnels comme les matières en suspension ou encore certains paramètres pour lesquels il y a peu d'élimination dans un traitement secondaire comme le phosphore, les nitrates ...etc.

Parmi les étapes qu'on peut trouver dans un traitement tertiaire :

- La déphosphoration
- La désinfection
- La dénitrification

II.6-4-1- Déphosphoration

Le phosphore contenu dans les eaux usées domestique constitue un élément nutritif susceptible d'entraîner une croissance excessive d'organismes végétaux (algues, plantes aquatiques) et causer l'eutrophisation du milieu récepteur. Pour être enlevé des eaux usées, le phosphore doit être fixé à des solides qui pourront être séparés de l'effluent au moyen d'un processus physique.

L'élimination du phosphore des eaux usées se fait essentiellement par précipitation chimique (sulfate d'alumine, chlorure ferrique, sulfate ferreux, chlorure ferreux, aluminat de sodium, chlorure d'aluminium prépolymérisé), par voie biologique (basée sur un traitement par culture en suspension ou par boues actives) et par l'utilisation des plantes aquatiques flottantes (utilisation de la jacinthe d'eau et la lenticule, ces deux plantes ont été utilisées au Etats-Unis et au Québec, les résultats trouvés sont encourageants) [88].

II.6-4-1 Désinfection

Les rejets d'eaux usées domestiques peuvent causer une contamination microbienne susceptible d'affecter une prise d'eau en aval ou de compromettre la pratique sécuritaire de nombreux usages de l'eau, comme la consommation de mollusques et les activités récréatives de contact direct avec l'eau (dont la baignade, le ski nautique et la planche à voile) ainsi que le contact indirect avec l'eau (dont la pêche sportive, le canotage et la voile). La désinfection des eaux usées s'avère donc nécessaire.

La désinfection des eaux usées est exigée lorsque la protection des usagers du milieu récepteur le requiert et seulement durant les périodes de l'année où cette protection est nécessaire.

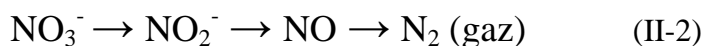
Le désinfectant choisi doit renfermer les caractéristiques suivantes :

- Efficace pour la plupart des micro-organismes pathogènes.
- N'engendre pas la formation de sous – produits indésirables.
- Non dangereux pour les humains et pour la vie aquatique.

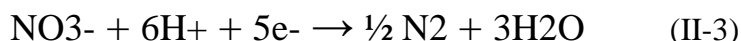
Les moyens de désinfection des eaux usées les plus couramment utilisés, pour les eaux à utilisation spécifique, dans le monde sont la chloration, l'ozonation, les rayons ultraviolets ...etc.

II.6-4-2 Dénitrification

La dénitrification consiste à éliminer les nitrates présents dans un élément, en l'occurrence l'eau. L'élimination a lieu par la transformation des nitrates en gaz inerte, le processus peut s'opérer de façon naturelle selon la réaction suivante :



La réaction globale de la dénitrification est la suivante [89] :



La dénitrification aura lieu par l'intermédiaire d'organisme vivant, des bactéries qui ont besoin d'oxygène pour leur propre respiration.

La thiobacillusdenitrificans est une bactérie qui utilise l'oxygène des nitrates et réduit ces derniers en azote gazeux.

Ce processus a donc lieu lorsque la bactérie se trouve en présence de nitrates dans un milieu pauvre en oxygène. Plus le milieu est pauvre en oxygène, plus les bactéries vont trouver l'oxygène qui leur manque dans les nitrates.

Certaines plantes telles que la luzerne sont également propices à cette dénitrification naturelle [90].

La dénitrification naturelle suppose certaines conditions à savoir :

- Oxygène rare
- Alimentation en eau pas trop abondante
- Bactéries dénitrifiantes fragiles.

II.6-5) Traitement des boues

Les boues de stations d'épuration sont des produits résiduaux qui résultent du traitement des eaux usées dans les stations d'épuration. Au cours des traitements primaires et secondaires des boues sont produites. Elles sont classées en trois catégories :

- Les boues primaires : sont obtenues au niveau du décanteur primaire, après séparation physique des matières en suspension par décantation, de nature fortement organique.
- Les boues secondaires : proviennent des traitements biologiques des eaux usées.
- Les boues mixtes : correspondent au mélange des boues primaires et secondaires.

Les constituants des boues les plus importants sont :

- la matière organique
- Les nutriments
- Les pathogènes
- Les métaux
- Les composés organiques traces.
- Les étapes de traitement des boues sont les suivantes [91] :

II.6-5-1 Epaissement

C'est une étape de réduction du volume des boues, elle est réalisée :

Soit par décantation : les boues sont introduites dans un épaisseur où le temps de séjour est élevé.

Soit par flottation : les microbulles d'air injectées se fixent aux particules de boues et remontent en surface puis elles sont raclées.

II.6-5-2 Stabilisation

A pour objectif de réduire le pouvoir fermentescible des boues et leur nuisance olfactive.

Elle est effectuée soit par digestion anaérobie, soit par digestion aérobie thermophile, soit par stabilisation chimique (utilisation de la chaux), soit par compostage.

II-6-5-3 Conditionnement

C'est une étape qui conduit à l'élimination d'environ 40 à 50 % de la phase liquide, elle est réalisée par centrifugation, par filtration ou par séchage.

II.6-5-4 Elimination finale

Les boues issues de traitement des eaux usées posent actuellement de réels problèmes environnementaux et économiques pour les collectivités locales, plusieurs filières d'élimination sont actuellement proposées aux producteurs de boues urbaines [92].

- La mise en décharge : après une étude géologique, les boues sont mises dans un terrain de grande surface, les inconvénients de ce procédé est l'absence de réduction du volume des déchets et le danger de mettre en décharge certains produits toxiques.

-L'incinération : ce traitement fait appel à des réactions de combustion qui mettent en œuvre des phénomènes d'oxydation.

-L'épandage agricole : ce procédé consiste à épandre des boues préalablement stabilisées sur des terres agricoles pour tirer parti de leur pouvoir fertilisant. L'épandage est encadré par une réglementation stricte, qui fixe les modalités techniques et administratives, ainsi que la traçabilité.

II.7-Le lagunage naturel

Le lagunage s'est développé en tant que technique épuratoire à travers le monde (Etats Unis, Canada, Australie, Suède, Allemagne...) depuis le début du siècle passé. La géométrie d'un bassin et sa capacité s'improvisaient en fonction de la configuration du terrain disponible. [93]

Depuis 1950, des études et des recherches réalisées sur les sites existants, ont abouti à une meilleure compréhension du fonctionnement de ses écosystèmes et à des propositions de dimensionnement plus cohérentes. En parallèle, des améliorations constantes (profondeur mieux adaptée, mise en série de plusieurs bassins, extraction et valorisation des sous-produits) ont permis au lagunage de devenir un procédé d'épuration rustique mais fiable et performant, notamment en matière de qualité bactériologique des eaux.

Le lagunage est généralement classé en trois catégories. [94]

II.7-1 Catégories de lagunage :

II.7-1-1 Le lagunage anaérobie dépourvu presque de phytoplancton [95] et, par conséquent, de l'oxygène dissous, à cause des fortes charges organiques admises ; la profondeur est relativement élevée (2 à 5 mètres) et le temps de séjour est de 3 à 5 jours. Les mécanismes de traitement dans ce système sont assurés par décantation de la matière organique et sa stabilisation par digestion anaérobie suite à l'intervention d'abord d'une population mixte de microorganismes qui solubilisent la matière organique complexe (Cellulose, amidon, protéines...) en libérant des composés simples (sucres, acides aminés...) et ensuite d'autres populations bactériennes, essentiellement les « acidogènes » et les « méthanogènes » qui produisent le biogaz (CH_4 , CO_2 , H_2S ...), les sels nutritifs (NH_4^+ , PO_4^{3-} ...) et les boues.

II.7-1-2 Le lagunage facultatif, c'est la catégorie la plus communément utilisée à travers le monde, de 1 à 2 m de profondeur et un temps de séjour de 15 à 30 jours, comporte une zone inférieure anaérobie et une zone supérieure aérobie où l'oxygène est fourni essentiellement par l'activité photosynthétique des micro-algues, et permet la croissance des bactéries aérobies qui procurent, à leur tour, entre autres produits, les sels minéraux [95].

Le lagunage facultatif peut être utilisé soit en phase de traitement principal, soit en phase de traitement complémentaire, après une station d'épuration classique, pour améliorer la qualité de l'eau, surtout pour réduire des germes pathogènes.

II.7-1-3 Le lagunage aérobie ou de maturation, de même profondeur que le lagunage facultatif, mais avec des temps de séjour généralement plus longs, permet un traitement des effluents déjà partiellement épurés. Certains auteurs conseillent de plus faibles profondeurs comprises entre 0,8 et 1,3 m [95].

Ce lagunage est aussi et surtout destiné à améliorer l'abattement des germes pathogènes. On peut, en outre, employer un bassin de maturation pour l'élevage de poissons tels que la carpe, auquel cas on le dénomme bassin à poissons.

L'épuration des eaux usées est obtenue grâce à une production algale particulièrement intensive. Qu'il soit à haut rendement, facultatif ou de maturation, le principe du lagunage est toujours le même, mettant en jeu des mécanismes résultant d'interactions entre les communautés bactériennes, algales et zooplanctoniques [95].

La figure II.2 représente ces interactions.

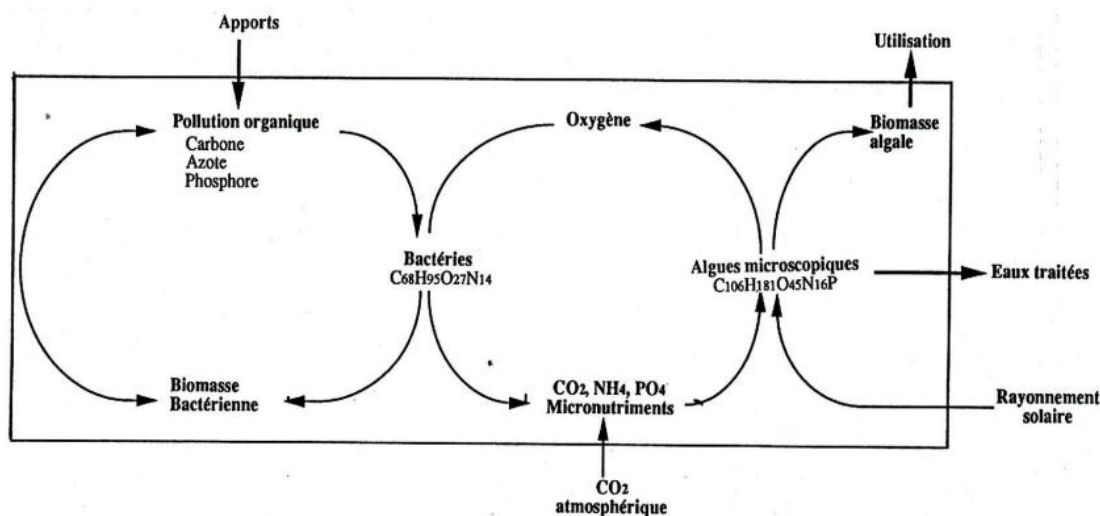


Figure II.2 : Epuration des eaux usées par le système algo-bactérien [95]

Il s'agit, en fait, de faire appel à un milieu où sont recréées toutes les conditions d'autoépuration des rivières, à savoir : la sédimentation des matières en suspension, la dégradation aérobie au sein du liquide et la dégradation anaérobie dans les sédiments qui se sont déposés au fond de la lagune [95].

Les bassins de lagunage sont donc colonisés naturellement par une grande variété d'organismes vivants, végétaux et animaux uni ou pluricellulaires. Ces multiples espèces peuvent varier en fonction des effluents traités, des conditions climatiques, de la charge organique et de la profondeur de l'eau. D'autre part, il existe en permanence, dans les différentes lagunes, des phénomènes de dégradation, de compétition, de prédation et de symbiose.

L'écosystème d'une lagune se compose de substances abiotiques [93], d'organismes producteurs, d'organismes consommateurs et d'organismes décomposeurs.

Les organismes producteurs, représentés par les algues, captent l'énergie solaire pour réaliser la photosynthèse. Elles prélèvent ainsi les éléments nutritifs de l'eau (azote et phosphore notamment), et enrichissent le milieu en oxygène dissous. Les organismes décomposeurs (Champignons, levures mais surtout bactéries) utilisent cet oxygène pour l'oxydation de la matière organique de l'eau usée en H_2O , et en CO_2 utilisable par les algues. Le zooplancton (qui représente la catégorie des organismes consommateurs dans ce cas) s'installe par la suite et intervient comme un prédateur de phytoplancton et des bactéries ; il conduira donc positivement à la diminution de leur densité, qui est en soi même, une pollution particulière à éliminer. Son rôle ne s'arrête pas ici, le zooplancton constitue

également un filtre biologique efficace dans l'élimination de la matière en suspension (MES) et organique (DBO) [95].

Ce zooplancton, comme le phytoplancton et les bactéries, se développe spontanément. Cette succession d'organismes s'observe parfaitement quand les bassins de la station d'épuration par lagunage facultatif sont disposés en série.

II.8-autres techniques d'épuration des eaux : l'adsorption

II.8.1-Introduction : Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II.8.2-Définition :

Le terme générique « adsorption » est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide ou une phase gazeuse appelée adsorbat et des surfaces solide appelées adsorbant [97, 98].

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide y compris solvant aura une tendance particulière à l'adsorption sur la surface du solide, il y a donc une concurrence entre les divers constituants pour le substrat. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption peut se produire sur la matière organique, les argiles, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer [99-100].

II.8.3-Les types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption: la physisorption et la chimisorption.

II.8.3.1. Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure II.3).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

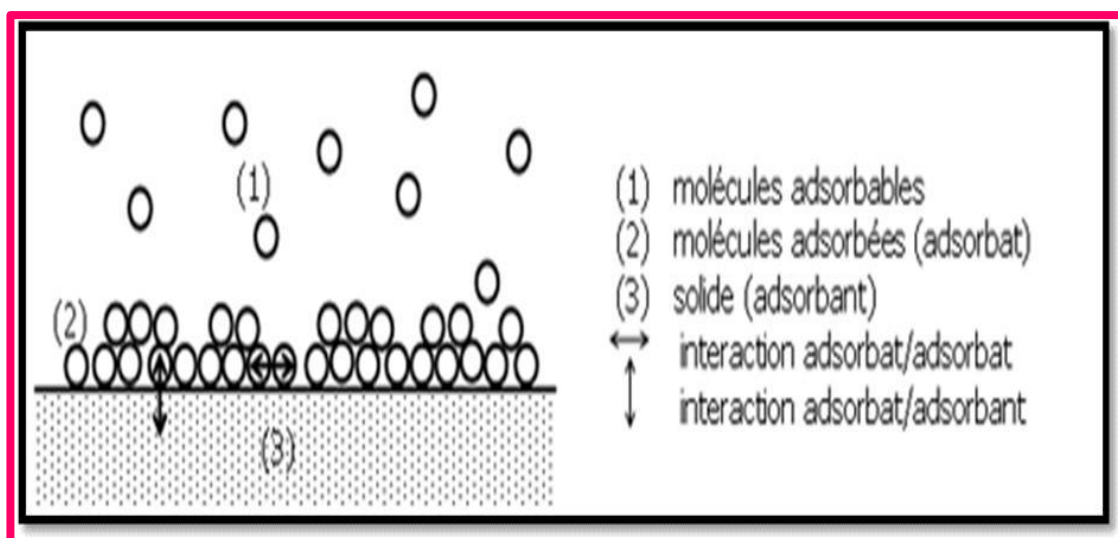


Figure II.3: Schéma de l'adsorption physique [101]

II.8.3.2. Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations des liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction, environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- La non-réversibilité;

- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [101].

Tableau II.1:Principales différences entre la physisorption et la chimisorption[101].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaison	Force de van der waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Elevée
Chaleur d'adsorption	1-10 $kcalmol^{-1}$	10-25 $kcalmol^{-1}$
Processus de désorption	facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

II.8.3.3. Les biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires.

II.8.4-processus de l'adsorption

Ce processus se déroule en plusieurs étapes (Figure II- 4) :

- (1) la diffusion du fluide vers la couche limite du matériau ;
- (2) le transfert externe à travers la couche limite, dont la cinétique est essentiellement conditionnée par la surface externe du matériau ;

(3) le transfert interne à l'intérieur de la porosité, dont la cinétique est conditionnée par les caractéristiques de la structure poreuse ;

(4) l'interaction du composé avec la surface du matériau et les éventuelles réactions chimiques avec les sites actifs ;

(5) les éventuelles diffusions en surface de l'adsorbant ;

(6) dégagement de chaleur dans l'adsorbant;

(7) diffusion de chaleur dans la phase fluide.

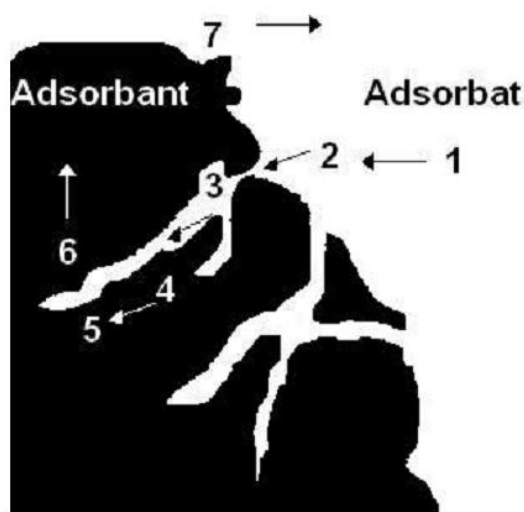


Figure II.4 Les étapes du processus d'adsorption sur un matériau poreux [102]

L'adsorption est donc un processus exothermique avec dégagement de chaleur. Cela peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées.

Les énergies mises en jeu dépendent du type d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Il existe deux types d'interaction [103]

II.8.5- types d'interaction

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont [104, 105] :

- Liaison de Van Der Waals ;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;

- Liaison par transfert de charge ;

II.8.6- Principaux facteurs influençant l'adsorption

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

- **Surface spécifique:** l'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique.
- **Nature de l'adsorbé:** moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée.
- **pH :** ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption.
- **Température:** l'adsorption physique est exothermique d'où, les résultats sont meilleurs à froid. Par contre, la chimie sorption est endothermique.
- **La structure de l'adsorbant:** L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.
- **La polarité:** les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. [101]

II.8.7-Quelques adsorbants industriels :

Les adsorbants de production industrielle les plus utilisés sont :

- les matériaux carbonés (charbons actifs en grains, en poudre, ou fibreux)
- les zéolithes,
- les gels de silice,
- les polymères et les alumines activées.

II.8.7-1 Gel de Silice

• Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) comptent parmi les principaux adsorbants et se prêtent à de nombreuses applications. C'est une forme d'acide silicique se présentant sous la forme de granulés irréguliers et poreux (Figure II- 5).



Figure II.5 Gel de Silice

Ils sont le plus souvent obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure microporeuse est créée par l'agglomération de microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprises entre 2 et 20 nm. Les surfaces spécifiques de ces matériaux sont typiquement de l'ordre $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La présence de groupements hydroxyles rend leur surface très polaire, leur donnant ainsi une affinité accrue avec les molécules polaires comme l'eau et les alcools.

Les principales utilisations des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, et le traitement du gaz naturel.

II.8.7-2 Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux précurseurs (tels que le bois, le charbon, la noix de coco, des résidus pétroliers, entre autres) par des processus de carbonisation suivis de processus d'activation dûment contrôlés.

Les propriétés telles que la structure poreuse et la nature chimique du charbon actif sont données en fonction des matériaux précurseurs utilisés au moment de la production.

Quelques valeurs du contenu en carbone pour certains matériaux sont listées sur le Tableau II.2.

Matériau	Contenu en carbone (%)
Bois doux	40
Bois dure	40
Noix de coco	40
Lignite	60
Charbon bitumineux	75
Anthracite	90

Tableau II.2 Contenu en carbone pour les matériaux précurseurs du charbon actif [106]

Dans la production du charbon actif on retrouve plusieurs étapes. La première étape consiste en la carbonisation du matériau en l'absence d'oxygène pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. La structure et la nature chimique d'un charbon actif évolue tout au long du processus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. Ainsi, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire dite et ne peut pas être employé comme adsorbant sans un traitement complémentaire (Figure II- 6).

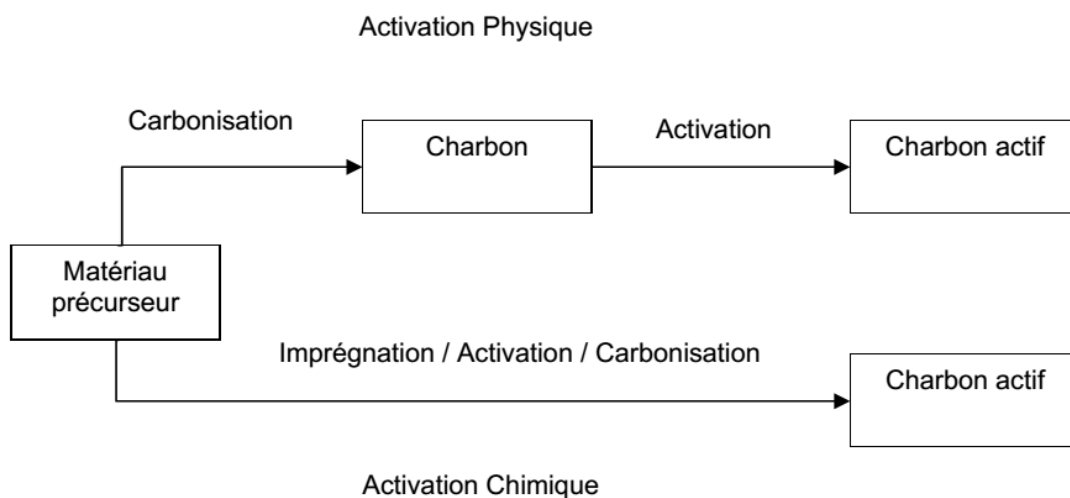


Figure II.6 Méthode de production du charbon actif [106]

L'activation a pour but de développer la structure poreuse. Il existe deux types de procédé d'activation, physique ou chimique.

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou mélangés, sont l'air, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Ce procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau. Le

contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du charbon reste inactivé.

L'activation chimique et la carbonisation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide sulfurique, sulfure de potassium, chlorure de zinc [106], sels de cuivre, ou potasse.

Le matériau précurseur est imprégné de ces agents. Chauffé, la réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand.

Selon la nature du précurseur et les conditions opératoires de fabrication, il est possible d'obtenir une gamme de matériaux adsorbants relativement large, se distinguant par leur texture, leur structure poreuse et leur surface spécifique. Ils sont plutôt destinés à l'adsorption de composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la purification de l'eau, l'élimination d'odeur.

D'un point de vue macroscopique, il existe deux formes de charbon actif :

- la forme granulaire (Figure II.07), avec des granulométries allant typiquement de 0.25 à 3 mm.

Les caractéristiques physiques des grains de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.



Figure II- 07 Grain de charbon actif (GCA)

La forme fibreuse, avec des média tissés, tricotés et non tissé (feutre). Leur aspect est celui d'un textile classique et sa taille est d'environ 10 μm de diamètre.

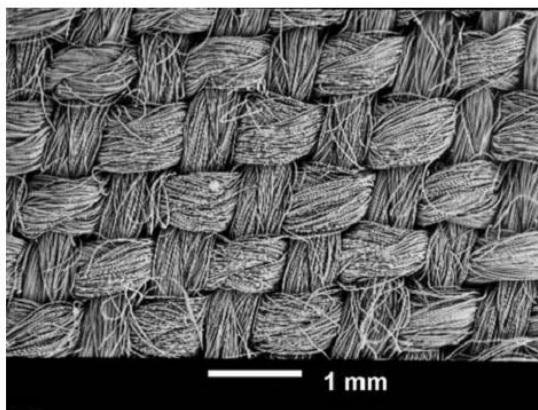


Figure II- 08 Tissu de charbon activé (TCA)

Un tissu de carbone activé se caractérise à l'échelle macroscopique notamment par le mode d'entrecroisement des fils (armure). Les toiles sont obtenues par l'entrelacement de fils tendus parallèles aux lisières, dits fils de chaîne, et de fils disposés perpendiculairement aux premiers appelés fils de trame.

II.8.8. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants

L'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbant, en terme de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre l'adsorbant et les polluants.

II.8.8.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un biosorbant est la quantité de polluants que le matériau peut adsorber dans des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou millimole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec

II.8.8.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Les vitesses d'adsorption sont

beaucoup plus faibles en phase liquide qu'en phase gazeuse. Cette cinétique relativement lente se traduit par des délais assez importants pour atteindre l'équilibre d'adsorption [101].

II.8.9- ISOTHERMES D'ADSORPTION

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [107].

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique, selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique, comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller). Par la suite d'autres équations ont été développées [108].

II.8.9.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est proposée en 1918. C'est un modèle simple et largement utilisé.

L'équation de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [109]:

- on admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- l'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant recevoir qu'une particule de gaz.
- tous les sites sont thermodynamiquement identiques, et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ceci implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface.

Tout ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche [110].

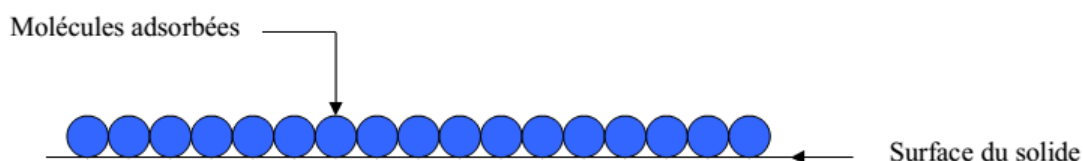


Figure II.9 : modèle d'une monocouche

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{b(x/m)_0 \cdot C_e}{1 + bC_e} \quad (\text{II.4})$$

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

(x/m) : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

b : paramètre de Langmuir.

L'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{b(x/m)_0} + \frac{C_e}{(x/m)_0} \quad (\text{II.5})$$

L'équation obtenue est une droite de pente $1/(x/m)_0$ et d'ordonnée à l'origine $1/b(x/m)_0$; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : $(x/m)_0$ et b . Ce modèle peut présenter quatre types d'isothermes liés aux divers modes de fixation du soluté sur le solide [111] :

-Type S:indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

- Type L:indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.

- Type H:ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité.

Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

- Type C:ligne droite croissante, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant) ; concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

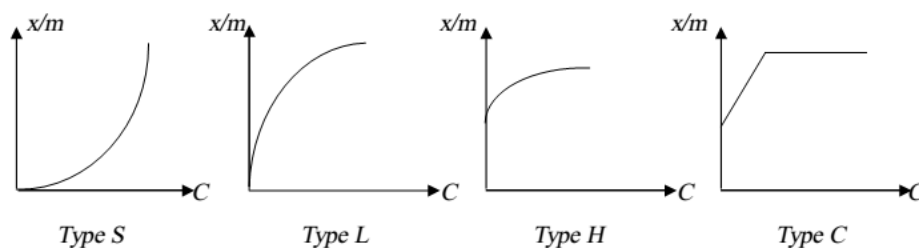


Figure II.10: les différents types d'isothermes de Langmuir.

II.8.9.2 Isotherme de Freundlich

En 1926, FREUNDLICH a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution [112].

Elle repose sur l'équation empirique suivante:

$$\frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.6})$$

Où :

x : nombre de grammes de substances adsorbées;

m: nombre de grammes de la substance adsorbante; (x/m): quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

Ce: concentration à l'équilibre en mg/l; KF et n: paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

Cette équation peut être décrite dans sa forme logarithmique :

$$\text{Ln } x/m = \text{Ln } K_F + 1/n \text{ Ln } C_e \quad (\text{II.7})$$

On obtient une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine égale à Ln KF, d'où on tire les constantes de Freundlich KF et n.

II.8.9.3 Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER)

L'isotherme de BET, proposée en 1938, repose sur les hypothèses suivantes:

- plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant
- les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant
- chaque site est indépendant des sites voisins.

- l'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que

L'énergie de condensation retient les molécules successives suivantes.



Figure II.11: modèle des multicouches

L'équation de l'isotherme d'adsorption de BET s'écrit:

$$\frac{C}{(C_s - C)(x/m)} = \frac{1}{A(x/m)_0} + \frac{A-1}{A(x/m)_0} \frac{C}{C_s} \quad (\text{II.8})$$

Où :

C_s : Concentration de saturation en (mg/l).

(x/m) : quantité adsorbée, en (mg/g).

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

A : constante déterminée empiriquement.

II.8.9.4 Isotherme de Temkin

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [113].

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

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 \cdot C_e \quad (\text{II.9})$$

θ représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la Relation

$$\theta = \frac{x/m}{(x/m)_0} \quad (\text{II.10})$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre en (mg/l)

K_0 : constante d'équilibre

ΔQ : variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)

(x/m) : quantité adsorbée, en (mg/g)

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante :

$$\left[\frac{x}{m} \right] = \left[\frac{x}{m} \right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \text{Ln}K_0 + \left[\frac{x}{m} \right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln}C_e \quad (\text{II.11})$$

Si on trace $(x/m) = f(\text{Ln } C_e)$, on obtient une droite de pente et d'ordonnée à l'origine qui nous permettent le calcul de K_0 et ΔQ .

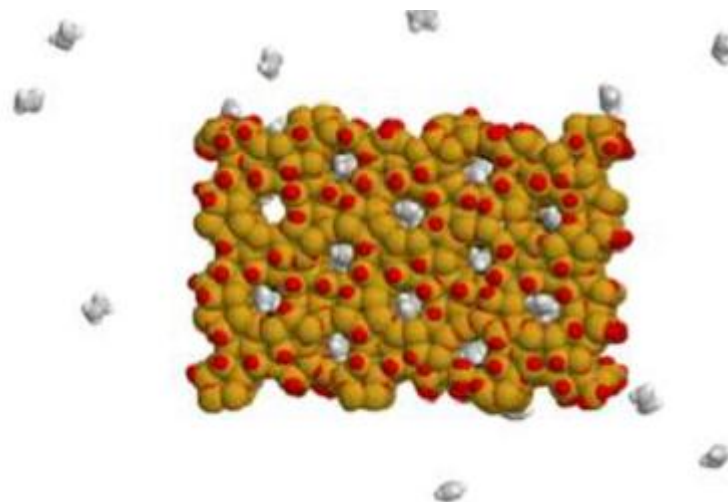


Figure II.12 - Adsorption de l'éthylène par la zéolithe. [114]

II.8.10. Porosité et surface spécifique

II.8.10.1. Porosité

La classification d'UICPAC. Définit trois types de porosité:

- Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores;
- Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mesopores;
- Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

La présence des micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre V_0 par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force généré par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mesopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mesopores.

II.8.10.2. Surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur

des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.[101]

II.8.11- Stratégie de validation de l'efficacité d'un adsorbant

Pour valider l'efficacité d'un adsorbant, de nombreuses études doivent être effectuées. Il faut d'abord prouver que l'adsorbant a une forte capacité d'adsorption de ou des toxines concernées. L'adsorption doit être forte avec une désorption par lavage la plus faible possible. L'adsorbant doit être spécifique à la molécule que l'on veut adsorber. En effet, il est gênant que certains nutriments et éléments essentiels soient également adsorbés. Il faut également vérifier que l'adsorbant seul n'est pas toxique. L'efficacité doit ensuite être prouvée in vivo . Enfin, en plus de l'efficacité technique, l'intérêt économique du produit doit aussi être évalué.

II.9 Conclusion

Même si grâce aux équipements réalisés ces dix dernières années, le taux de dépollution s'est sensiblement amélioré, les investissements doivent être poursuivis pour permettre de rénover les réseaux et les stations qui existent et d'en créer de nouveaux là où cela est nécessaire.

Pour améliorer les traitements et les rendements d'épuration ainsi que leur efficacité, un effort constant de recherche est réalisé pour mettre au point de nouveaux procédés de traitements.

On doit également garder à l'esprit que des technologies parfaites assurant une épuration à 100% et sans déchets terminaux n'existeront probablement jamais ou alors à des coûts prohibitifs. En conséquence, dans ce domaine comme dans d'autres l'avenir est également à la réduction des flux initiaux. Ceci implique donc un changement des habitudes en matière de consommation d'eau, aussi bien chez le particulier que dans les industries.

Chapitre III

Matériels et méthodes

Chapitre III matériels et méthodes

III-1 Introduction

Ce chapitre comporte les méthodes expérimentales de synthèse des zéolithes et les protocoles d'analyses physico-chimiques utilisées afin de suivre tous les Paramètres caractérisant la qualité de rejet hospitalier avant et après traitement par les matériaux synthétisés.

III.2. Choix du point de prélèvement : Les eaux usées des hôpitaux sont des réservoirs de bactéries résistantes aux antibiotiques, contenant divers polluants comme les métaux lourds, qui ont des propriétés très toxique.

Le choix de la région d'étude est l'hôpital Dr. Tirichine Brahim, quartier Sidi Abaz commune de Bounoura wilaya de Ghardaïa. Les eaux usées de l'hôpital sont raccordées au réseau d'assainissement urbain, ce dernier draine vers la station de lagunage sis à la commune de l'Atteuf.

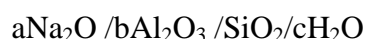


Figure III.1 regard duquel est prélevé l'échantillon de rejet brute à analyser

III-3-Protocole de synthèse des zéolithes de type X et Y :

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

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



Pour un gel de stœchiométrie donnée, on détermine les quantités adéquates de réactifs à utiliser.

Chapitre III matériels et méthodes

III-3-1 Protocole de synthèse de la zéolithe de type Y

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

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

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

III-3-2 Protocole de synthèse de la zéolithe de type X

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

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

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

III-4 : Réactifs employés

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

Chapitre III matériels et méthodes

l'eau bidistillé d'une grande pureté limitant ainsi l'introduction d'ions alcalins ou alcalino-terreux provenant du solvant.

Tableau III-1. Principaux réactifs utilisés lors de la synthèse de la zéolithe X et Y.

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

Le protocole de synthèse de la zéolithe de type X et Y est schématisé dans la figure III.7

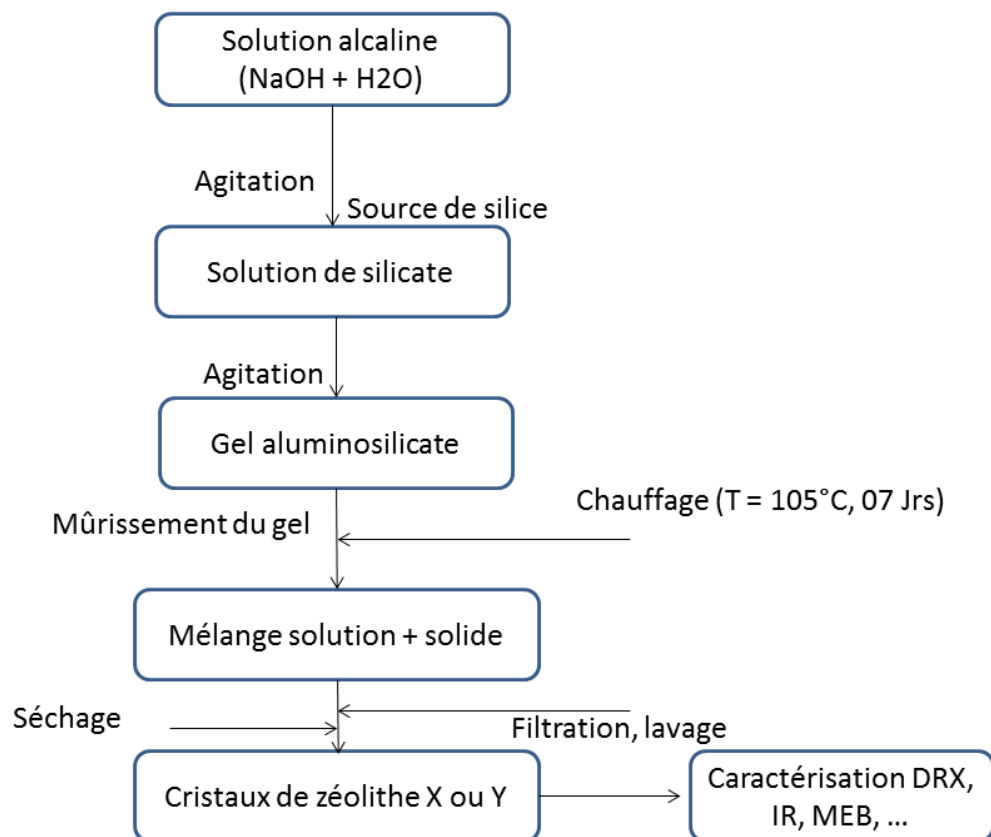


Figure III-2. Schéma de protocole de synthèse de la zéolithe X et Y

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

III.5. Protocole de traitement

Nous avons suivis le protocole suivant : voir la Figure III.8 Schéma de protocole de traitement par zéolithe X ou Y ci-après :

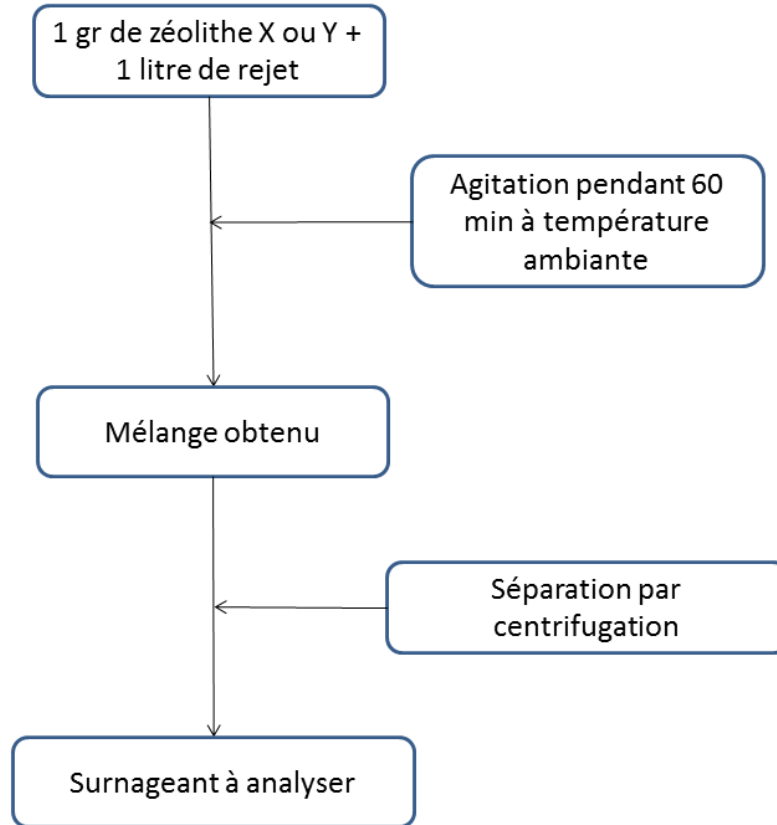


Figure III.3 Schéma de protocole de traitement par zéolithe X ou Y

III-6 : méthode de traitement par zéolithe X et Y et protocoles d'analyses physico-chimiques utilisés.

III-6-1 Echantillonnage

L'effluent à traité est obtenu à partir de regard à la sortie de réseau d'assainissement de l'hôpital Tirichine Brahim Sidi Abaz commune de Bounoura.

Les échantillons à traité ont été prélevés, transportés et conservés à froid (4°C).

III-6-2 traitement de rejet par zéolithes

Dans un second temps, nous avons examiné l'effet de l'addition de la zéolithe de type X puis de type Y à l'eau usée de l'établissement hospitalier pour évaluer quelque paramètres de pollutions analysés avant et après traitement.

Chapitre III matériels et méthodes

Les essais de traitement par adsorption sur différents polluants ont porté un prélèvement du rejet brut.

Les matériaux utilisés sont la zéolithe X, et la zéolithe Y. les essais ont été effectués à température ambiante et pendant 01 heure, le traitement est réalisé sous agitateur sur des volumes de 1000 ml de rejet brute après filtration avec des masses des matériaux de 1 g pour chaque échantillon. une séparation par centrifugation a été effectuée, la partie surnageante a été prélevé pour analyse.

III-6-3 Protocoles d'analyses physico-chimiques utilisées [12]

III-6-3-1 détermination de Fer (Fe^{2+})

III-6-3-1-a PRINCIPE

Addition d'une solution de phénantroline-1.10 a une prise d'essai et mesurage photométrique du complexe rouge- orange à une longueur d'onde de 510 nm.

Le complexe fer (II- phénantroline-1.10 est stable dans l'intervalle de pH de 2.5 à 9 et l'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité du fer.

III-6-3-2 Détermination de Nitrite (NO_2^-)

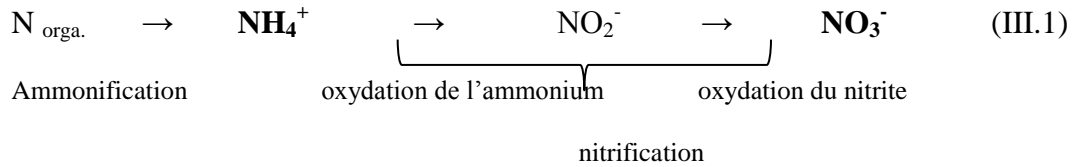
III-6-3-2 -1 PRINCIPE

Réaction des ions nitrites présents dans une prise d'essai, à pH 1,9 avec le réactif amino-4 benzène sulfonamide en présence d'acide ortho phosphorique pour former un sel diazoïque qui forme un complexe de coloration rose avec le dichlor-hydrate de N-(naphtyl-1)diamino-1,2 éthane (ajouter avec le réactif amino-4 benzène sulfonamide) mesurage de l'absorbance à 540 nm.

La minéralisation de la matière organique présente dans le sol est réalisée par des microorganismes. L'azote minéral ainsi produit est ensuite transformée par des bactéries aérobies en nitrates. Cette transformation, appelée nitrification, comporte deux étapes: la nitratisation qui produit des nitrites (NO_2^-) et la nitratisation qui transforme les nitrites en nitrates. Si les conditions de milieu le permettent, les nitrates seront utilisés par des bactéries anaérobies comme source d'énergie et transformés en azote gazeux. Notons que les nitrates peuvent également adsorber et se fixer sur les argiles et humus. Les nitrites sont les sels de l'acide nitreux.

Chapitre III matériels et méthodes

L'acide nitreux est un acide instable de formule HNO_2 , la formule de l'ion nitrite est NO_2^- .



III-6-3-3 Détermination de Nitrate (NO_3^-)

III-6-3-3-1 PRINCIPE

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitro-salicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique.

III-6-3-4 Détermination d'Ammonium (NH_4^+)

III-6-3-4-1 PRINCIPE

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

Les ions hypochlorite sont générés in situ par hydrolyse alcaline du sel de sodium du dichoroisocyanurate de sodium.

III-6-3-5 Détermination des Orthophosphates (PO_4^{3-})

III-6-3-5-1 PRINCIPE

C'est une réaction des ions orthophosphates avec une solution acide contenant des ions molybdate et d'antimoine pour former un complexe d'antimonyl-phosphomolybdate.

Le dosage des Orthophosphates se fait par colorimétrie dans un photomètre UV.

III-6-3-6 Détermination des phosphores (P)

La concentration des phosphores est calculé par la relation suivante :

$$[\text{PO}_4^{2-}] = [\text{P}] \times 3.066$$

III-6-3-7 Détermination de la dureté calcique (Ca^{2+})

III-6-3-7-1 PRINCIPE

Titration des ions calcium avec une solution aqueuse de l'EDTA à un pH compris entre 12 et 13. L'indicateur utilisé est le murexide, qui forme un complexe rose avec le calcium.

Chapitre III matériels et méthodes

Lors du titrage, l'EDTA réagit avec les ions calcium, l'indicateur vire alors de la couleur rose à la couleur violet.

$$[\text{Ca}^{++}] = 8,016 \times V \times F \text{ avec : } V = \text{volume titré ; } F = \text{facteur de dilution}$$

III-6-3-8 Détermination de La dureté totale (TH)

III-6-3-8-1 PRINCIPE

Titration par complexométrie des ions calcium et magnésium avec une solution aqueuse de sel disodique d'acide éthylène-diamine tétraacétique (EDTA) à un pH de 10. L'indicateur utilisé est le noir ériochrome T, qui donne une couleur rose en présence des ions calcium et magnésium.

Lors du titrage avec l'EDTA la solution vire au bleu.

III-6-3-9 Dosage des chlorures (Cl-)

III-6-3-9-1 PRINCIPE

Réaction des ions chlorures avec des ions argent pour former du chlorure d'argent insoluble qui est précipité quantitativement. Addition d'un petit excès d'ions argent et formation du chromate d'argent brun-rouge avec des ions chromates qui ont été ajoutés comme indicateur.

Cette réaction est utilisée pour l'indication du virage. Durant le titrage, le pH est maintenu entre 5 et 9.5 afin de permettre la précipitation.

$$[\text{Cl}^-] = (V_s - V_b) \times C \times F \times \quad \text{avec : } V_s: \text{volume titré ; } V_b=0 ; C : \text{constat} = 0,02 ; \\ F: \text{constant} = 35453 ;$$

f : facteur de dilution = 10 ; V_a : volume d'échantillon.

III-6-3-10 Détermination de Magnésium (Mg^{2+})

III-6-3-10-1 calcul du résultat

Le magnésium est calculé à partir de la différence entre la dureté totale et la dureté calcique. $[\text{Mg}^{2+}] = (V_{\text{TH}} - V_{\text{Ca}^{2+}}) \times 4,86 \times F$

Avec : V_{TH} = volume de TH ; $V_{\text{Ca}^{2+}}$ = volume de Ca^{2+} ; F = facteur de dilution.

III-6-3-11 Détermination de l'alcalinité titre alcalimétrique simple (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC)

III-6-3-11-1 PRINCIPE

La détermination des volumes successifs d'acide fort en solution diluée nécessaires pour neutraliser, aux niveaux de pH 8.3 et 4.3, le volume d'eau à analyser. la première détermination sert à calculer le titre alcalimétrique (TA), La seconde à calculer le titre alcalimétrique complet (TAC).

III-6-3-11-3 Mesures et calcul du résultat

Comme pour toute méthode instrumentale, la méthode d'essai est très étroitement liée aux matériels dont on dispose ; se reporter à la notice de l'appareil.

Amener 100 ml d'eau à analyser au pH 4.3 ; Soit V2 le volume total d'acide employé.

Si le pH est supérieur à 8.3 verser lentement l'acide chlorhydrique pour obtenir cette valeur. Noter le volume V1 lu au dosimat.

Suivre les instructions de l'utilisation du PH mètre.

Le titre alcalimétrique simple (TA) et le titre alcalimétrique complet (TAC), exprimés en mg/l par litre sont donnés respectivement par les expressions :

$$TA = (V1 \times N \times 1000) \times \text{masse molaire des carbonates} / V$$

$$TAC = (V2 \times N \times 1000) \times \text{masse molaire des bicarbonates} / V$$

$$\text{Masse molaire des bicarbonates} = 61 \text{ mg}$$

$$\text{Masse molaire des carbonates} = 60 \text{ mg}$$

- Si l'eau contient des bicarbonates seulement donc :

$$TA = 0 \text{ et } TAC = (\text{HCO}_3^-) \text{ mg/l} = V1 * 61.$$

- Si l'eau contient des carbonates et des bicarbonates donc :

$$TA = (\text{CO}_3^{2-}) \text{ mg/l} / 2 \text{ et } TAC = (\text{HCO}_3^-) \text{ mg/l} + 2TA. \text{ Où ;}$$

V est le volume en millilitres, de la prise d'essai (100) ml.

V1 est le volume de la solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,01 N versé de la burette.

V2 est le volume d'acide chlorhydrique en millilitres.

N est la normalité de la solution d'acide chlorhydrique = 0.01N.

III-6-3-12 Sulfate (SO₄²⁻)

III-6-3-12-1 PRINCIPE

les ions SO₄²⁻ sont précipités à l'état de sulfate de baryum et évalués gravimétriquement.

Prendre le peser différentiel. Sa valeur donnée par expression suivant :

$[SO_4^{2-}] = \Delta P \times 4115,5$ avec ΔP : différence du poids. La valeur obtenue est en mg.

III-6-3-13 Détermination de Potentiel d'hydrogène (pH)

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

III-6-3-13-1 PRINCIPE

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

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

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log a_H$$

Avec:

E = Potentiel mesuré.

E₀ = Constante dépendant du choix de l'électrode de référence est des solutions internes.

R = Constante des gaz (J/°C).

T = Température absolue (°C).

n = Charge de l'ion.

F = Constante de Faraday (96 500 C).

a_H = Activité de l'ion dans l'échantillon (H⁺).

III-6-3-14 Détermination de Conductivité électrique (CE)

III-6-3-14-1 PRINCIPE

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

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

III-6-3-15 détermination des métaux lourds

III-6-3-15-1 Préparation de solution du plomb, cuivre et cadmium

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

Dans une série de fioles jaugées à 50 ml, on prépare à partir de la solution mère du plomb, cuivre et cadmium 5 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-6-3-15-2 Mode de prétraitement d'échantillons (méthode de dosage des métaux lourds):

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

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

Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml.

Chapitre III matériels et méthodes

Laver le filtre plusieurs fois avec de l'eau ultra pure, Puis continuer le volume jusqu'à 100 ml. [116]

III-6-3-15-3 Etablissement des courbes d'étalonnages :

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

Courbe d'étalonnage de Cadmium :

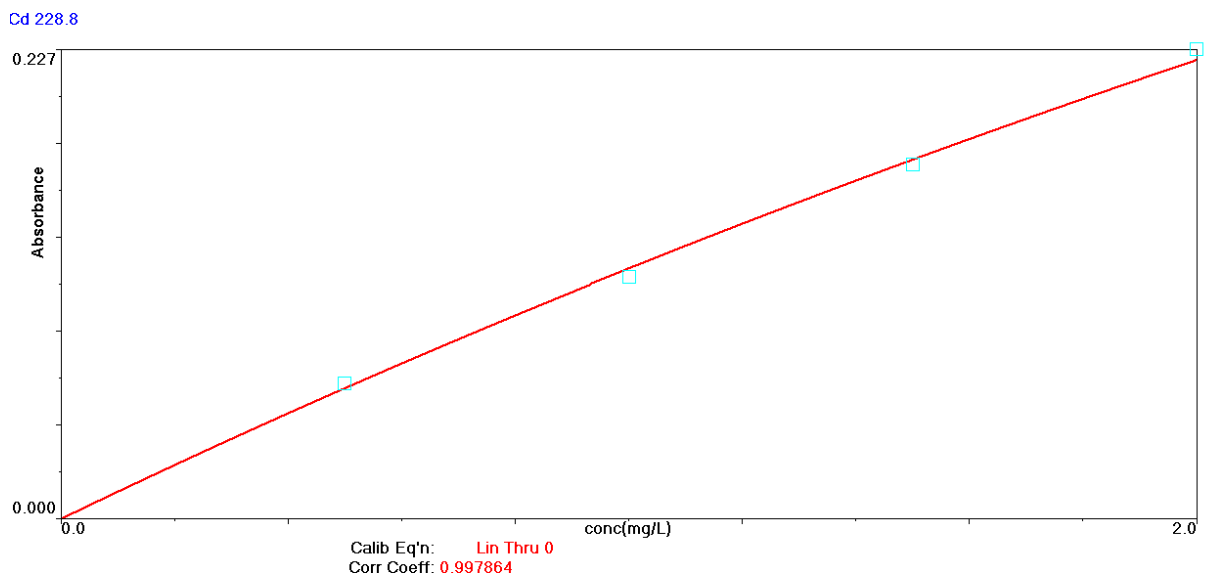


Figure III.4 Courbe d'étalonnage de Cadmium :

Courbe d'étalonnage de Cuivre :

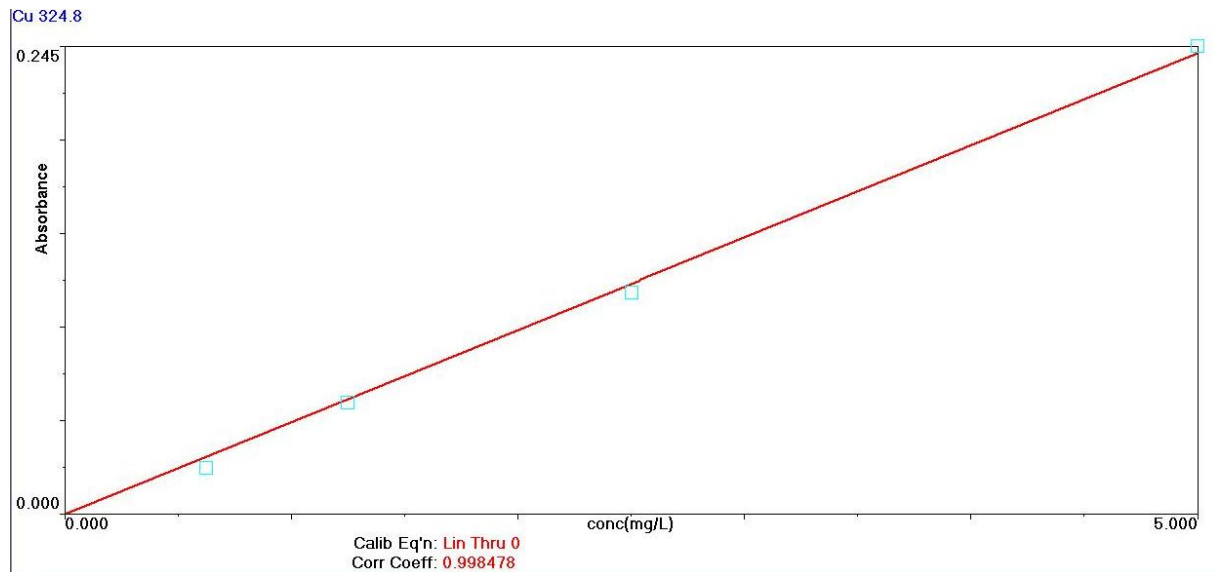


Figure III.5 courbe d'étalonnage de Cuivre

Courbe d'étalonnage de Plomb :

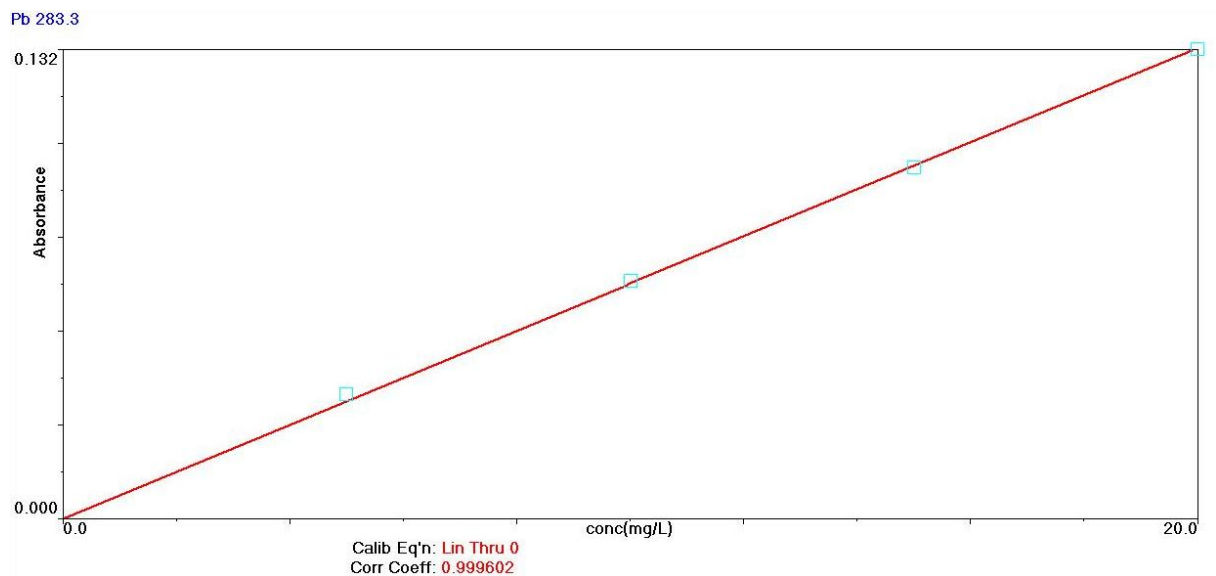


Figure III.6 courbe d'étalonnage de Plomb

III-6-3-15-4 Principe de l'analyse :

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

Chapitre III matériels et méthodes

III-6-3-15-5 Lecture des résultats

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

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

III-7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté :

- Synthèse de zéolithes X et Y ;
- méthode d'analyse de quelques polluant minéraux dans le rejet hospitalier brute et après traitement par zéolithe X et Y.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Résultats des analyses de rejet hospitalier

Les rejets hospitaliers sont comparables à des rejets industriels complexes contenant à la fois des substances contaminants organiques et inorganiques [15].

Afin de caractériser notre effluent de l'hôpital Dr Tirichine, et voir s'il répond aux normes Algérienne de rejet, nous avons effectué des analyses physico-chimiques pour l'effluent brut. Les résultats sont illustrés dans le tableau N :

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

Paramètre	rejet brute	Normes de rejets Algériennes (valeur limites maximales) [115]
Fe ³⁺	0.664	3
Nitrite NO ²⁻	5.12	
Nitrate NO ₃ ⁻	45.186	
Ammonium NH ₄ ⁺	269,6	/
Ortho phosphate O-PO ₄	9.81	/
Phosphore P	3.2	10
Ca ²⁺	352,704	500
TH	1500	
Cl ⁻	2552,616	700
Mg ²⁺	150,66	300
TAC	1500.6	700
SO ₄ ²⁻	577,8	400
PH	6.95	6.5-8.5
T°	24.4	30
Conductivité µs/cm	10880	2500-3500
salinité	5.8	
Pb ²⁺	0.274	0.5
Cu ²⁺	0.144	0.5
Cd ²⁺	0.174	0.25

D'après le tableau nous constatons que l'effluent de l'hôpital Dr. Tirichine est caractérisé par : -Un pH neutre.

-Une conductivité très importante (10880 µs/cm) indiquant la forte minéralisation de cet effluent (le rejet contient toute sorte de minéraux).

Cette minéralisation est attribuable aux ions de Cl⁻(2552,616mg/l), Mg⁺(150.66 mg/l), SO₄²⁻ (577,8 mg/l) et Ca²⁺ (352,704 mg/l) qui ne répond pas à la norme algérienne de rejet. Les rejets des ions de Mg⁺(150.66 mg/l), SO₄²⁻ (577,8 mg/l) et Ca²⁺ (352,704 mg/l), les métaux lourds Cd²⁺ (0.174 mg/l) Cu²⁺ (0.144 mg/l) et Pb²⁺ (0.274 mg/l)

Chapitre IV Résultats et discussions

respectent les normes algériennes. Une concentration de (269,6 mg/l) d'ammonium et (9.81mg/l) d'orthophosphates, pourrait expliquer par la pollution générée par les sanitaires.

D'après la caractérisation physico-chimique de rejet hospitalier ; nous constatons que cet effluent ne répond pas aux normes de rejets Algérienne de point de vue minérales et organique, Cl^- , SO_4^{2-} et ammonium qui ont des concentrations élevées. D'où vient la nécessité du traitement avant le rejet dans les milieux naturels pour éviter la pollution de milieu récepteur.

IV-2 Résultats de traitement de rejet par zéolithes X et Y

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

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

Paramètre	rejet brute	Après traitement par zéolithe X	% d'élimination	Après traitement par zéolithe Y	% d'élimination	Normes de rejets Algériennes (valeur limites maximales) [16]
Fe^{3+}	0.664	0.208	68,67%	0.246	62,95%	3
Nitrite NO_2^-	5.12	1.52	70,31%	1.92	62,50%	
Nitrate NO_3^-	45.186	1.417	96,86%	9.568	78,83%	
Ammonium NH_4^+	269,6	78.24	70,98%	112.4	58,31%	/
Ortho phosphate O- PO_4	9.81	0.735	92,51%	1.962	80,00%	/
Phosphore P	3.2	0.24	92,50%	0.64	80,00%	/
Ca^{2+}	352,704	148.296	57,95%	164.328	53,41%	500
TH	1500	680	54,67%	750	50,00%	
Cl^-	2552,616	1442.93	43,47%	1634.383	35,97%	700
Mg^{2+}	150,66	75.33	50,00%	82.62	45,16%	300
TAC	1500.6	1018.7	32,11%	976	34,96%	700
SO_4^{2-}	577,8	284.8	50,71%	219.4	62,03%	400
PH	6.95	7.6	-9,35%	7.55	-8,63%	6.5-8.5
T°	24.4	24.3	/	24.4	/	30
Conductivité $\mu s/cm$	10880	5800	46,69%	6220	42,83%	2500-3500
salinité	5.8	3.2	44,83%	3.4	41,38%	
Pb^{2+}	0.274	0.19	30.66%	0.165	39.78%	0.5
Cu^{2+}	0.144	0.07	51.39%	0.109	24.31%	0.5
Cd^{2+}	0.174	0.084	51.72%	0.084	51.72%	0.25

IV-2 élimination des minéraux

IV-2-1 élimination du fer

Tableau IV.3 : taux d'élimination de (Fe^{2+}) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
Fe^{2+} (mg/L)	0,664	0,208	0,246
% d'élimination		68,67%	62,95%

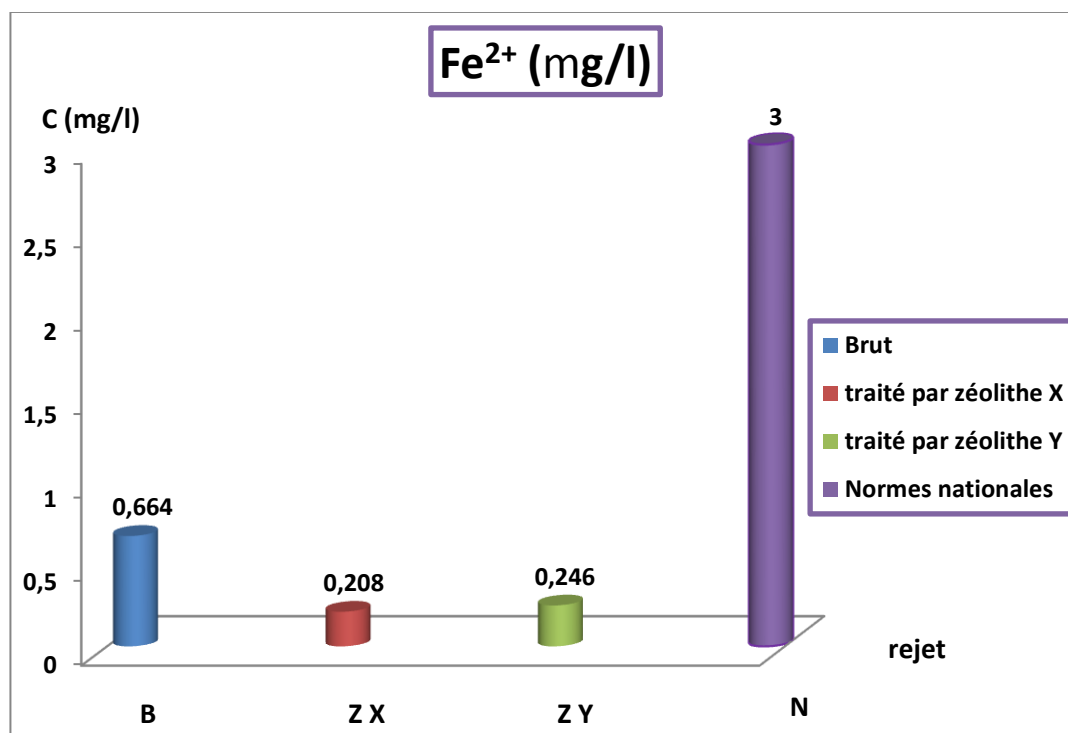


Figure IV-1. Concentration d'ions Fe^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Le fer analysé dans le rejet est de 0.664 mg/l, après traitement par zéolithe X devenu 0.208 soit un taux d'élimination de 68.67%, contre 62.95% après traitement par zéolithe Y. la concentration de fer dans les rejets sont inférieure aux normes algériennes.

IV-2-2 élimination de nitrite NO₂⁻

Tableau IV.4 : taux d'élimination de (NO₂⁻) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
Nitrite NO ₂ ⁻ (mg/L)	5,12	1,52	1,92
% d'élimination		70,31%	62,50%

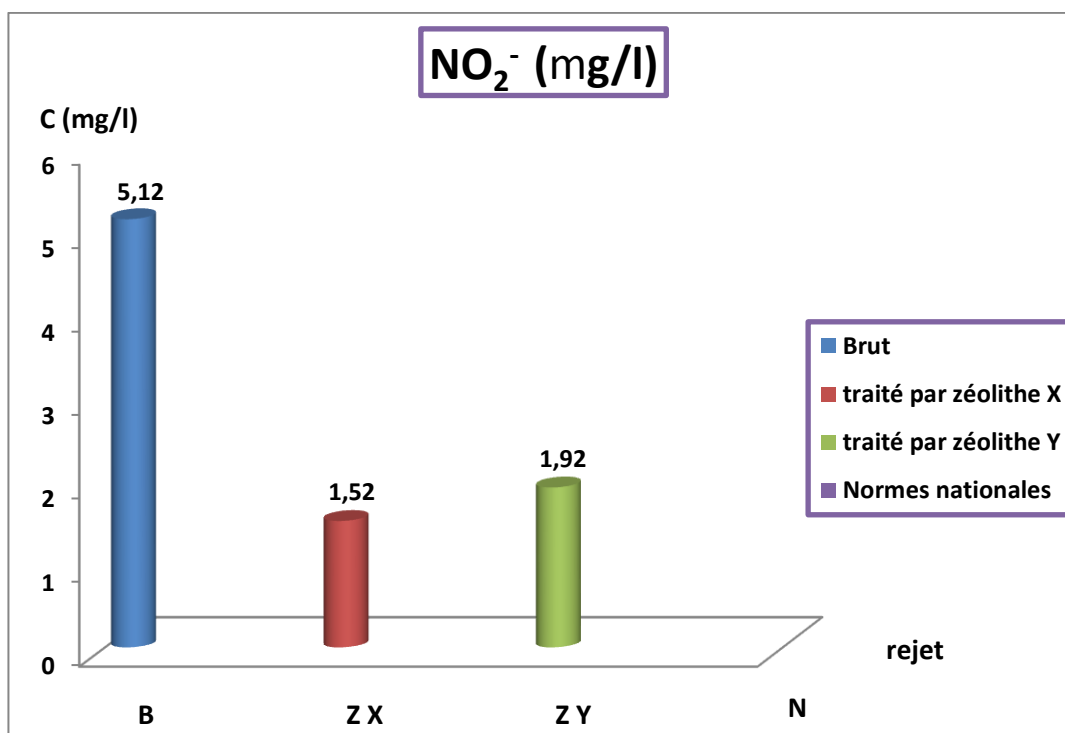


Figure IV-2. Concentration d'ions NO₂⁻ des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Les nitrites analysés dans le rejet est de 5.12 mg/l, après traitement par zéolithe X devenu 1.52 soit un taux d'élimination de 70,31%, contre 62.50% après traitement par zéolithe Y.

IV-2-3 élimination de nitrate NO_3^-

Tableau IV.5 : taux d'élimination de (NO_3^-) après traitement par zéolites

Elément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
Nitrate NO_3^- (mg/l)	45,186	1,417	9,568
% d'élimination		96,86%	78,83%

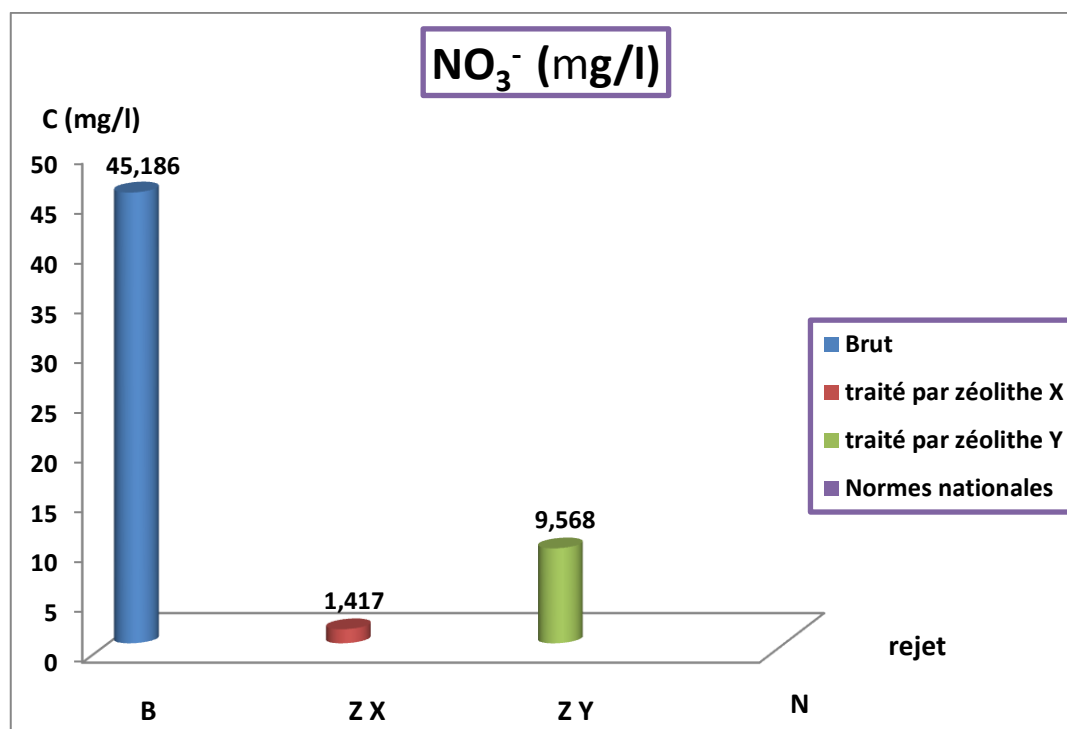


Figure IV-3. Concentration d'ions NO_3^- des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Les nitrates analysés dans le rejet est de 45.186 mg/l, après traitement par zéolithe X sont devenu 1.417 mg/l soit un taux d'élimination de 96,86%, contre 78.83% après traitement par zéolithe Y.

VI-2-4 élimination de l'ammonium NH_4^+

Tableau IV.6 : taux d'élimination de (NH_4^+) après traitement par zéolites

Elément	Rejet brute mg/L	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
Ammonium NH_4^+	269,6	78,24	112,4
% d'élimination		70,98%	58,31%

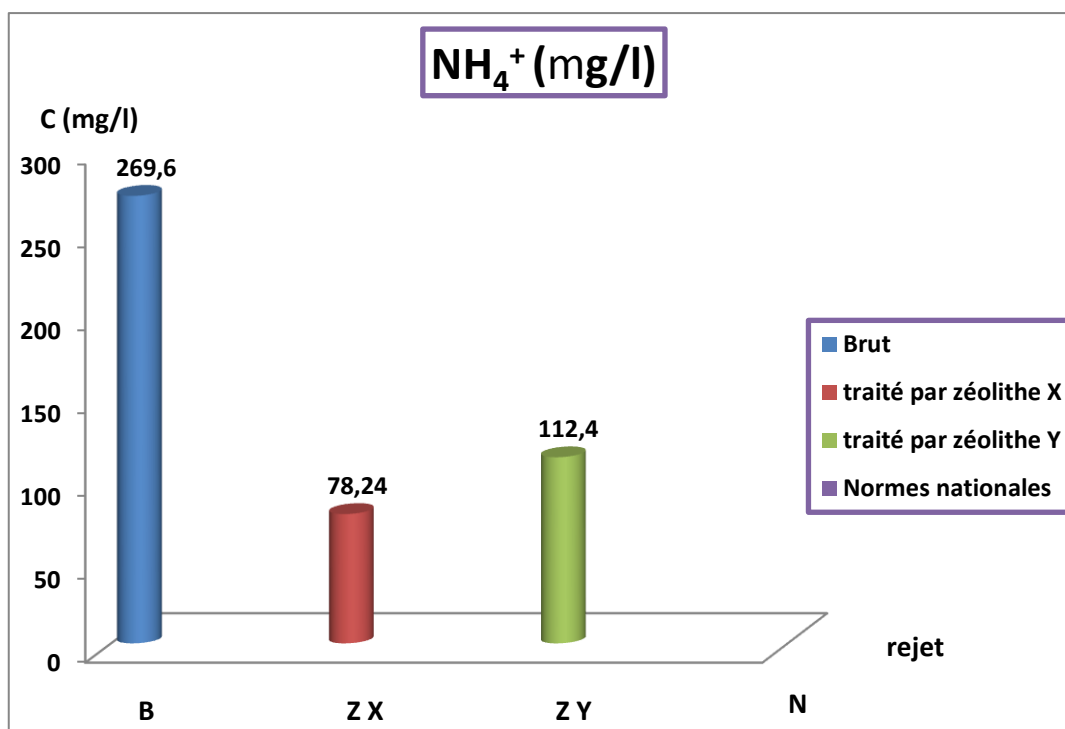


Figure IV-4 Concentration d'ions NH_4^+ des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Les ammoniums analysés dans le rejet est de 269.6 mg/l, après traitement par zéolithe X sont devenu 78.24 mg/l soit un taux d'élimination de 70,98%, contre 58.31 % après traitement par zéolithe Y.

IV-2-5 élimination des ortho phosphates O-PO₄

Tableau IV.7 : taux d'élimination de (O-PO₄) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute mg/L	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
Ortho phosphate O- PO ₄	9,81	0,735	1,962
% d'élimination		92,51%	80,00%

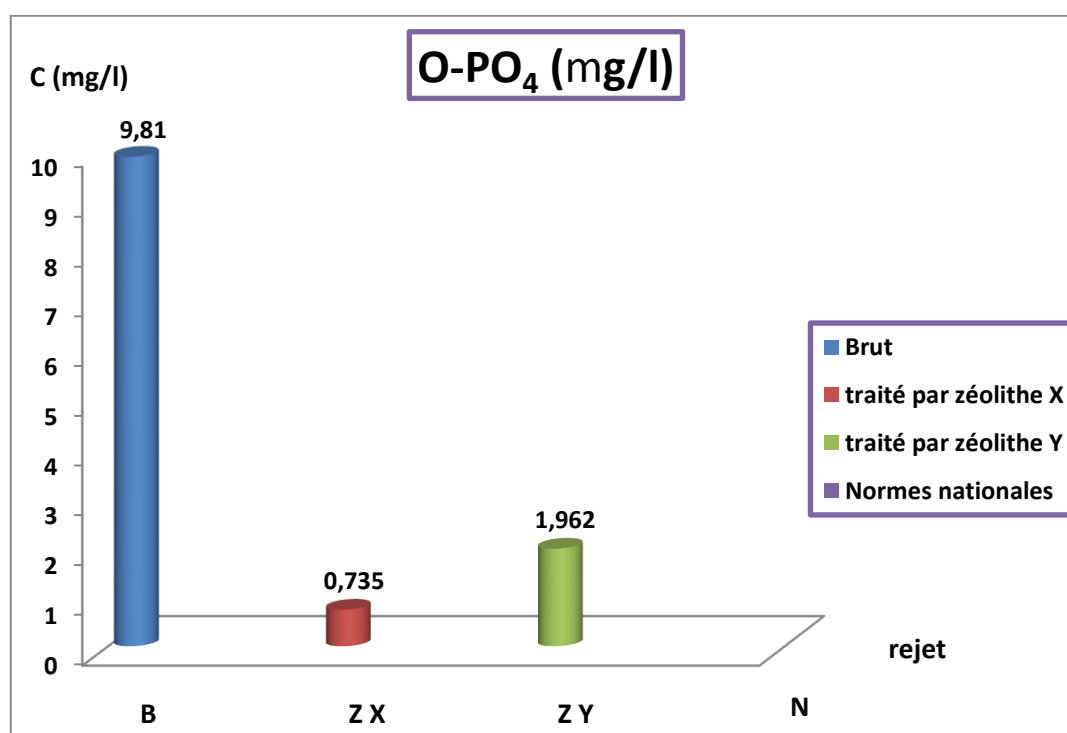


Figure IV-5 Concentration d'ions O-PO₄ des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Les orthophosphates analysés dans le rejet est de 9.81 mg/l, après traitement par zéolithe X sont devenu 0.735 mg/l soit un taux d'élimination de 92,51%, contre 80 % après traitement par zéolithe Y.

IV-2-6 élimination de phosphore P :

Tableau IV.8 : taux d'élimination de (P) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute mg/L	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
Phosphore P	3,2	0,24	0,64
% d'élimination		92,50%	80,00%

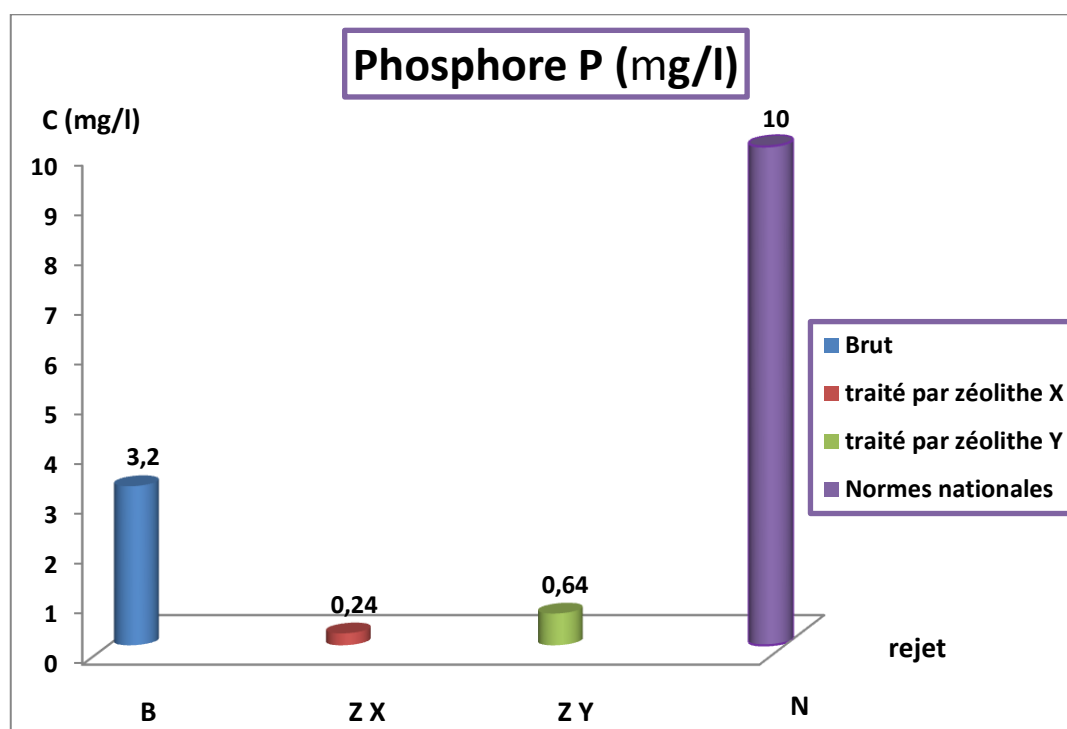


Figure IV-6 Concentration d'ions P des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Les phosphores analysés dans le rejet est de 3.5 mg/l, après traitement par zéolithe X sont devenu 0.24 mg/l soit un taux d'élimination de 92,50%, contre 80 % après traitement par zéolithe Y. la concentration de phosphore dans les rejets sont inférieure aux normes algériennes.

VI-2-7 élimination de Ca^{2+}

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

Elément	Rejet brute mg/L	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
Ca^{2+}	352,704	148,296	164,328
% d'élimination		57,95%	53,41%

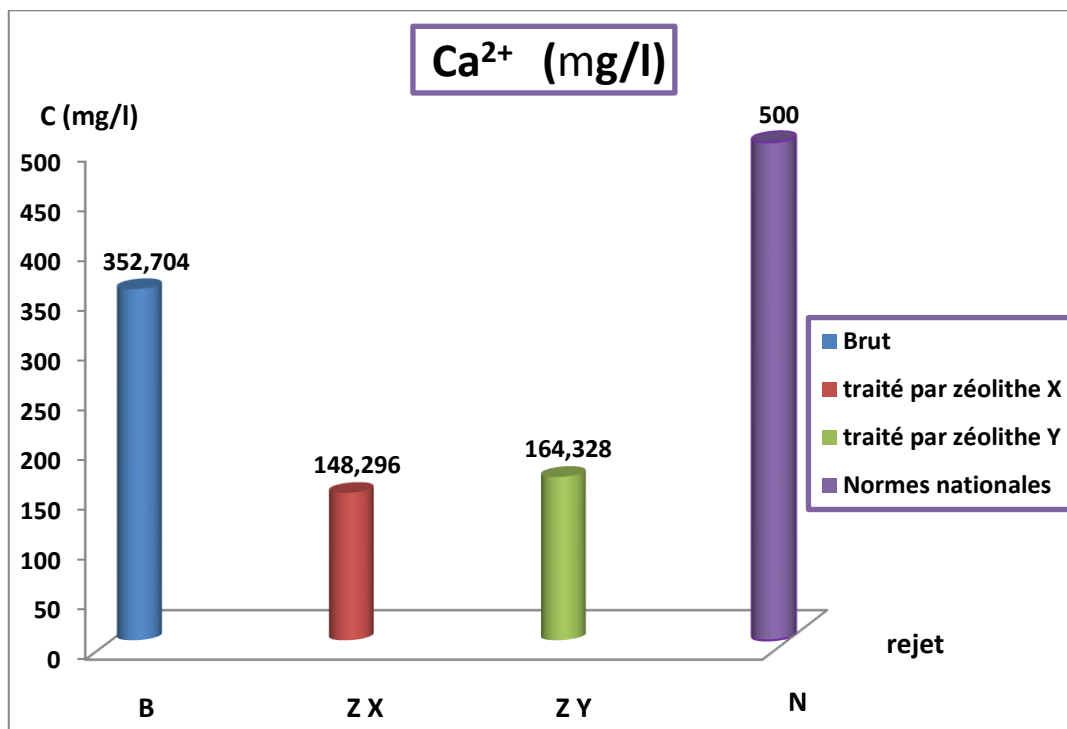


Figure IV-7 Concentration d'ions Ca^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Le Calcium analysé dans le rejet est de 352.704 mg/l, après traitement par zéolithe X est devenu 148.296 mg/l soit un taux d'élimination de 57,95%, contre 53.41 % après traitement par zéolithe Y. la concentration de Ca^{2+} dans les rejets sont inférieure aux normes algériennes.

IV-2-8 élimination de TH

Tableau IV.10 : taux d'élimination de (TH) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute mg/L	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
TH	1500	680	750
% d'élimination		54,67%	50,00%

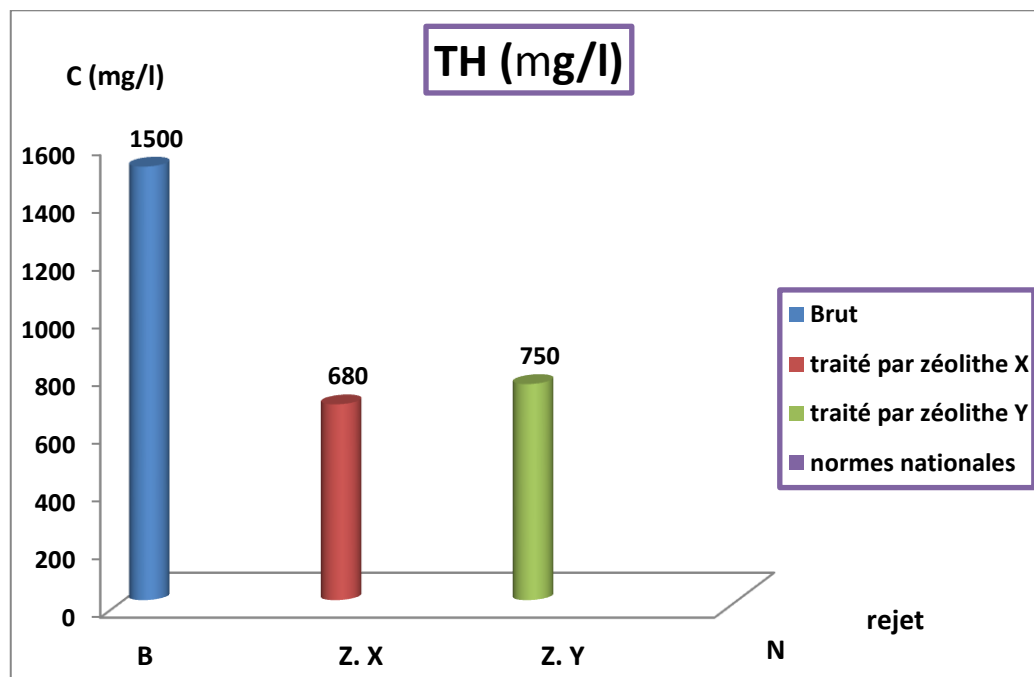


Figure IV-8 TH des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Le TH analysé dans le rejet est de 1500 meq/l, après traitement par zéolithe X est devenu 680 meq/l soit un taux d'élimination de 54,67%, contre 50 % après traitement par zéolithe Y.

IV-2-9 élimination de Cl⁻

Tableau IV.11 : taux d'élimination de (Cl⁻) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute mg/L	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
Cl ⁻	2552,616	1442,93	1634,383
% d'élimination		43,47%	35,97%

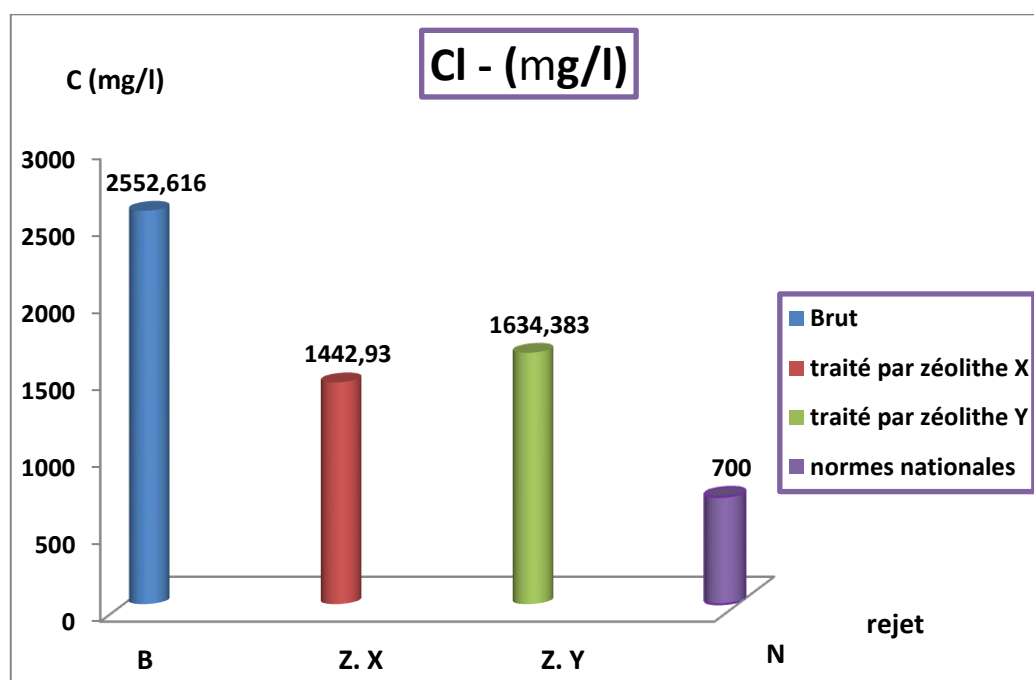


Figure IV-9 Concentration d'ions Cl⁻ des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Les chlorures analysés dans le rejet est de 2552.616 mg/l, après traitement par zéolithe X sont devenu 680 mg/l soit un taux d'élimination de 43,47%, contre 35.97 % après traitement par zéolithe Y. la concentration de Cl⁻ dans les rejets sont supérieur aux normes algériennes.

IV-2-10 élimination de Mg^{2+}

Tableau IV.12 : taux d'élimination de (Mg^{2+}) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute mg/L	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
Mg^{2+}	150,66	75,33	82,62
% d'élimination		50,00%	45,16%

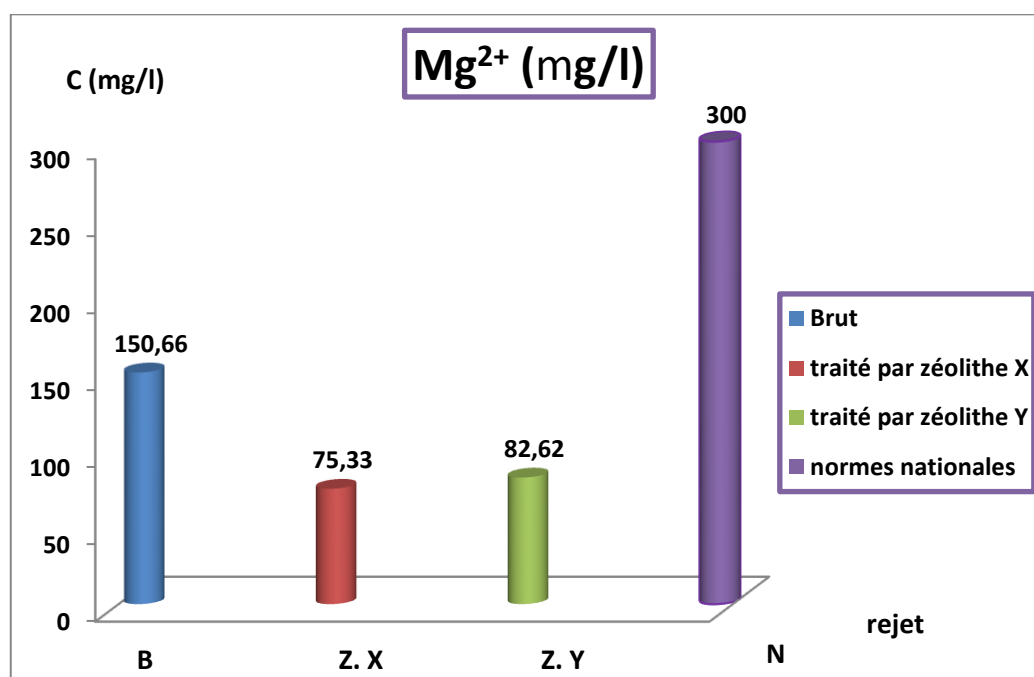


Figure IV-10 Concentration d'ions Mg^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Le magnésium analysé dans le rejet est de 150.66 mg/l, après traitement par zéolithe X est devenu 75.33 mg/l soit un taux d'élimination de 50,00%, contre 45.16 % après traitement par zéolithe Y. la concentration de Mg^{2+} dans les rejets sont supérieur aux normes algériennes.

IV-2-11 élimination du TAC :

Tableau IV.13 : taux d'élimination de (TAC) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute mg/L	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
TAC	1500,6	1018,7	976
% d'élimination		32,11%	34,96%

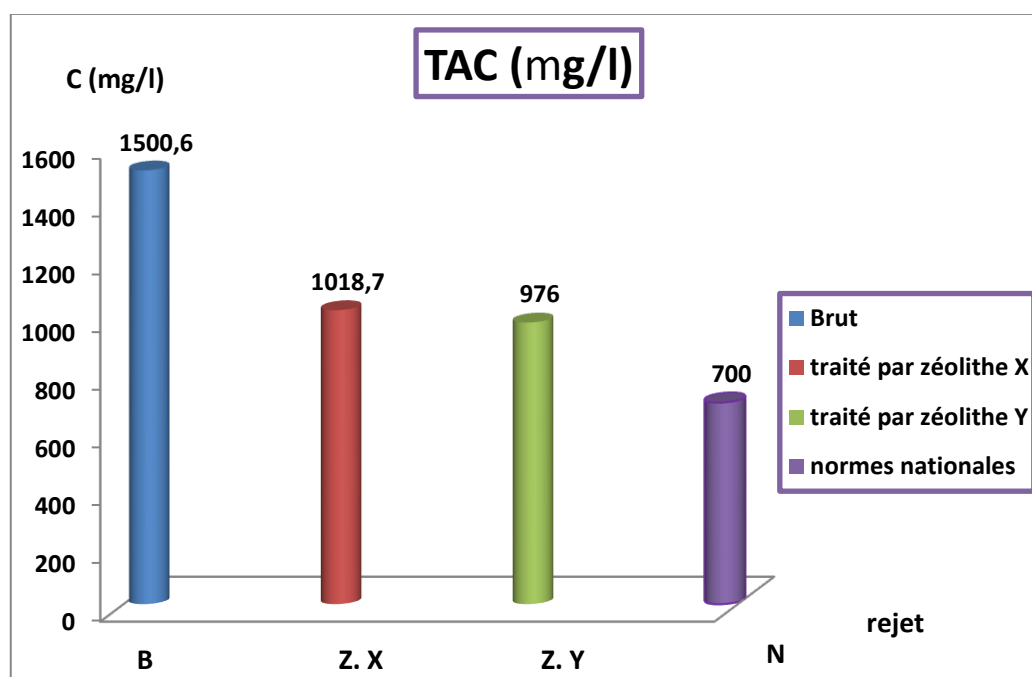


Figure IV-11 TAC des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Le TAC analysé dans le rejet est de 1500.6 mg/l, après traitement par zéolithe X est devenu 1018.7 mg/l soit un taux d'élimination de 32,11%, contre 34.96 % après traitement par zéolithe Y. la concentration de TAC dans les rejets sont supérieur aux normes algériennes.

IV-2-12 élimination du sulfate SO_4^{2-}

Tableau IV.14 : taux d'élimination de (SO_4^{2-}) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
SO_4^{2-}	577,8	284,8	219,4
% d'élimination		50,71%	62,03%

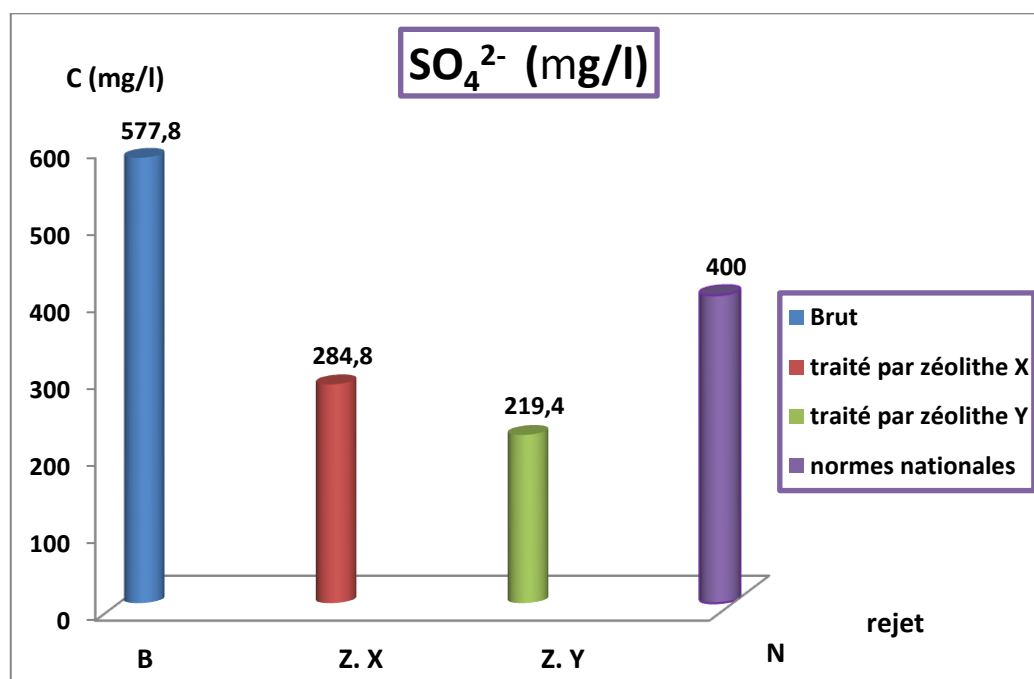


Figure IV-12 Concentration d'ions SO_4^{2-} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Les sulfates analysés dans le rejet sont de 577.8 mg/l, après traitement par zéolithe X sont devenu 284.8 mg/l soit un taux d'élimination de 50,71%, contre 62.03 % après traitement par zéolithe Y. le teneur de sulfate dans les rejets est supérieur aux normes algériennes.

IV-2-13 Variation de pH

Tableau IV.15 : taux de variation de (pH) après traitement par zéolites

Elément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
PH	6,95	7,6	7,55
% de variation		9,35%	8,63%

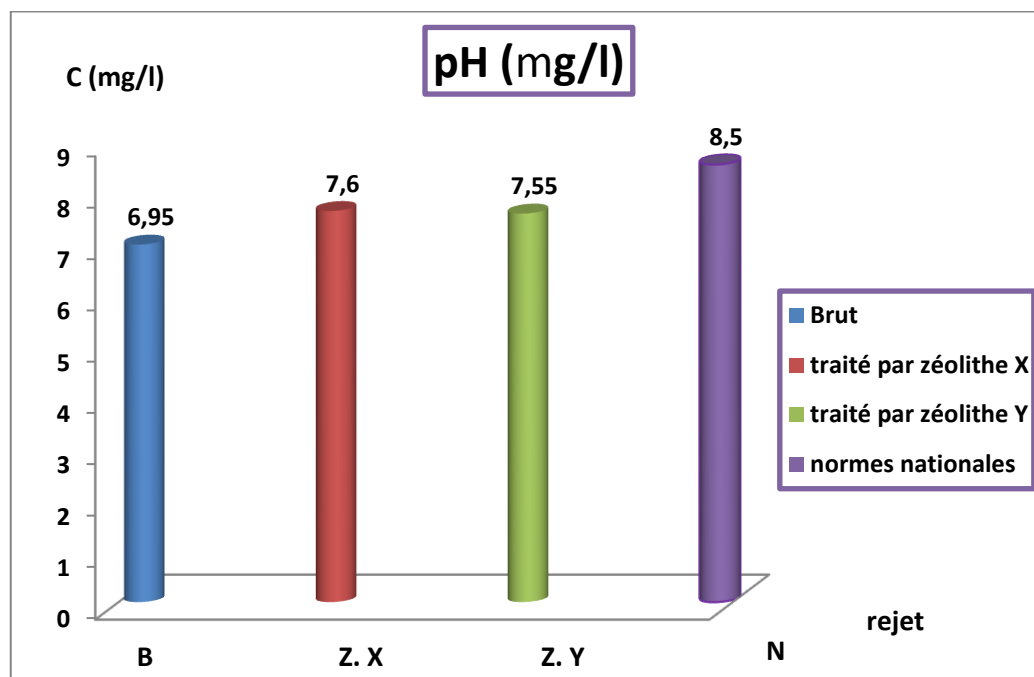


Figure IV-13 pH des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Le PH de rejet est de 6.95, après traitement par zéolithe X est devenu 7.6 soit un taux d'évolution de 9,35%, contre 8.63 % après traitement par zéolithe Y.

IV-2-14 variation de la conductivité

Tableau IV.16 : taux d'élimination de (conductivité) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute mg/L	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
Conductivité $\mu\text{s/cm}$	10880	5800	6220
% d'élimination		46,69%	42,83%

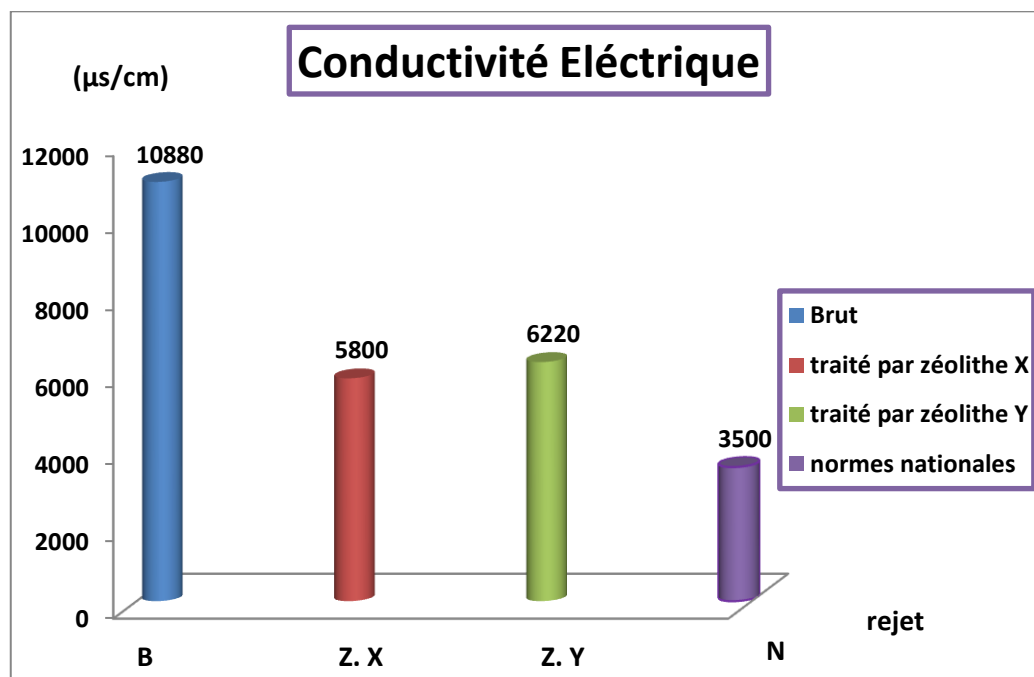


Figure IV-14 Conductivité des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

La conductivité de rejet est de 10880 $\mu\text{s/cm}$, après traitement par zéolithe X est devenu 5800 $\mu\text{s/cm}$ soit un taux d'élimination de 46,69%, contre 42.83 % après traitement par zéolithe Y. la conductivité des rejets est supérieur aux normes algériennes.

IV-2-15 variation de salinité

Tableau IV.17 : taux d'élimination de (salinité) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
salinité	5,8	3,2	3,4
% d'élimination		44,83%	41,38%

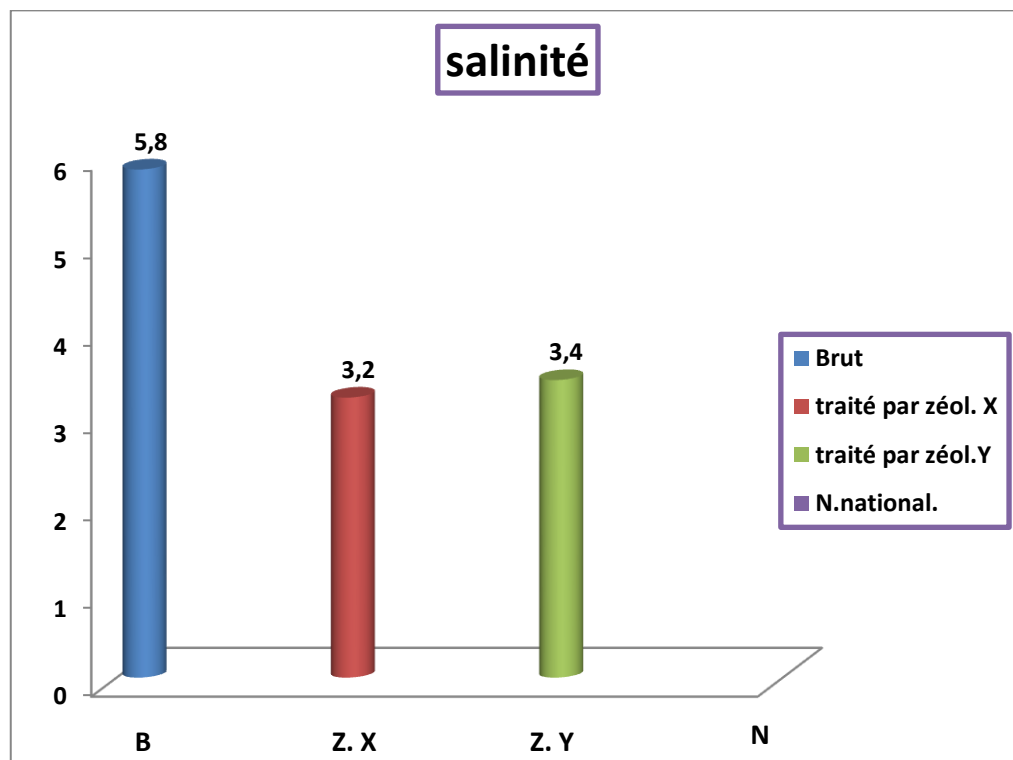


Figure IV-15 Salinité des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

La salinité de rejet est de 5.8, après traitement par zéolithe X est devenu 3.2 mg/l soit un taux d'élimination de 44,83%, contre 41.38 % après traitement par zéolithe Y.

VI-3 élimination des métaux lourds

IV-3-1 élimination du plomb Pb^{2+}

Tableau IV.18 : taux d'élimination de (Pb^{2+}) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
Pb (ppm)	0,274	0,19	0,165
% d'élimination		30,66%	39,78%

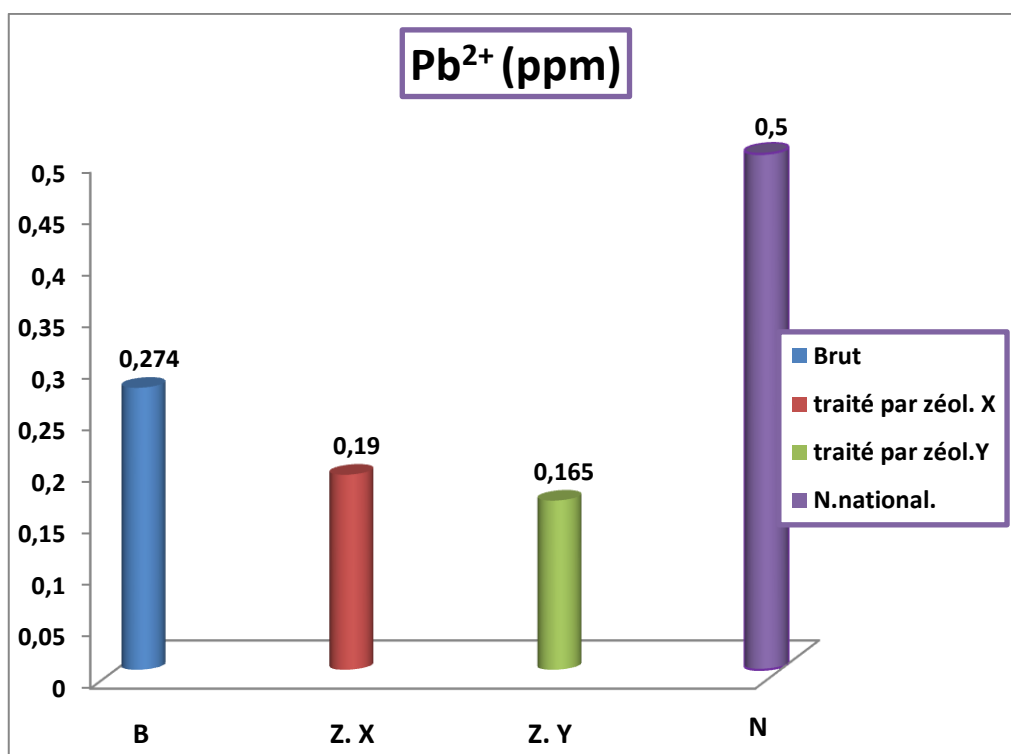


Figure IV-16 Concentration d'ions Pb^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Le plomb analysé dans le rejet est de 0,274 ppm, après traitement par zéolithe X est devenu 0,19 ppm soit un taux d'élimination de 30,66%, contre 39,78 % après traitement par zéolithe Y. la teneur de plomb dans les rejets sont inférieure aux normes algériennes.

IV-3-2 élimination du cadmium Cd^{2+}

Tableau IV.19 : taux d'élimination de (Cd^{2+}) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
Cd	0,174	0,084	0,084
% d'élimination		51,72%	51,72%

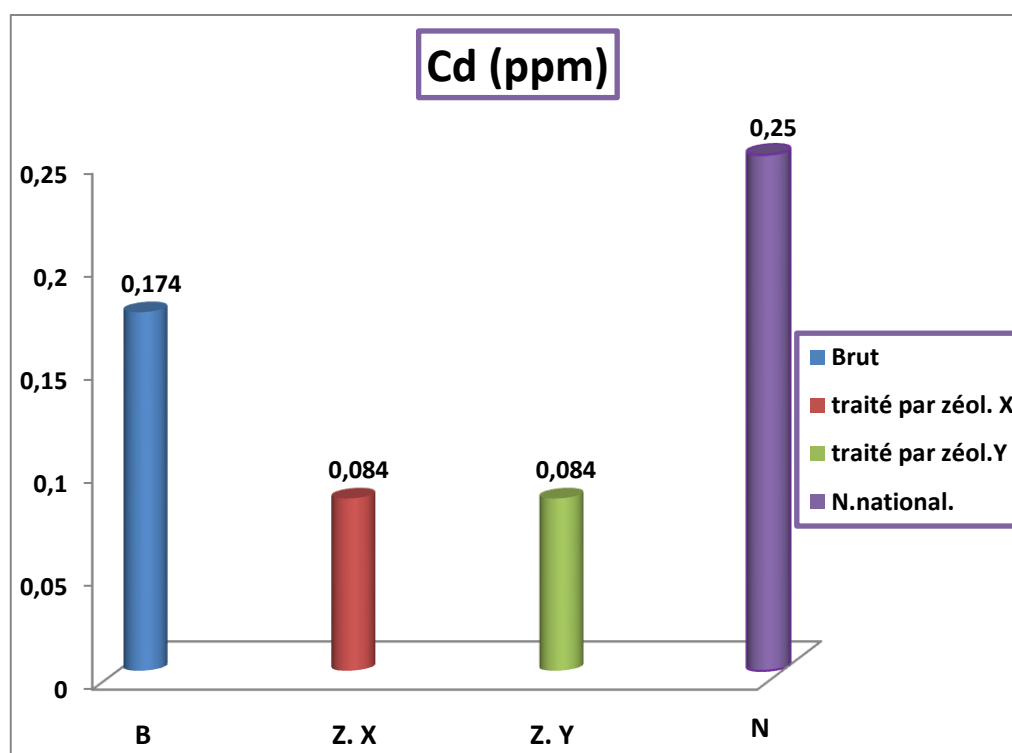


Figure IV-17 Concentration d'ions Cd^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Le cadmium analysé dans le rejet est de 0,174 ppm, après traitement par zéolithe X est devenu 0,084 ppm soit un taux d'élimination de 51,72%, le même pourcentage d'élimination après traitement par zéolithe Y. la teneur de cadmium dans les rejets sont inférieure aux normes algériennes.

IV-3-3 élimination du cuivre Cu^{2+}

Tableau IV.20 : taux d'élimination de (Cu^{2+}) après traitement par zéolithes

Elément	Rejet brute	Après traitement par zéolithe X	Après traitement par zéolithe Y
Cu	0,144	0,07	0,109
% d'élimination		51,39%	24,31%

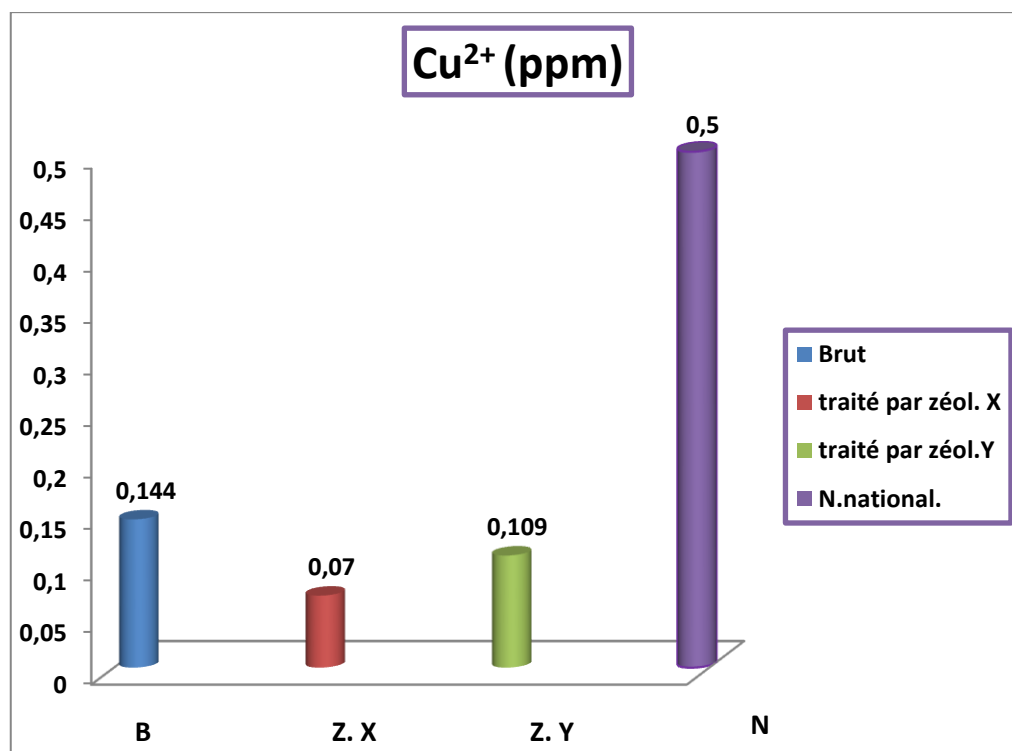


Figure IV-18 Concentration d'ions Cu^{2+} des rejets brute, après traitement par zéolithe X et après traitement par zéolithe Y.

Le cuivre analysé dans le rejet est de 0,144 ppm, après traitement par zéolithe X est devenu 0,07 ppm soit un taux d'élimination de 51,39%, contre 24,31% après traitement par zéolithe Y. la teneur de cuivre dans les rejets sont inférieure aux normes algériennes.

IV-3 Interprétation des résultats :

Le rendement d'adsorption de zéolithe X est mieux que zéolithe Y pour la majorité des polluant analysés. Ceci peut être expliquée par influence de rapport Si/Al et la diminution de la teneur en sodium de ces matériaux.

Le rendement d'abattement de Nitrate NO_3^- par la zéolithe X est de 96,86%, alors que celui de zéolithe Y est de 78,83%.

Le rendement d'abattement de l'Ortho phosphate O- PO_4 par la zéolithe X est de 92,51%, alors que celui de zéolithe Y est de 80%. Ceci peut être expliquée par les arrangement structuraux de nos matériaux bien définie.

L'ordre d'adsorbabilité sur zéolithe X est de :

L'élément	Nitrate NO_3^-	Ortho phosphate O- PO_4	Phosphore P	Ammonium NH_4^+	Nitrite NO_2^-	Fe^{3+}	Ca^{2+}
Taux d'élimination	96,86%	92,51%	92,50%	70,98%	70,31%	68,67%	57,95%

L'ordre d'adsorbabilité sur zéolithe Y est de :

Ortho phosphate O- PO_4	Ortho phosphate O- PO_4	Phosphore P	Nitrate NO_3^-	Fe^{3+}	Nitrite NO_2^-	SO_4^{2-}	Ammonium NH_4^+
80,00%	80,00%	80,00%	78,83%	62,95%	62,50%	62,03%	58,31%

Les zéolithes X et Y adsorbent la totalité des polluants analysés, avec des rendements différents. Ceci peut être expliqué par la sélectivité.

Le rendement d'abattement des polluants de zéolithe X varie entre 96.86% pour les nitrates (NO_3^-) et 43.47% pour les chlorures (Cl).

Le rendement d'abattement des polluants de zéolithe Y varie entre 80% Ortho phosphate O- PO_4 et Phosphore P et 35.97% pour les chlorures (Cl). Ceci peut être dû que l'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté; le solvant peut avoir éventuellement une influence.

La question se pose donc de justifier cette spécificité, d'expliquer pourquoi un solide donné est susceptibles d'adsorber certains corps plus que d'autre. Pour répondre à cette question on se base sur deux facteurs la nature du solide et celle du soluté.

L'étude de l'adsorption pareille jugée complexe, vu que notre effluent analysé considéré réel et plein de polluants, alors que plusieurs interactions de différents facteurs telles que le pH de la solution, la nature physico chimique des polluants... etc. influent sur le phénomène d'adsorption.

la zéolithe possède une grande capacité d'échange cationique, la substitution d'un ion Si_4^+ par un ion Al_3^+ dans la charpente de zéolithe crée une charge négative qui doit être compensée par un cation.

Les propriétés d'échange d'ions sont également mises à profit pour l'élimination de NH_4^+ , Fe^{3+} , Ca^{2+} et Mg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} .

Pour la rétention des autres ions par les zéolithes tels que : NO_2^- , NO_3^- , PO_4^- , SO_4^- , Cl^- , par conséquent l'abaissement de conductivité et de salinité peut être expliqué par la grande capacité d'adsorption liée directement au volume des cages et des supercages ; le volume libre offert par les zéolithes permet à ces molécules 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.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans la thématique « Environnement » et plus précisément dans l'axe de recherche « dépollution et rétention des polluants ».

La question de traitement des effluents reste très délicate même de nos jours, cependant, toute solution n'est pas définitive et les stations d'épurations et lagunages n'échappent pas à cette règle, ce sont des écosystèmes qui sont en constante évolution tout au long de la dégradation des polluants biodégradables et produisant en parallèle d'autres éléments dits « dérivés » sous forme gazeuse (biogaz : CH_4 et CO_2 essentiellement).

Ces dérivés ont des impacts très nuisibles pour l'homme ainsi que pour l'écosystème environnant.

Notre étude a porté sur la caractérisation et le traitement de rejet de l'hôpital Dr. Tirichine Brahim quartier Sidi Abaz, commune Bounoura, Wilaya de Ghardaïa. Ces effluents véhiculent une forte pollution organique, minérale et de métaux lourds toxiques.

Quelques polluants minéraux analysés dépassent les normes de rejet dans un milieu récepteur, d'où la nécessité de traiter et de diminuer au maximum tous les polluants.

Pour cela, nous avons utilisé un matériau microporeux de grande surface spécifique avec des arrangements structuraux qui permettent non seulement l'intercalation mais également les réactions d'immobilisation.

Ce matériau dit zéolithe.

Le présent travail ayant pour objectif l'étude de la performance de deux zéolithes X et Y ; Dans notre travail, nous avons cherché à comparer entre les zéolithes de type X et de type Y en point de vue élimination des polluants.

De l'ensemble des résultats, on retiendra que les zéolithes sont des matériaux qui par leurs caractéristiques physico-chimiques possèdent une capacité de rétention des polluants.

A cette fin et pour atteindre cet objectif, nous avons analysés les effluents hospitaliers après traitement par zéolithe X et zéolithes Y.

Le traitement de l'effluent hospitalier par zéolithe, permet la mise en évidence du degré de pollution de ces rejets, et il a abouti à des résultats remarquables en termes de réduction de cette pollution, le taux de diminution des polluants varie entre 96.86% et 34,96%.

Conclusion générale

L'interprétation la plus simple de résultats obtenu est expliquée par l'ordre d'adsorbabilité de nos adsorbants :

L'ordre d'adsorbabilité sur zéolithe X est : $\text{NO}_3^- > \text{O-PO}_4^{-3} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^- > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+}$

L'ordre d'adsorbabilité sur zéolithe Y est : $\text{O-PO}_4^{-3} > \text{P} > \text{NO}_3^- > \text{Fe}^{3+} > \text{NO}_2^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+$

Nous avons remarqué que la zéolithe X à un rendement de rétention plus grand que la zéolithe Y pour la majorité des polluant.

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

1- Pour la zéolithe X La capacité d'échange des ions métalliques suit l'ordre suivant : $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$

2- Pour la zéolithe Y La capacité d'échange des ions métalliques suit l'ordre suivant : $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

Annexe

Principe de fonctionnement de l'appareil SPECTROPHOTOMÈTRE D'ABSORPTION ATOMIQUE FLAMME

La spectrométrie d'absorption atomique flamme permet le dosage mono-élémentaire des cations majeurs de l'ordre dans des échantillons liquides.

Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau.

La configuration orbitale normale et la plus stable des électrons est appelée état de base. Lorsque qu'une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse.

Lors du procédé d'absorption atomique l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée.

Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la cellule d'absorption. La cellule d'absorption est en fait une flamme générée par la combustion d'un mélange air/acétylène (2500°C) ou un mélange protoxyde d'azote/acétylène (3100°C) pour les éléments réfractaires (exemples : Al, Mo, Sr...).

L'échantillon à analyser est aspiré par l'appareil et transformé en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol qui passent à travers le faisceau de la lampe à cathode creuse.

La lampe à cathode creuse émet le spectre lumineux spécifique à l'élément analysé. La cathode et l'anode de la lampe sont composées uniquement de l'élément dont le spectre lumineux doit être produit. Un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, ce qui a pour effet d'ioniser le gaz contenu dans la lampe.

Les ions de gaz vont ensuite entrer en collision avec la cathode, ce qui déloge des atomes métalliques. Ces atomes vont aussi entrer en collision avec les ions de gaz ce qui les fait passer à un état d'excitation. Ils retournent aussitôt à leur état de base ce qui produit l'énergie lumineuse désirée.

Exemples de limite de quantification : Al 3 mg/L, Cu 0.12 mg/L, Zn 0.02mg/L.



Annexe

Normes de rejets internationales

Caractéristiques	Unités	Normes internationales
PH	-	6.5-8.5
CE	μS/cm	1500-3000
TDS	mg/l	1000-2000
Salinité	-	-
Ammonium NH₄⁺	mg/l	0.1-30
Nitrite NO₂	mg/l	≤ 1
Nitrate NO₃	mg/l	≤ 1
Ortho-phosphate PO₄³⁻	mg/l	10
Phosphore total	mg/l	50
DCO	mg d'O ₂ /l	1000
DBO₅	mg d'O ₂ /l	500
Fer Fe²⁺	mg/l	5
Plomb Pb	mg/l	0.5
Cadmium Cd	mg/l	0.25

Bibliographie

- [01] Colin S. Cundy, Paul A. Cox, *Chemical Review* Volume 103, Issue 3 (2003) 663
- [02] P. Caullet, J.-L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991) 345
- [03] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146
- [04] F. Crönstedt, *Kongl. Svenska Vetenskaps Academiens Handlingar Stockholm* 17, 120(1956).
- [05] H. Eichhorn, *Poggendorf Ann. Phys. Chem.* 105 (1858) 126
- [06] J.W. McBain, "The sorption of gases and vapors by solids", Ed. George Routledge & sons, Londres (1932), chapitre 5
- [07] R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, *J. Chem. Soc.* 195 (1959)
- [08] brevet Américain R.M. Milton, U.S. Patent 2,882,243 (1959)
- [09] brevet Américain R.M. Milton, U.S. Patent 2,882,244 (1959)
- [10] R.M. Barrer, P.J. Denny, E.M. Flanigen, U.S. Patent 3,306,922 (1967)
- [11] R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski, U.S. Patent 3,308,069 (1967)
- [12] R. Grosse, E.M. Flanigen, U.S. Patent 4,061,724 (1977)
- [13] E.M. Flanigen, R.L. Patton, U.S. Patent 4,073,865 (1978)
- [14] J.-L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Proceedings of the 7th Int. Zeol. Conf., Tokyo, Japan*, 121 (1986), *Stud. Surf. Catal.* 28, Eds. Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward, Kodansha Elsevier, Amsterdam
- [15] J.-L. Paillaud, J. Brendlé, A. Simon-Masseron, P. Caullet, J. Patarin, *The fluoride route: a good opportunity for the preparation of 2D and 3D inorganic microporous frameworks*, Chapitre 16 dans *Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterizations & Properties of Nanostructured Solids*, ed. A. Tressaud, Wiley Blackwell, 2010, p. 489-518.
- [16] P. Caullet, J.-L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991) 345
- [17] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146.

- [18] D.M. Chapman, A.L. Rol, *Zeolites* 10 (1990) 730
- [19] M.J. Annen, M.E. Davis, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 1175
- [20] G. Giannetto, J. Papa, J. Perez, L. Garcia, R. Monque, Z. Gabelica, *Zeolites* 14 (1994) 549
- [21] S. Vortmann, B. Marler, H. Gies, P. Daniels, *Micropor. Mater.* 4 (1995) 111
- [22] T. Blasco, A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, F. Rey, J.A. Vidal-Moya, C.M. ZicovichWilson, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2634.
- [23] J. Rouquérol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pericone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1739
- [24] T.B. Reed, D.W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5972
- [25] J.W. McBain, "The sorption of gases and vapors by solids", Ed. George Routledge & sons, Londres (1932), chapitre 5
- [26] G. Friedel, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 19 (1896) 96
- [27] The Structure Commission, a été créé à la 4^e Conférence internationale sur les tamis moléculaires en 1977
- [28] R. Szostak, "Introduction to zeolite science and practice", Eds. H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, Elsevier (1991)
- [29] Mémoire de Magister « Effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des zéolithes de type Y et LTA » Présenté par Melle. Otmame Fatima
- [30] J.L. Guth, H. Kessler, dans : « Catalysis and Zeolites », J. Weitkamp, L. Puppe (Eds.), Springer, Berlin, 1999, 1.
- [31] B. Mutaftschiev dans : « The Atomic Nature of Crystal Growth », Materials Science, Springer, Berlin, 2001.
- [32] 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
- [33] E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, *Nature* 271 (1978) 512

- [34] Z. Gabelica, J.-L. Guth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 101 (1989) 60
- [35] J.-M. Chezeau, L. Delmotte, J.-L. Guth, Z. Gabelica, *Zeolites* 11 (1991) 598.
- [36] P. Caullet, J. Hazm, J.-L. Guth, J.F. Joly, J. Lynch, F. Raatz, *Zeolites* 12 (1992) 240
- [37] R.J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 19 (1998) 3133
- [38] D.W. Breck, "Zéolites Molecular Sieves- Structure chemistry and use", John Wiley. Interscience, New York, (1974).
- [39] Mogyoroshi et al. (2002), Chen et al. (2002), Kasahara et al. (2004), Inamaru et al (2004 et 2006), Paz (2006), Chiyoda et al. (2006)
- [40] Monneyron et al. (2003), Kosuke et al. (2009).
- [41] Hongois, S., Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2011.
- [42] 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).
- [43] O. Talu, J. Li, R. Kumar, P. M. Matthias; *Gas purification and separation*, 10 (1996) 149.
- [44] J. Cornier, J. M. Popa, M. Gubelmann, *Industrial Applications of zeolites*, l'Actualité Chimique, Nov-Déc (1992).
- R.M. Barrer, "Hydrothermal synthesis of zeolites", Ed. Academic Press Inc., Londres (1982) chapitre 1
- [45] S. Mitchell, J.P. Ramírez; *Mesoporous zeolites as enzyme carriers: Synthesis, characterization and application in biocatalysis; Switzerland; J. Catalysis Today* 168 (2011) 28-37.
- [46] 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.
- [47] J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, *Synthesis, Characterisation and Use of Zeolitic Microporous Material*, DecaGen Ltd, Szeged (1998)
- [48] A.J. Maira, W.N. Lau, C.Y. Lee, P.L. Yue, C.K. Chan, K.L. Yeung, *Chem. Eng. Sci.* 53 (2003) 959

- [49] H. Ghobarkar, O. Schäf, U. Guth, *Prog. Solid St. Chem.* 27 (1999) 29
- [50] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, J. Patarin, D. Faye, *Micro. Meso. Mater.* (2012)
- [51] Garcia, E. J.; Mowat, J. P. S.; Wright, P. A.; Perez-Pellitero, J.; Jallut, C.; Pirngruber, G. D. Role of Structure and Chemistry in Controlling Separations of CO₂/CH₄ and CO₂/CH₄/CO Mixtures over Honeycomb MOFs with Coordinatively Unsaturated Metal Sites, *The Journal of Physical Chemistry C* (2012) 116, 26636-26648.
- [52] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, Bath (1988)
- [53] O. Talu, *Gas Purif. Sep.* 70 (1996) 311
- [54] M.E. Davis, *Nature* 417 (2002) 813
- [55] H.P. Hsieh, *Inorganic Membranes for Separation and Reactions*, Membrane Science and Technology Series 3 (1996) 311
- [56] T. Bein, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1636
- [57] D. Mravec, J. Hudec, I. Janotka, *Chem. Pap.* 59 (2005) 62
- [58] R.P. Townsend, E.N. Coker, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 137 (2001) 467
- [59] J. Schick, T.J. Daou, P. Caullet, J.-L. Paillaud, J. Patarin, C. Mangold-Callarec, *Chem. Commun.* 47 (2011) 902
- [60] T. Erwe, V. Mavrov, H. Chmiel, *Chem. Pap.* 57 (2003) 45
- [61] J. Tuleja, *Agrochémia* 20 (1986) 134
- [62] Principe de l'adoucissement d'eau Wikipédia L'encyclopédie libre
- [63] R. Aiello, J. B. Nagy, G. Giordano, A. Katovic and F. Testa, *Isomorphous substitution in zeolites*, *Comptes Rendus de Chimie*, 8 (2005) 321-329.
- [64] J.B.Nagy, P.Bodart, "Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials", Deca Gen Ltd., Szeged (1998).
- [65] N. F. Chelishchev "Natural Zeolites : Occurrence, Properties, Use", International Committee on Natural Zeolites, Ed. Ming, D. W. Mumpton, A. Brockport, New York(1995) 525.
- [66] C. Marcilly, *J. Catal.*, 216 (2003) 47

- [67] A. Corma, H. Garcia, *Catal. Today*, 38 (1997) 257.
- [68] R. Gounder, A. J. Jones, R. T. Carr, E. Iglesia ; Solvation and acid strength effects on catalysis by faujasite zeolites; United States; *Journal of Catalysis* 286 (2012) 214–223.
- [69] Marcilly, C, *Oil and Gas Science and Technology, Rev. I.F.P*, 56 (5) 499 (2001). [70] F. Ayaria, M. Mhamdia, D.P. Debeckerb, E.M. Gaigneaux, J. Alvarez-Rodriguez, A. Guerrero-Ruizc, G. Delahay, A. Ghorbel, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 339 (2011) 8-16.
- [71] F. Azzolina Jurya, I. Polaertb, L. Estel, L.B. Pierella, *Appl. Catal. A: Gen.*, 453 (2013) 92.
- [72] M. A. Zanjanchi, S. Sohrabnezhad, *Sens. Actuators, B*105 (2005) 502.
- [73] M. Abrishamkar, F. Bagherfard Kahkeshi, *Microporous Mesop. Mater.*, 167 (2013) 51.
- [74] Fiferi P. G. Pasquali C, Tocco M. G, Domini-Pellerano, I M., *Technol. Alimen.* 3, (1999) 4.
- [75] A. Aguiar, G. Botelho, A. M. Fonseca, C. I. C. Neves; Antimicrobial activity of faujasite zeolites; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 150 (2011) 106-112.
- [76] INTRODUCTION AUX STATIONS COMPACTES EPARCO À MASSIF DE ZÉOLITHE Version du 5 Juillet 2010 révisée le 15 Janvier 2014.
- [77] Procédés industriels de traitement et recyclage des eaux adaptés aux collectivités Swelia Réseau d'entreprises de la filière eau. www.swelia.com/fr/download/file/fid/705
- [78] Elimination des métaux lourds par zéolites dans les eaux naturelles.
<https://d1n7iqsz6ob2ad.cloudfront.net/document/pdf/5384b314723d5.pdf>
- [79] BAUMONT S, CAMARD J P, LEFRANC A, FRANCONI A, Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 2004, pp 220.
- [80] G. Crini, P.M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Chapitre 1.*
Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles. G. Crini, P.M. Badot, N. Morin Crini, G. Torri, Presses universitaire de Franche-Comté, Université de Franche-Comté (2007).
- [81] D. Pokhrel, T. Viraraghavan, *Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review* (2004), 33, 37-58.

- [82] M. Marchand, La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques synthétiques bibliographique, *Revue des Sciences de l'Eau* (1989), 2, 229-264.
- [83] D.H. Doehlert, Uniform Shell Designs, *Applied Statistics* (1970), 19, 231-239.
- [84] P. Servais, La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (1999).
- [85] Institut fresenius GmbH Taunusstein-Neuhof W.Fresenius et W.Schneider
Forschungsinstitut für Wassertechnologie an der RWTH Aachen (FiW) B.Bohnke et
K.Poppinghaus : Technologie des eaux résiduaires (production, collecte, traitement et analyse
des eaux résiduaires), Book
- [86] Henri Aussel, Graziella Dornier : le traitement des eaux usées (Institut national de
recherche et de sécurité) novembre 2004.Paris.
- [87] Fondation de l'eau potable sûre (FEPS) : Traitement des eaux usées, Canada.
- [88] Guide pour l'étude des technologies conventionnelles de traitement des eaux usées
d'origine domestique .Gouvernement du Québec, 2002.
- [89] CHAISEMARTIN DAVID, ingénieur d'études de la spécialité Eau et environnement de
l'ENSIL.La dénitrification (octobre 2005).
- [90] JOEL MICHELIN : la qualité de l'eau et assainissement en France, la dénitrification
naturelle (Institut agronomique de Paris –Grignon).
- [91] Arodi BERNAL-MARTINEZ : Elimination des hydrocarbures aromatiques
polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation-digestion
anaérobie. Thèse en génie des procédés, MONTPELLIER II (2005) France.
- [92] Duvand, E.Mugnier, E.Gazzo, A.Aubain, P.et Wiart (1999) : Situation du recyclage
agricole des boues d'épuration urbaines en Europe et dans divers autres pays du monde.
Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.ADEME.Centre Angers
- [93] Bassins de stabilisation des eaux usées / Earnest F. Gloyna. Auteurs: Gloyna, Earnest
Frederick · World Health Organization. Date de publication: 1972
- [94] Mémoire de Fin d'Etudes Thème : DETERMINATION DE LA POLLUTION
RESIDUELLE D'UNE STATION D'EPURATION PAR LAGUNAGE NATUREL "CAS DE
LA LAGUNE DE BENI-MESSOUS" Institut des Sciences de la Mer et de l'Amenagement du
Littoral - DEUA 2007

- [95] THÈSE de Doctorat « TRAITEMENT DES EAUX USÉES PAR LAGUNAGE NATUREL EN MILIEU ÉSERTIQUE (OASIS DE FIGUIG) : PERFORMANCES ÉPURATOIRES ET ASPECT PHYTOPLANCTONIQUE » présenté Par Ouafae EL HACHEMI Novembre 2012. Université Mohammed Premier -Oujda
- [96] G. Sposito, (1989) The chemistry of soils, Oxford University Press, New York.
- [98] W. Kast, W. Otten, (1987) The breakthrough in fixed bed adsorbers: method of calculation and effects of process parameters. Intern. Chem. Eng., 29 (2), 197, 1987.
- [99] C. E. Chitour, (1992) Physicochimie des surfaces. Vol 1, édition OPU.
- [100] J. Déchaux, L. Delfosse, A. Perche, J. P. Sawerysyn, (1980) Problèmes de cinétique avec solution détaillée et rappel de cours. Edition Masson, Paris.
- [101] cours de chimie de surface, université de sciences et technologies Ghardaïa, adsorption.
- [102] Les composés organiques volatils, COV, dans l'environnement / Pierre Le Cloirec, coordonnateur, 1998
- [103] « utilization of adsorption data in the BET region » Everett D. H. et al, juillet 1969
- [104] Mechrafi E. (2002)- Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de Doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc.
- [105] Montacer H. (1999)- Contribution à l'étude du devenir de l'atrazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'Etat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat.
- [106] Deyanira Ricaurte Ortega. « ETUDE DU TRAITEMENT DES SILOXANES PAR ADSORPTION SUR MATERIAUX POREUX : APPLICATION AU TRAITEMENT DES BIOGAZ. » Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Nantes, 2009.
- [107] J. FRIPIAT, A. JELLI, J. CHAUSSIDON. Chimie physique des phénomènes de surface, application aux oxydes et silicates.
- [108] ACARR, A. MALCHARE. Non-dispersive interaction at liquid/liquid and liquid/solid interfaces, J. colloid interfaces sci, p 149- 379, 1992
- [109] C.E. CHITOUR, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2ème Edition, Alger, (1981).
- [110] I.ZKINALY, J.DEKANY. Chem. Soc, Farady Trans 1-85, 1989.

- [111] P. LAFRANCE, M. MAZET, Représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de Langmuir, Wat. Res, vol 20, p 123-129, 1986.
- [112] C.ABDELOUAHAB, H. AIT AMAR, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int, Sci de l'Eau, vol 3, p 33-40, 1987
- [113]: D.LEMARCHAND et al, Etude de la rétention des substances humiques sur charbon actif, Env. Tech, 1982.
- [114] Thèse doctorat présentée par Maxim Sanzharov « Spectroscopie rovibrationnelle de l'éthylène. Effet Stark. Application à l'éthylène dans les zéolithes ».
- [115] J.O.A., (2013). « Journal officiel de la république Algérienne démocratique et populaire. Conventions et accords internationaux – lois et décrets arrêtées, décisions, avis, communications et annonces ». 31P.
- [116] SO. QUALITE DE L'EAU : Dosage du Cobalt, Nickel, Cuivre, Zinc, cadmium et Plomb- méthodes par spectrométrie d'absorption atomique. Suisse : ISO 8288, 1986.