UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM.

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE.

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : M ……. /

MEMOIRE

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

OPTION : chimie appliquée et développement durable

Par :

AOUDIA HANANE

Etude de la dépollution d'une eau chargée en métaux lourds

Soutenu le : le…./……/2012 Devant le JURY composé de :

Président	: M.DJENNAD	Professeur	(U. Mostaganem)
Examinateur	: A.BELHAKEM	Maitre de conférences A	(U. Mostaganem)
Examinateur	: A.HASNAOUI	Maitre de conférences A	(U.Es Sénia Oran)
Encadreur	: A.FEDDAG	Maitre de conférences A	(U. Mostaganem)

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2011-2012

Remerciements

Tout d'abord nous tenons à remercier dieu le tout puissant qui m'a donné la volonté et le courage pour faire ce travail.

Je tiens remercier le Professeur ***A.FEDDAG*** *pour avoir dirigé ce travail, pour son entier dévouement, pour son Soutien scientifique de m'avoir transmet ses connaissances et Prodiguer ses conseils avisés.*

Je voudrais aussi exprimer mes vifs remercîments à tout le personnel du ***GL1/Z*** *et* ***CP1/Z*** *notamment les équipes du laboratoire pour leur accueil et leur aide.*

Je tiens à remercier particulièrement et chaleureusement ***Mme bouhadiba*** *pour sa disponibilité et surtout pour l'aide qu'elle m'a apporté.*

J'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail et de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leurs esprits critiques constructifs pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions d'améliorer davantage ce travail.

Je tiens à remercier profondément mes parents et ma famille et mes amis qui m'ont soutenu pendant mes études. Merci de m'avoir permis de faire ce que j'aime et pour leur encouragement qui ont constitué une aide précieuse.

Finalement, Merci à toute personne qui a participé de près ou de loin pour l'accomplissement de ce modeste travail.

DEDICACES

Je dédie ce travail à …

A ma très chère mère,

…qui a été toujours ma raison de réussir…

A mon très cher Père

A ma chère tante et deuxième mère NACERA

A ma chère grande mère

A mon très cher frère TOUFIK

A tous mes chers ami(e)s

Et à tous ceux qui me sont chers

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Caractéristiques des procédés de séparation membranaire 25

Chapitre II

Tableau.II.1 : Composition molaire de gel utilisé pour la synthèse 31

Tableau II.2: Caractéristiques minéralogiques de la bentonite (ENOF.....37

Tableau II.3 : Caractéristiques chimiques de la bentonite (ENOF 38

Tableau II.4 : Composition et codification des membranes synthétisées 39

Chapitre III

Tableau III.1 : Quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine.....41

Tableau III.2 : Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des ML.....42

Tableau III.3 : Valeurs relatives aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine 42

Tableau III.4 : Caractéristiques physico-chimiques du cadmium et plomb 43

Tableau III.5 : Résultat de l'effet de temps de contact sur l'élimination du Cd^{2+} et Pb^{2+} .46

Tableau III.6: Résultat de l'effet de concentration initiale sur l'élimination du Cd^{2+} et Pb^{2+}.....48

TableauIII.7 : Résultat de l'effet de température sur le taux d'élimination du Cd^{2+} et Pb^{2+} 49

Tableau III.8 : Résultat de l'effet de pH sur l'élimination du cadmium et du plomb 51

Tableau III.9: Résultat de l'effet de la dose de zéolithe sur l'élimination du Cd^{2+} et Pb^{2+} 52

TableauIII.10:Résultat de l'effet de l'échange simultané sur l'élimination du Cd^{2+} et Pb^{2+}. 53

Tableau III.11 : Capacité de sorption du cadmium et plomb par la zéolithe 55

Tableau III.12 Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour la sorption du cadmium et plomb par zéolithes Na-X 59

TableauIII.13: Paramètre de l'étude cinétique de la sorption de cadmium et du plomb sur zéolithe.....63

TableauIII.14 : Résultat de l'effet de concentration initiale sur l'élimination du cadmium et du plomb 65

Tableau III.15 : Résultat de l'effet de pH sur l'élimination du cadmium et du plomb 66

Tableau III.16 : Résultat de l'effet de la composition des membranes sur l'élimination du cadmium et du plomb 67

Tableau III.17 : Résultat de la rétention simultané sur d'élimination du cadmium et plomb 69

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Des différentes zéolithes naturelles……...…….5

Figure I.2. Domaines d'application des zéolithes - …….9

Figure I.3. Craquage de n-heptane-……. 10

Figure I.4. Tétraèdre TO_4 (soit T, Si ou Al) - ……..…11

Figure I.5. Différents types de canaux de zéolithes…….12

Figure I.6. Mécanismes de formation des zéolithes -……..14

Figure I.7. Membrane sélective (adapté après Malleviale et all, 1996) ……..18

Figure I.8 . Membrane composite tubulaire ……....19

Figure I.9. Cellule de filtration frontale……...23

Figure I.10. Écoulement tangentiel.…….23

Figure I.11. Différentes formes de colmatage 24

Chapitre II

Figure II.1. (a) Structure de la zéolithe de type FAU …….....27

Figure II.2. Structure de la charpente de la faujasite -…….....28

Figure II.3. Position des sites cationique dans la faujasite -…….....29

Figure II. 4. Procédé de synthèse de zéolithe X…….……..…...32

Figure II. 5. Diffractogramme de rayons x sur poudre des cristaux de zéolithe X-……....33

Figure II.6. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge de la zéolithe Na-X ……..…34

Figure II.7. Membrane polymérique synthétisée……..…..…39

Chapitre III

Figure III.1. Effet du temps de contact sur l'élimination cadmium et du plomb par zéolithe……..……47

Figure III.2. Effet de concentration initiale sur le taux d'élimination du cadmium et du plomb par la zéolithe…….….48

Figure III.3. Effet de température sur le taux d'élimination du cadmium par zéolithe…...…49

Figure III.4. Effet de température sur le taux d'élimination du plomb par zéolithe……..….50

Figure III.5. Effet du ph sur l'élimination du cadmium et du plomb par zéolithe…….……51

Figure III.6. Effet de la dose de zéolithe sur le taux d'élimination du cadmium et plomb par zéolithe …….52

Figure III.7. Effet de l'échange simultané sur le taux d'élimination du cadmium par zéolithe……...53

Figure III.8. Effet de l'échange simultané sur le taux d'élimination du plomb par zéolithe……....54

Figure III.9. Capacité de sorption du cadmium et plomb par zéolithe Na-X……..…56

Figure III.10. Isotherme de Langmuir linéaire de la sorption du cadmium par zéolithe……57

Figure III.11. Isotherme de Langmuir linéaire de la sorption du plomb par zéolithe ……...57

Figure III.12. Isotherme de Freundlich linéaire de l'adsorption du cadmium par zéolithe…58

FigureIII.13. Isotherme de Freundlich linéaire de l'adsorption du plomb par zéolithe……..58

Figure III.14. Pseudo 1^{ier} ordre d'adsorption du cadmium par zéolithe……..……....60

Figure III.15. Pseudo 1^{ier} ordre d'adsorption du plomb par zéolithe……...….61

Liste des figures

FigureIII.16. Pseudo 2ème ordre d'adsorption du cadmium par la zéolithe Na-X……...62

Figure III.17. Pseudo 2ème ordre d'adsorption du cadmium par la zéolithe Na-X…….….62

FigureIII.18. Effet de concentration initiale sur le taux d'élimination du cadmium et plomb par membrane…….……65

Figure III.19. Effet de ph sur le taux d'élimination du cadmium et du plomb par membrane……..66

Figure III.20. Effet de composition de la membrane sur le taux d'élimination du cadmium et plomb…….….68

Figure III.21. Effet de la rétention simultanée sur le taux l'élimination du cadmium par membrane……...69

Figure III.22. Effet de la rétention simultanée sur le taux l'élimination du plomb par membrane……..….70

Figure III.23. Rétention du cadmium par zéolithe et membranes aux concentrations initiales déférentes…….71

Figure III.24.Rétention du cadmium par zéolithe et membrane à déférentes valeurs de pH..71

Figure III.25. Rétention du plomb par zéolithe et membranes aux concentrations initiales déférentes……72

Figure III.26. Rétention du plomb par zéolithe et membrane à déférentes valeurs de ph…..72

SOMMAIRE

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Les zéolithes.....4

I.1.1. Origine.....4

I.1.2. Historique 5

I.1.2.1 La découverte des zéolithes 5

I.1.2.2 Le développement industriel 6

I.1.3. Les zéolithes, propriétés et applications.....9

I.1.4. Représentation des zéolithes 11

I.1.4.1 Composition chimique 11

I.1.4.2 Structure 11

I.1.5. Nomenclature et classification. 12

I.1.5.1. Nomenclature 12

I.1.5.2.Classification 13

I.1.6. Synthèse des zéolithes 13

I.1.6.1 Principe 13

I.1.6.2. Mécanismes de formation 14

I.1.7. L'échange ionique dans les zéolithes.....15

I.2. Les membranes 17

I.2.1. Définition de la membrane 17

I.2.2. Classification des membranes 18

I.2.2.1.Classification d'après le mécanisme de séparation 18

I.2.2.2. Classification d'après la morphologie.....19

I.2.2.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes 19

I.2.2.4. Classification d'après la nature chimique 20

I.2.3. Modules 27

I.2.3.1. Définition 20

I.2.3.2 Types de modules 20

I.2.4 Caractéristiques des membranes 21

I.2.4.1. Sélectivité d'une membrane 21

I.2.4.2. Seuil de coupure 21

I.2.4.3. Perméabilité d'une membrane 21

I.2.5 Principes de mise en œuvre des membranes : 22

I.2.5.1. Écoulement frontal.....22

I.2.5.2. Écoulement tangentiel 23

I.2.6. Description de l'interface membrane – solution 23

I.2.7. Phénomènes limitant le transfert de matière.....24

I.2.7.1 Colmatage.....24

I.2.7.2. Polarisation de concentration 24

I.2.8 Présentation des procédés de séparation membranaire 25

I.2.9 Préparation des membranes 26

I.2.9.1. Agglomération.....26

I.2.9.2. Étirage 26

I.2.9.3 Technique d'inversion de phase induite par un solvant..... 26

Chapitre II : Protocoles de synthèses et Techniques de caractérisations

II.1. Synthèse de la zéolithe Na-X 27

II.1.1. Rappel bibliographique sur la zéolithe X (FAU.....27

II.1.1.1. Composition chimique 27

II.1.1.2. Structure de la charpente 28

II.1.1.3. Echange cationique dans la Na-X 29

II.1.2. Protocole général de synthèse 30

II.1.3. Techniques de caractérisation des zéolithes.....33

II.1.3.1. Diffraction des rayons X.....33

II.1.3.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge 34

II.2. Synthèse des membranes.....36

II.2.1. Technique de synthèse 36

II.2.2. Matériaux de synthèse.....37

II.2.3 Caractérisation du support 38

II.2.4. Préparation des membranes polymériques 38

Chapitre III : Etude expérimentale de la rétention du cadmium et plomb

III.1. Généralités sur les métaux lourds.....41

III.2. Origines des métaux lourds dans l'environnement 42

III.2.1. Les sources naturelles.....42

III.2.2. Les sources anthropiques.....42

III.3. Caractéristiques physico-chimiques du cadmium et plomb 43

III.3.1. Cadmium.....43

III.3.2. Plomb.....43

III.4. Méthode de de détection et quantification des métaux lourds.....43

III.4.1. Spectrométrie d`absorption atomique.....44

III.5. Techniques d'élimination des métaux lourds.....44

III.6. Etude de la rétention du cadmium et plomb par la zéolithe Na-X.....45

III.6.1. Produits et appareillages utilisés.....45

III.6.2. Etude des paramètres influençant le taux d'échange.....46

III.6.2.1. Effet du temps de contact.....46

III.6.2.2. Effet de la concentration initiale.....47

III.6.2.3. Effet de la température.....48

III.6.2.4. Effet de pH.....50

III.6.2.5. Effet de la dose de la zéolithe.....52

III.6.2.6. Effet de l'échange simultané.....53

III.6.3. Isotherme de sorption.....54

III.6.3.1 .Linéarisation des isothermes d'adsorption.....56

III.6.4. Cinétique de sorption.....59

III.7. Etude de l'élimination du cadmium et plomb par filtration sur membranes.....64

III.7.1. Protocole expérimental.....64

III.7.2. Etude des paramètres influençant le taux de rétention.....64

III.7.2.1. Effet de la concentration initiale.....64

III.7.2.2. Effet de pH.....66

III.7.2.3. Effet de la composition des membranes 67

III.7.2.4. Effet de la rétention simultanée 69

III.8 Comparaison des performances de rétention des zéolithes et des membranes 70

III.8.1.Comparaison des performances de rétention du cadmium 70

III.8.2.Comparaison des performances de rétention du plomb 72

Conclusion 73

Bibliographie

Annexes

INTRODUCTION GENERAL

Introduction

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux. **[1]**

La consommation de l'eau en grandes quantités pour un usage domestique ou industriel et l'utilisation de cette eau entraîne sa contamination par divers éléments (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales…). Une fois utilisée, l'eau est encore souvent rejetée dans le milieu naturel, malgré le développement de la pratique de la réutilisation. Cependant, le rejet direct dans l'environnement est exclu du fait de l'impact de la pollution contenue dans les eaux sur le milieu récepteur (faune et flore) et la santé humaine ; avant d'être rejetée, l'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel.

Les polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal (INRA, 1995). **[2]**

Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives. **[1]**

En effet un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles existent elles sont différentes les unes par rapport aux autres parmi ces techniques l'échange ionique sur les zéolithes et la filtration sur membranes qui font l'objet de cette étude ont montré de grandes capacités de dépollution des eaux chargées en métaux lourds.

Les zéolithes synthétiques constituent une classe importante de matériaux solides qui sont largement utilisés dans de nombreux domaines, tels que l'échange d'ions, l'adsorption, la séparation et la catalyse. En raison de leur structure cristalline stable, leur grand volume de pores ainsi que leur teneur élevée en cations, les zéolithes X sont largement utilisées dans les processus d'adsorption et de séparation. **[3]**
Les zéolithes constituent une classe de la famille des silicoaluminates naturelles à laquelle appartiennent aussi les argiles. Elles ont la particularité d'adsorber l'eau sans modification remarquable des dimensions des cristaux contrairement aux argiles qui gonflent lors de l'adsorption de l'eau.

En outre les dommages irréversibles de la pollution sur l'environnement ont fait prendre conscience de la nécessité de s'orienter vers des procédés moins consommateurs d'énergie, favorisant ainsi le développement des techniques membranaires dans toutes les branches de l'industrie. Ces procédés sont de plus en plus appliqués dans des secteurs d'activités aussi nombreux que variés comme les industries chimiques, agroalimentaires, pharmaceutiques, textiles, la production d'eau potable, la protection de l'environnement . . . etc.

Les procédés de séparation membranaire regroupent un grand nombre de techniques permettant de réaliser des séparations en phase liquide ou en phase gazeuse sous l'action de diverses forces de transfert (mécanique, électrique ou chimique). Les membranes de filtration (osmose inverse OI, nanofiltration NF, ultrafiltration UF, microfiltration MF) sont des membranes semi-perméables (permsélectives) qui permettent la rétention de solutés ou de particules contenus dans un solvant. Les membranes sont habituellement composées d'une couche sélective assurant la séparation, associée à un support renforçant la résistance mécanique. Leurs performances, qui correspondent à celles de la couche sélective, sont caractérisées par leur perméabilité au solvant et leur sélectivité. **[4]**

Les membranes sont fabriquées à partir de divers matériaux telle que les polymères naturels, les membranes polymériques microporeuses sont préparées par plusieurs techniques telles que : l'agglomération, l'étirage et l'inversion de phase.

Dans ce contexte, Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectifs d'évaluer l'efficacité de la zéolithe Na-X et les membranes polymérique à base de « l'amidon et la bentonite avec ajout de charbon actif » vis -à -vis l'élimination du cadmium et plomb. Une étude expérimentale de l'influence de certains paramètres a été réalisée afin de permettre l'optimisation de la rétention des deux métaux.

Ainsi, le manuscrit s'articule autour de trois chapitres dont le contenu est brièvement résumé ci-dessous.

Le chapitre I est structuré en deux parties :

- Première partie présente un bref historique de la synthèse des zéolithes, leurs structures, nomenclature et quelques applications majeures qui leurs sont attribuées

- Deuxième partie concernant les membranes, leur classification, leur caractéristique et leur mise en forme. Aussi, les procédés membranaires et les techniques de préparation des membranes polymériques ont été passés en revue.

Le chapitre II concerne en première partie le Protocole de synthèse de la zéolithe Na-X ainsi que les techniques utilisé pour sa caractérisation et l'élaboration des membranes à partir des polymères naturels amidon de maïs et bentonite (traitée et non traitée) avec un ajout du charbon actif en deuxième partie.

Le chapitre III présente la procédure expérimentale suivie et les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions

La conclusion générale de ce travail ainsi que les annexes sont présentées à la suite de ces trois chapitres.

CHAPITRE I :

I.1. Les zéolithes

Les solides microporeux cristallisés dont un groupe de minéraux, les zéolithes, sont à l'origine de cette famille. On décompte quelques dizaines de zéolithes naturelles, le reste sont obtenues, généralement, par voie de synthèse hydrothermale. La littérature arrive à nos jours au foisonnement de monographies et revues traitant la synthèse des zéolithes, leurs propriétés et leurs applications.

Ces solides constituent une grande famille de composés minéraux répondant à un concept structural commun et possédant des propriétés particulières qui ont donné lieu à plusieurs applications industrielles importantes.

Les zéolithes sont un groupe de minéraux existent à l'état naturel et sont abondamment répartis à travers le globe dans des volumes considérables. Les zéolithes présentent plusieurs caractéristiques uniques, mais celle qui a un rapport avec cette recherche concerne la capacité d'échange cationique. Cette application n'a rien de nouveau, les Romains avaient recours à la zéolithe afin de purifier l'eau potable.

Récemment, l'industrie nucléaire a manifesté un grand intérêt pour la zéolithe. Celle-ci peut être utilisée pour éliminer des eaux usées le césium et le strontium, éléments radioactifs, dans des installations nucléaires telles que BNF à Sellafield, afin que l'eau puisse être déversée sans risques dans l'environnement. La zéolithe est aussi utilisée dans de nombreux pays pour la filtration des eaux industrielles et domestique et plus particulièrement la désintoxication.

I.1.1. Origine

Les zéolithes peuvent être naturelles ou synthétiques. Plus de 150 types de zéolithes ont été synthétisées et 48 zéolithes naturelles sont connues.

Les zéolithes naturelles se forment sur des terrains où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec les eaux souterraines alcalines et aussi dans les couches de dépôts organiques des bassins superficiels. Cette formation dure plusieurs centaines ou milliers d'années. Les zéolithes naturelles sont très rarement pures car elles sont généralement contaminées à divers degrés par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes. Pour cette raison, les zéolithes naturelles sont exclues de beaucoup d'applications

industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles. Des zéolithes ont même été trouvées sur Mars. **[5]**

Les zéolithes synthétiques présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme. Ces paramètres sont extrêmement importants pour certaines applications telles que les utilisations catalytiques en lit fluidisé (pour l'industrie pétrolière en particulier). Il est également possible de fabriquer des structures zéolitiques naturellement inconnues et qui permettent de maximiser l'efficacité de l'opération pour laquelle elle est destinée. L'activité de recherche sur la synthèse des zéolithes est importante et encouragée par la croissance du marché. Puisque les principales matières premières employées pour fabriquer les zéolithes sont la silice et l'alumine, qui sont parmi les composants minéraux les plus abondants sur terre, le potentiel de production des zéolithes synthétiques est pratiquement illimité.

La figure suivante représente quelques zéolithes naturelles :

❖ Eulendite -

❖ Amethyste-zéolite -

❖ Prehnite -

❖ **Figure I.1.** Des différentes zéolithes naturelles -

I.1.2. Historique

I.1.2.1 La découverte des zéolithes

L'histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il y a 250 ans, par le minéralogiste suédois Crönstedt d'un minéral (la stilbite) qui, par suite de sa grande teneur en eau, gonflait quand on le chauffait dans une flamme **[6].** À cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydratés), Crönstedt donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs **zeo** et **lithos** : la pierre qui bout. Pendant près de 200 ans, les zéolithes furent encore essentiellement utilisées pour la beauté de leurs cristaux (joaillerie).

C'est l'avènement de zéolithes synthétiques et simultanément la découverte de larges bassins sédimentaires qui ont permis leur utilisation pour de nombreuses applications. Notons que la quasi-impossibilité de disposer de lots de zéolithes naturelles, homogènes en composition et propriétés, limite considérablement leur utilisation industrielle les réservant pour des usages particuliers en relation directe avec l'homme et son environnement (matériaux de construction isolants, pisciculture, élevage, etc.).**[7]**

I.1.2.2. Le développement industriel

- **Les zéolites naturelles**

Les zéolithes minérales (ou naturelles) sont considérées comme des constituants mineurs des roches basaltique et volcanique sans réelle application. À la fin des années 1950, les découvertes géologiques majeures révèlent l'ampleur des gisements de zéolithes naturelles dans les dépôts sédimentaires aux États-Unis d'Amérique. Ainsi, quelques zéolithes présentes en quantités importantes et très proches de dépôts minéraux d'importance commerciale, commencent à être commercialisées comme adsorbants. On exploite donc la chabazite, l'erionite, la mordenite et la clinoptilolite en quantité industrielle.

Le Japon devient le plus gros utilisateur des zéolithes naturelles. La mordenite et la clinoptilolite sont utilisées comme adsorbants dans les opérations de séparation, de déshydratation et de purification de l'air. Les zéolithes naturelles trouvent aussi des applications dans l'industrie papetière, dans les ciments et les bétons, dans les engrais et comme compléments alimentaire pour le bétail. Cette dernière application représente le plus gros débouché en volume pour les zéolithes naturelles.

- **Les zéolithes synthétiques**

Les spécialistes en synthèse des zéolithes ont été (et continuent à être) particulièrement créatifs : ainsi alors que seulement une quarantaine de zéolithes différentes ont été trouvées dans la nature, plus de 130 ont été synthétisées. Par ailleurs, le champ de la synthèse reste largement ouvert, des considérations théoriques suggérant la possibilité d'un nombre bien plus élevé de structures zéolitiques. **[8]**

Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines

- **L'adsorption** d'abord pour le séchage des gaz réfrigérants et du gaz naturel puis pour la séparation n/isobutane sur la zéolithe A (procédé Isosiv, 1959) ;
- **La catalyse** avec l'utilisation des zéolithes X et Y en isomérisation (1959) et craquage (1962) ;
- **L'échange d'ions** avec le remplacement dans les détergents des polyphosphates polluants (1974) par la zéolithe A.

Pour ces trois principaux domaines d'applications, la taille des cristallites de zéolithes doit être petite : généralement ≤ 1 μm pour l'adsorption et la catalyse, la taille optimale pour l'échange d'ions dans les détergents permettant d'éviter qu'ils soient retenus dans le linge étant de 3−4 μm.

Un des avantages essentiels des zéolithes synthétiques sur les zéolithes naturelles est de permettre l'ajustement précis de leurs propriétés : taille et forme des cristallites mais aussi composition.

Une autre étape clé dans l'application des zéolithes fut la démonstration par P.B. Weisz et collaborateurs **[9–11]** de la « sélectivité de forme » des catalyseurs zéolitiques provoquée par tamisage moléculaire (1960), qui a eu pour conséquence un développement rapide de la recherche de nouvelles zéolithes synthétiques et d'applications industrielles. Le Selectoforming, développé par Mobil en 1968, fut le premier procédé commercial basé sur ce concept de sélectivité de forme par tamisage moléculaire **[12]** ; ce procédé, actuellement abandonné, permettait l'augmentation de l'indice d'octane des essences légères par élimination sélective des composants n-alcanes par craquage ; soulignons qu'une zéolithe naturelle (l'érionite) était utilisée, ce qui ne se reproduira plus par la suite dans les procédés catalytiques.

Les deux autres grands types de sélectivité de forme :

- Sélectivité due aux contraintes stériques exercées par les parois des pores sur la formation des intermédiaires et états de transition des réactions (transition state selectivity) ;
- Sélectivité provoquée par la concentration des réactifs dans les pores avec augmentation préférentielle des vitesses des réactions biomoléculaires ; furent démontrés une dizaine d'années plus tard.

Par ailleurs, l'utilisation de structurants organiques a permis la synthèse de nombreuses zéolithes de rapport Si/Al élevé et notamment celle de la zéolithe ZSM5 ou MFI (1967-1969 par Mobil), stimulant de nombreuses recherches et conduisant à la découverte, parfois par hasard, (ex. conversion remarquablement sélective et stable du méthanol en essence sur HZSM5 **[13]**) de réactions très sélectives.

C'est la synthèse de la zéolithe MFI, mais aussi celle d'autres zéolithes et le développement de traitements post-synthèse (désalumination notamment) permettant d'ajuster les caractéristiques physicochimiques des zéolithes (porosité, sites actifs) qui ont fait de ces solides une des familles de catalyseurs industriels les plus importantes.

Au cours des 20 dernières années, des progrès spectaculaires ont encore été accomplis avec la synthèse de tamis moléculaires microporeux nonaluminosiliciques (silicoaluminophosphates **[14]**, titanosilicates **[15]**, etc.) et de tamis mésoporeux **[16, 17]**. La taille des canaux de ces tamis moléculaires mésoporeux ($\geq$ 2 nm) permet d'envisager leur utilisation pour la transformation de molécules très encombrées tout en profitant d'une sélectivité de forme. Toutefois ces solides ne présentent généralement pas les sites actifs adéquats et ne peuvent donc être utilisés tels quels. Augmenter l'accessibilité des sites des zéolithes constitue une alternative très largement exploitée au cours de la dernière décade avec la synthèse de zéolithes nanocristallines **[18]**, ou la délamination des zéolithes en feuillets **[19]**. Un effort de recherche important a été réalisé pour introduire les zéolithes dans de nouveaux domaines : membranes, optoélectronique, nanomatériaux fonctionnels, etc., mais les applications restent pour l'instant limitées à quelques cas particuliers. **[20]**

L'intérêt économique d'un domaine de recherche est souvent reflété par le nombre de brevets déposés et dans une moindre mesure par le nombre de papiers publiés. Ces deux nombres ont connu une progression soutenue, se stabilisant toutefois, mais à un niveau très élevé, à partir de 1995 : ainsi le nombre de brevets est passé en 30 ans d'environ 100 à 1 400, celui des autres publications de 300 à 2 400 **[20]**. Le dynamisme du domaine est également attesté par le développement dans de nombreux pays notamment en Europe d'associations regroupant les chercheurs travaillant sur les zéolithes et l'assistance nombreuse à la Conférence Internationale sur les Zéolithes organisée tous les trois ans (plus de 1 200 participants à Montpellier en 2001) et aux nombreux symposiums ou sessions de congrès organisés sur des aspects spécifiques de la science des zéolithes : synthèse, adsorption, catalyse, etc.

I.1.3. Les zéolithes, propriétés et applications

Deux siècles et demi après leur découverte par le Baron Cronstedt, les zéolithes connaissent aujourd'hui un succès fulgurant en industrie chimique et dans diverses applications : échange ionique, adsorption, séparation, etc.
Généralement les applications de zéolithes sont séparées en trois grandes catégories, elles sont représentées sur la figure I.2:

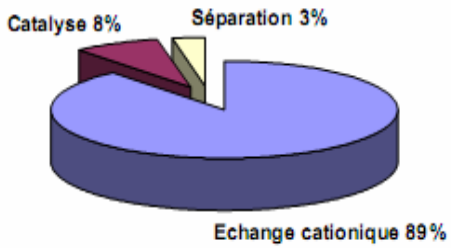


Figure I.2 Domaines d'application des zéolithes

Les propriétés acides des zéolithes et leurs caractéristiques structurales qui leur confèrent des propriétés de sélectivité de forme, font que ces matériaux sont largement utilisés dans les procédés de catalyse. Depuis les années 1960, le domaine de la synthèse de produits organiques catalysés aux travers de zéolithes et de matériaux microporeux apparentés ne cesse de croître. 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 (Figure I.3) et l'indice d'octane peut croître par formation de produits branchés (alkylation, craquage, hydrocraquage, isomérisation, etc). **[21]**

Comme on peut le voir, seul un petit nombre de zéolithes est utilisé en catalyse à l'échelle industrielle. De manière générale, parmi toutes les zéolithes existantes, on peut considérer que les types structuraux les plus utilisés industriellement sont les types FAU, BEA, MOR, MFI, FER, LTL, MTW et TON. **[21]**

❖ **Figure I.3.** Craquage de *n*-heptane-

Les similitudes d'affinité chimique, de taille ou de forme entre une molécule et la porosité des différentes zéolithes permettent à ces dernières d'être utilisées comme tamis moléculaires dans la séparation et l'adsorption sélectives de molécules. Leur grande capacité d'adsorption fait de ces solides d'excellents adsorbants sélectifs. L'incorporation d'aluminium dans les zéolithes (aluminosilicates) nécessite la présence de cations de compensation (Na^+, K^+, ...), ce qui confère au matériau des propriétés hydrophiles (forte capacité d'adsorption d'eau). En revanche, les zéolithes purement siliciques ne contiennent pas ces cations et présentent alors un caractère hydrophobe marqué. Les zéolithes aluminosiliciques sont engagées dans le domaine du séchage et de la purification de gaz (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages et élimination de H_2S des fumées d'usine et des gaz naturels, par exemple). Les plus employées sont Na-X (FAU), Na-A (LTA) et Ca-A (LTA). **[22]**

En ce qui concerne la séparation de gaz, l'industrie est très demandeuse de matériaux ayant un pouvoir de séparation. A titre d'exemple, la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air est réalisée à travers la zéolithe 5A (zéolithe de type LTA dont le sodium a été échangé contre du calcium, Ca-A). **[22]**

L'industrie du pétrole profite très largement des propriétés de séparation des zéolithes pour séparer les différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés les plus utilisés, le plus important est la séparation des n-paraffines des iso-paraffines d'un mélange de n- et isoparaffines sur la zéolithe 5A (Ca-A, LTA). **[23]**

Depuis quelques années, les zéolithes ont eu un intérêt particulier dans le domaine de l'échange ionique. La substitution des tripolyphosphates de sodium dans les détergents par des zéolithes synthétiques de type A, capables de fixer les Ca^{2+} et Mg^{2+}, constitue un pas gigantesque dans la protection de l'environnement **[24]**. La propriété d'échange est également exploitée, et d'une manière très significative, dans la décontamination nucléaire. Effet, lors de la catastrophe de Tchernobyl, plusieurs milliers de tonnes de tufs riches en zéolithes naturelles ont été déversés sur les lieux de l'accident pour le piégeage des ions radioactifs (^{137}Cs et ^{90}Sr). **[25]**

I.1.4. Représentation des zéolithes

Les zéolithes sont des solides microporeux caractérisés par la présence de canaux et/ou cavités (trou) qui communiquent avec l'extérieur.

I.1.4.1 Composition chimique

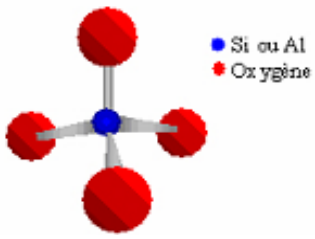
La composition des différentes zéolites est proche de celle des argiles. La formule chimique, très variable, des zéolithes naturelles respecte le squelette suivant :

M_{x1} [Al_{x1} Si_{x2} O_{x3}], x_4 H_2O, où x1 à x4 sont des entiers positifs ou nuls. M = Na, Li, K, Ca, etc.

I.1.4.2. Structure

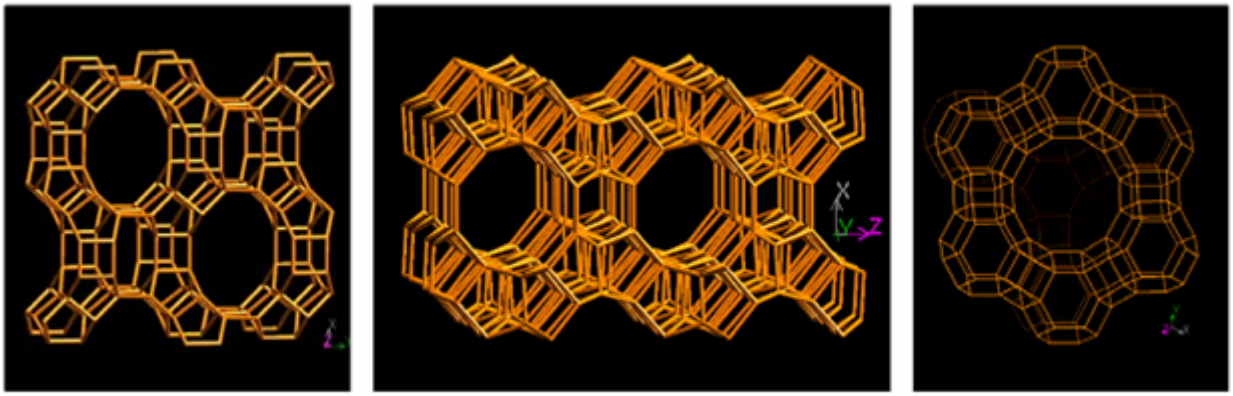
Dans tous les cas M représente un cation échangeable, soit métallique, alcalin ; alcalino-terreux ; métal de transition ou proton. Le cation M est notamment responsable des propriétés acido-basiques de Brønsted et de Lewis, et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe. Mais il sert aussi à compenser la charge négative résultant de la charpente.

Quant aux espèces AlO_2^- et SiO_2, elles sont les unités élémentaires qui par mise en commun de leurs atomes d'oxygène, forment les tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- (Figure I.4).



- Figure I.4. Tétraèdre TO_4 (soit T, Si ou Al)

C'est à partir de l'enchaînement tridimensionnel de ces tétraèdres qu'est construite la charpente aluminosilicate et que dépende la taille d'ouverture des pores ainsi que celles des canaux et des cavités de dimensions moléculaires des zéolithes. **[26]**.



- Figure I.5. Différents types de canaux de zéolithes -

Ces particularités structurales spécifiques, c'est-à-dire leur structure en cage à 1, 2 ou 3 dimensions (Figure I.5) ou en canaux, mais aussi le rapport silicium/aluminium (Si/Al) de la charpente et la présence de cations mobiles, sont responsables des propriétés physico-chimiques de ces composés.

I.1.5. Nomenclature et classification

I.1.5.1 Nomenclature

Les chercheurs qui ont synthétisé les zéolithes pour la première fois, désignent par les lettres (A, B, X et Y) les différentes zéolithes synthétisées. Ainsi, pour bien différencier entre les types d'une même zéolithe selon la dimension des pores, la société « Union Carbide division Linde » a fait précéder la lettre par des chiffres (3A, 4A, 13X et Y). Le chiffre correspond parfois à la fois à la dimension moyenne des ouvertures de pores comme le cas (3 A° pour la 3A) ou à la dimension de la cavité (13 A° pour la 13X)

La nomenclature la plus récente des zéolithes, est celle retenue par l'IZA (International Zeolite Association). Cette nomenclature désigne la topologie structurale unique par un code de trois lettres : **LTA** (Lind type A) ; **MOR** (Mordénite) ; **FAU** (Faujasite) ; **GME**

(Gmelinite) ; **BOG** (Boggsite). De ce fait, un seul type structural **LTA** désigne les zéolithes, 4A, ZK4, alpha, Na-A et de leurs isomorphe SAPO-42, GaPO-LTA, ZnPO4-LTA, etc.

I.1.5.2 Classification

Les zéolithes sont constituées d'une chaîne de tétraèdres (AlO_4) et (SiO_4).L'arrangement de ces tétraèdres s'opère selon trois modes distincts:

- Suivant des chaînes infinies donnant à la zéolithe une structure fibreuse: cas de la mordénite.
- Suivant des couches conduisant à des zéolithes lamellaires: cas de la chabasite.
- Suivant un réseau tridimensionnel où les cavités sont reliées entre elles par des canaux: cas des zéolithes X, Y, etc.

Le mode de liaison de ces unités de base que sont les tétraèdres AlO_4 et SiO_4, diffère d'une zéolithe à une autre. Ceci conduit MEILLER **[27]** et BRECK **[28]** à proposer une classification en sept groupes. Chaque groupe se singularise par une unité structurale caractéristique appelée SBU « Secondary Building Unit ». Par la suite, l'unité octogonale (S8R) fut ajoutée. D'autres symboles sont également utilisés : 4 ou S4R ("single four ring" pour cycle à quatre atomes T), 4-4 ou D4R ("double four ring" pour double cycle à quatre atomes T)**.**

I.1.6. Synthèse des zéolithes

I.1.6.1. Principe

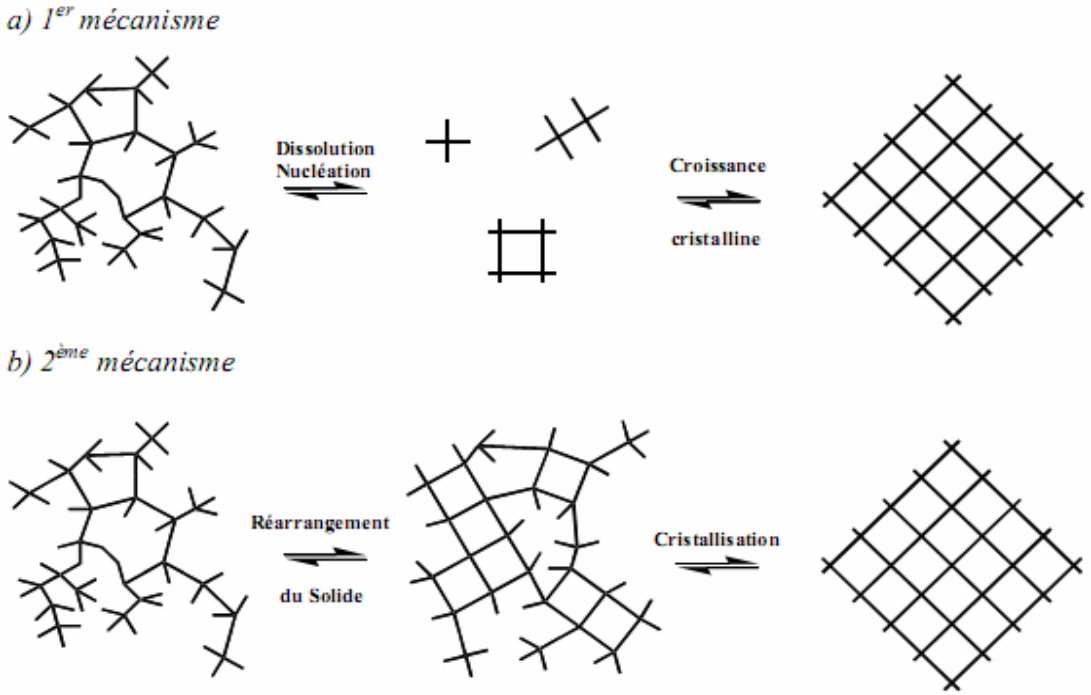
Les zéolithes sont généralement préparées par voie hydrothermale à partir d'un gel contenant les espèces silicium et aluminium, ainsi qu'un structurant. C'est suivant ce principe observé dans la nature que la première zéolithe artificielle, la zéolithe A de type structural **LTA**, a été synthétisée en laboratoire et brevetée par Milton en 1953 **[29]**. Depuis, la synthèse des zéolithes n'a cessé d'évoluer afin d'obtenir de nouvelles structures et de nouvelles propriétés de sélection de forme et/ou taille, et une plus importante échelle d'acidité. Ces évolutions ont été possibles notamment grâce à l'utilisation de nouveaux structurants comme les cations ammoniums quaternaires et éther-couronnes **[30-32]**, mais aussi grâce aux études menées sur le rôle des minéralisant (F- ou OH-) pendant la synthèse des zéolithes. **[33]**

I.1.6.2. Mécanismes de formation

Il existe dans la littérature deux mécanismes qui permettent d'expliquer la formation de zéolithes, composés ordonnés et cristallisés, à partir d'un hydrogel, qui est une phase amorphe. Ces mécanismes sont une suite de processus consécutifs, entrant en compétition les uns avec les autres, et ayant différentes énergies d'activation. Cependant, ces processus qui dépendent d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques, tel que le pH, la température, la nature et la concentration des différents réactifs étant complexes, leur interprétation et compréhension ne sont pas triviales et sont encore sujettes à de nombreuses controverses (Figure I.6)**. [34-36]**

Le premier de ces mécanismes consiste en une cristallisation depuis la phase liquide du gel. Cette cristallisation s'effectue en plusieurs étapes : tout d'abord la phase solide du gel est dissoute progressivement grâce à des agents minéralisant, comme les ions hydroxyde ou fluorure. Elle permet de réguler la concentration des réactifs au cours de la synthèse. Vient ensuite une étape dite de germination et de croissance, c'est-à-dire une étape où les premiers cristaux de zéolithe vont apparaître et grandir.

Dans le second mécanisme, la formation de la zéolithe peut être expliquée par le réarrangement de la phase solide amorphe du gel en un solide cristallisé.



- **Figure I.6.** Mécanismes de formation des zéolithes -

Dans les deux cas, la présence de structurant est nécessaire à la formation de la structure cristalline. Ces structurants sont essentiellement de trois types, soit des ions alcalins ou alcalino-terreux (Na^+, K^+, Ca^{++}…), des ammoniums quaternaires ($N(C_2H_5)_4^+$, $N(C_3H_7)_4^+$…) ou bien des molécules d'eau. **[37-39]**

Cependant, même s'il est raisonnable de penser que les réactifs présents dans le gel de synthèse s'organisent autour du structurant lors de la formation de la zéolithe **[40]**, il n'est pas possible de définir précisément quel effet peut avoir le structurant sur ces mêmes réactifs.

En effet, des travaux ont montré qu'il n'y a pas de relations établies entre la forme du structurant et la structure même de la zéolithe.

En résumé, un même structurant peut engendrer plusieurs structures différentes, et une même structure peut être obtenue par plusieurs structurants. De plus, la capacité de générer un grand nombre de structures zéolitiques diminue lorsque la taille du structurant augmente.

Dans ces conditions, on ne peut pas prévoir le type de structure que l'on va obtenir en faisant varier le structurant. **[41-42]**

I.1.7. L'échange ionique dans les zéolithes

Au milieu du 19ème siècle, on découvrit que les zéolithes ont une aptitude à subir des échanges cationiques notamment pour l'adoucissement de l'eau (fixation préférentielle de Ca^{+2} et Mg^{+2}). Dès lors, il y a eu un intérêt grandissant pour l'étude de l'échange cationique dans les zéolithes, notamment pour leur utilisation dans les détergents ou elles peuvent remplacer les tripolyphosphates de sodium (TTP) pour l'adoucissement des eaux dures. En outre, le bon marché des zéolithes fait en sorte qu'elles sont utilisées dans le stockage des produits radioactifs **[43]**, étant donnée leur résistance considérable aux radiations et aux contraintes thermique. L'échange cationique modifie sensiblement les propriétés des tamis moléculaires et accroît leur activité catalytique.

Les tonnages utilisés dans l'échange ionique sont nettement supérieurs à ceux des applications en adsorption et catalyse **[44]**.

La capacité d'échange d'ions des zéolithes est due à la présence dans la charpente minérale d'espèces divalentes ou trivalentes qui substituent partiellement les atomes de silicium. L'aluminium est l'hétéroélément le plus utilisé, sa présence induit une charge négative au sein de la charpente minérale ; cette dernière est neutralisée par des cations de compensation (cations alcalins, alcalino-terreux, cations ammonium (NH_4^+), cations ammonium quaternaires (R_4N^+)) occlus dans les canaux et les cavités de la structure zéolithique. Les cations ammonium ou ammonium quaternaires peuvent être facilement éliminés par calcination de l'échantillon et conduisent à la zéolithe protonée ; dans le cas des synthèses industrielles, les cations Na^+ sont généralement les cations de compensation. **[45]**

Il est admis que les réactions d'échange ionique entre une solution saline et une phase solide (zéolithe) échangeur d'ion se résume en cinq étape. **[46,47].**

- Le transfert continu des ions de la solution vers la surface du solide;
- La diffusion de ces ions au sein du solide;
- L'échange entre ces ions et ceux déjà présents dans le solide;
- La diffusion des ions du solide vers la surface;
- Le transfert des ions libérés de la surface du solide vers la solution.

Les processus déterminants de la cinétique d'échange se réduisent à deux étapes, si l'on considère que les étapes de transfert n'interviennent pas dans la détermination de la vitesse globale. **[48, 49, 50]**

D.W Breck suggère que l'échange ionique est fonction de la diffusion des ions à l'intérieur de la structure cristalline **[45]**;cependant, l'étape de diffusion, seule, est insuffisante pour expliquer toute la cinétique de la réaction d'échange **[51, 52,52]**. Ceci aurait été possible si les ions échangeables étaient situés dans un réseau régulier à canaux de grand diamètre. L'étude de la vitesse de réaction considère qu'un cation entrant prend la place d'un cation sortant Na^+.

Nous avons utilisé pour notre part, l'échange par deux cations lourds M^{2+} (Cd^{2+}, Pb^{2+}).

I.2. Les membranes

La technique de séparation membranaire est connue depuis un certain temps mais son développement reste récent. Depuis les années 70 on retrouve ces techniques principalement dans l'industrie laitière, des boissons, des jus de fruit ou du traitement des eaux. Ces procédés consomment relativement peu d'énergie et sont sélectifs.

Les technologies séparatives conventionnelles telles que distillation, cristallisation, filtration et extraction par solvant, se sont récemment enrichies d'un groupe de procédés qui, comme élément principal, utilisent des membranes. **[53]**

Ces procédés membranaires sont utilisés pour séparer et/ou concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou séparer des particules ou microorganismes en suspension dans un liquide. **[54]**

Disposés sur le trajet de mélanges chimiques, celles-ci sont capables d'en séparer les constituants en fonction de propriétés de transfert, et sont pour cette raison qualifiée de permsélectives.

Des caractéristiques communes rendent ces techniques séparatives (microfiltration, ultrafiltration, osmose inverse…etc.) particulièrement séduisantes : dans de nombreux cas, elles sont plus rapides, plus efficaces et plus économiques que les procédés conventionnels ; effectuées la plupart du temps à température ambiante, elles permettent de traiter des constituants thermosensibles ou thermodégradables sans altérer leurs qualités physicochimiques, biochimiques. Ces avantages sont particulièrement importants pour les industries relevant de la biotechnologie,ou dans le domaine médical. **[53]**

I.2.1. Définition de la membrane

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert (voir Figure I .7). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent êtres selon **[55,56]** :

- La dimension et la forme;
- La nature chimique;
- L'état physique;

- La charge électrique…etc.

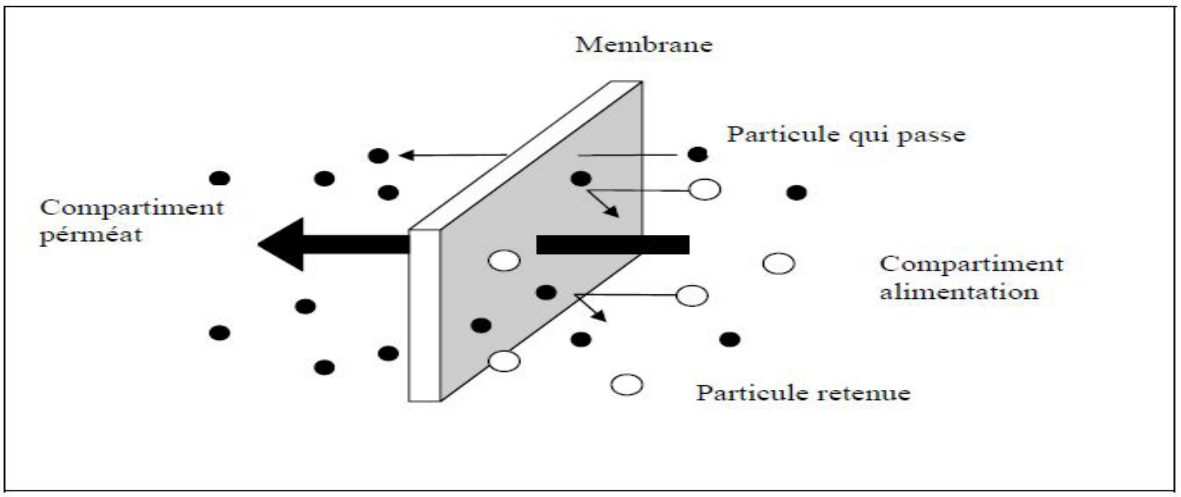


Figure I.7. Membrane sélective (adapté après Malleviale et all, 1996) **[57,58]**

Une membrane peut être décrite comme une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur qui, sous l'effet d'une force de transfert (le gradient de pression, de concentration, d'activité ou de potentiel électrique), va permettre ou interdire le passage de certaines espèces entre deux milieux qu'elle sépare. La séparation par membrane permet donc de purifier, concentrer ou fractionner une solution en contrôlant et en orientant les échanges de matière à travers une barrière sélective.

I.2.2. Classification des membranes

I.2.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation dans les membranes sont complexes et encore partiellement compris. Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique.

La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

- Membranes poreuses (MF, UF, NF), où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles important où les forces de surface peuvent aussi jouer un rôle important
- Membranes non poreuses (perméation de gaz, pervaporation, osmose inverse (OI)); ces

membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane;

- Membranes échangeuses des ions. Ces types de membranes considérées comme un type spécial de membranes non poreuses, consistant dans des gels denses ayant une charge positive (échangeuses des anions) ou négative (échangeuses des cations).

I.2.2.2. Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- Membranes à structure symétrique : ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope);
- Membranes à structure asymétrique : la structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes); on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :
  - Les membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase par exemple);
  - Les membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches.

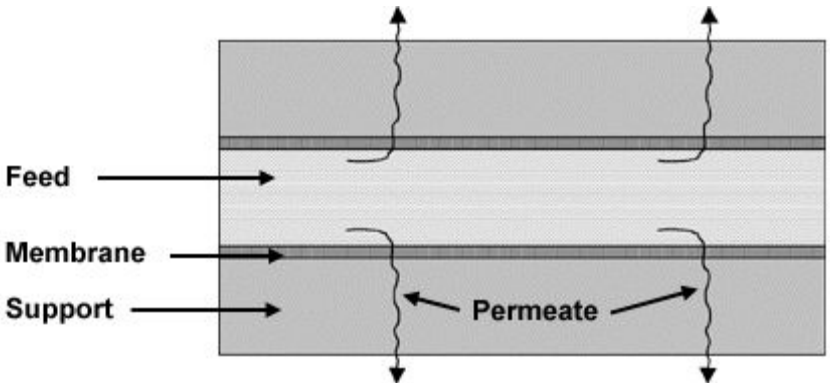


Figure I .8. Membrane composite tubulaire

I.2.2.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- Membranes planes;

- Membranes cylindriques : membranes tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que3mm); fibres creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm). **[59]**

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules.

I.2.2.4. Classification d'après la nature chimique

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques.Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple), la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites à partir de polymères ou de matériaux inorganiques.

Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques. **[60-63]**

I.2.3. Modules

I.2.3.1. Définition

Ensemble élémentaire d'une installation de séparation par membranes comprenant un ou plusieurs éléments filtrants (membranes) et les éléments nécessaires à leur insertion dans un procédé.

I.2.3.2 Types de modules

Il existe plusieurs types de modules qui correspondent aux différentes géométries de membranes (planes, tubulaires, fibres creuses)

Les quatre types de module disponibles de nos jours pour des applications (strielles sont les suivants **[60,65]**:

- Modules à plaques : assemblage de membranes planes et de cadres séparateurs plans ou de plaques, ainsi que de dispositifs d'amenée et d'évacuation des fluides et, éventuellement, d'électrodes;
- Modules spiralés : les feuilles de membranes planes et les divers séparateurs et drains intercalaires sont enroulés en spirale autour d'un tube collecteur du perméat ;
- Modules tubulaires : comportent une ou plusieurs membranes de forme tubulaire, en général rectilignes, ayant des diamètres internes entre 6 et 25 mm.

❖ Modules à fibres creuses : ces modules sont constitués de quelques milliers jusqu'à plusieurs millions de membranes tubulaires de très petit diamètre (< 2mm) appelées fibres creuses. La compacité de ces modules varie de 1000 à 10000 m2/m3.

I.2.4. Caractéristiques des membranes

I.2.4.1. Sélectivité d'une membrane

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle, c'est une caractéristique de surface de la membrane, qui détermine quel composé de la solution a traversé. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR :

$$TR = 1 - \frac{C_{SP}}{C_{SI}} \quad \text{.....(I.1)}$$

Ou C_{SP} : concentration du perméat

C_{SI} : concentration de la solution initiale

Il y a deux valeurs particulières du TR (valeurs exprimées en pourcentages) :

- TR =0 % signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane;
- TR=100 % signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane. **[65]**

I.2.4.2. Seuil de coupure

Une autre caractéristique très utilisée est le seuil de coupure (SC). Le SC d'une membrane est la masse molaire critique du plus petit composé modèle retenu à 90% par la membrane. Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le SC est mesuré en Da ou kDa (1 Dalton = 1 g/mole) est utilisé pour l'ultrafiltration et la nanofiltration. Il permet également d'estimer si les molécules visées vont être retenues ou non. **[66]**

I.2.4.3. Perméabilité d'une membrane

La perméabilité **(A)** d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_P) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m) :

…….**(I.2)**

Le flux de perméation (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_P) et la surface effective de la membrane (S) :

$$J_P = \frac{Q_P}{S} \quad \text{…….. (I.3)}$$

En remplaçant le flux de perméation *Jp* défini par l'équation (I.3), dans l'équation (I.2), on obtient :

$$A = \frac{Q_P}{S\Delta P_m} \quad \text{…….. (I.4)}$$

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite J_P en fonction de ΔP_m. **[66]**

I.2.5. Principes de mise en œuvre des membranes :

Dans cette section, nous allons décrire les deux grands types de mise en œuvre des membranes :

I.2.5.1. Écoulement frontal

En écoulement frontal, l'écoulement se fait dans une seule direction soit perpendiculairement à la surface de la membrane. Ce type de mise en œuvre est souvent utilisé pour des essais à l'échelle de laboratoire, dans des cellules de filtration, ayant un volume de moins de quelques litres (voir figure I.9). Le principal avantage de cette façon de tester les membranes est sa simplicité **[67]**. En effet, il n'est pas utile de recirculer la solution à filtrer, et donc il n'y a pas besoin de pompe de recirculation ce qui simplifie énormément le $A = \frac{J_P}{\Delta P_m}$ montage expérimental. **[68]**

En écoulement frontal, l'écoulement se fait dans une seule direction soit perpendiculairement à la surface de la membrane. Ce type de mise en œuvre est souvent

utilisé pour des essais à l'échelle de laboratoire, dans des cellules de filtration, ayant un volume de moins de quelques litres. **[67]**

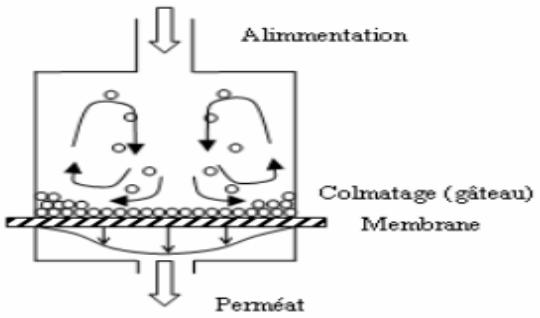


Figure II.9 . Cellule de filtration frontale

I.2.5.2. Écoulement tangentiel

Dans ce mode de mise en œuvre, il y a deux écoulements : un écoulement à travers la membrane qui est perpendiculaire à la surface de la membrane comme en écoulement frontal et un écoulement tangentiel à la surface de la membrane. **[67]**

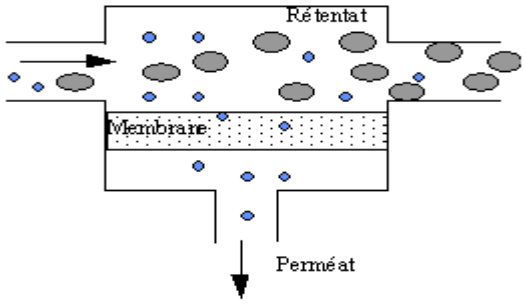


Figure I.10. Écoulement tangentiel.

I.2.6. Description de l'interface membrane – solution

La plupart des membranes, qu'elles soient organiques ou inorganiques acquièrent une charge de surface lorsqu'elles sont mises en contact avec un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse.L'origine de cette charge peut provenir du caractère acide ou basique des groupements de surface (membranes organiques possédant par exemple, des groupes aminés, carboxyliques ou sulfoniques) ou des propriétés amphotères des sites de surfaces.**[61]** L'adsorption d'espèces chargées (ions, polyelectrolytes, surfactant ioniques) à la surface du matériau membranaire peut également être responsable de la charge de la surface ou tout du moins y contribuer. La charge de surface d'une membrane dépend donc non seulement de la

nature chimique du matériau membranaire mais également de l'environnement physico-chimique dans lequel la membrane fonctionne. **[69]**

I.2.7. Phénomènes limitant le transfert de matière

I.2.7.1 Colmatage

Le colmatage des membranes est le problème le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire des eaux. Ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherche portant sur la modélisation du colmatage **[70]**, sur les indicateurs de colmatage **[71]** ou sur les mécanismes de colmatage. **[72]**

Les phénomènes responsables du colmatage d'une membrane peuvent se produire sur la surface externe de la membrane ou bien à l'intérieur des pores. On distingue en général les différents types de colmatage illustré sur la figure I.11 **[73, 74, 75]**

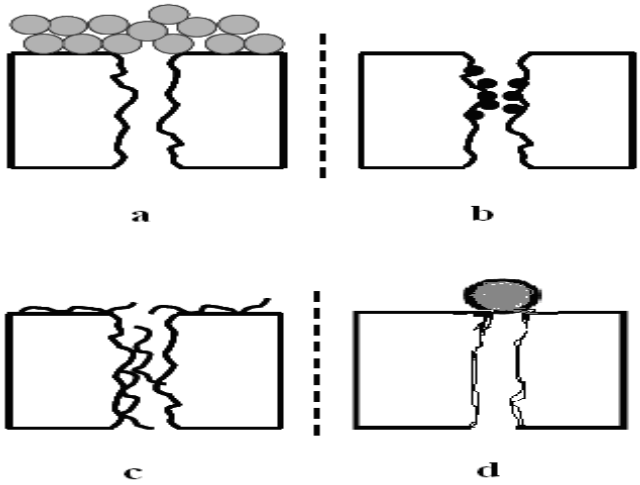


Figure I .11. Différentes formes de colmatage (a)- formation d'un gâteau, (b)- bouchage des pores, (c)- adsorption, (d)- blocage des pores.

I.2.7.2. Polarisation de concentration

La couche de polarisation de la concentration est formée de solutés (cations mono et divalents) et colloïdes accumulés dans la couche limite de concentration située entre la surface de la membrane et la masse du fluide à filtrer (coeur de l'écoulement). Cette couche est l'effet d'un état d'équilibre qui se forme entre l'écoulement par convection vers la membrane et le rétro-transport dû aux différents processus .

I.2.8. Présentation des procédés de séparation membranaire

Tableau I.1: Caractéristiques des procédés de séparation membranaire. **[54, 64]**

Procédés	Origine de la sélectivité	Force	Diamètre des pores	Débit spécifiqu	Procédés concurrent
Microfiltration MF	Différence de taille entre les particules ou molécules à séparer	pression 0,1 à 3	0,1 à 10 µm	100 à1500 l/h/m^2	Filtration Centrifugation
Ultrafiltration UF	Différence de taille et de charge entre les particules ou molécules à séparer	pression 3 à 10 bars	0,01 à 0,1 µm	40 à 200 l/h/m^2	Evaporation Distillation Echange d'ions
Nanofiltration NF	Différence de taille et de charge entre les particules ou molécules à séparer	pression 10 à 50	~ 1 nm	50 à 100 l/h/m^2	Evaporation OI Echange d'ions
Osmose inverse OI	Différence de solubilité et de diffusion dans la membrane des molécules à séparer	pression 30 à 100 bars	membrane dense < 0,5 nm	10 à 60 l/h/m^2	Evaporation Distillation Echange d'ions

I.2.9. Préparation des membranes

Les membranes polymériques microporeuses sont préparées par diverses techniques : agglomération, étirage et inversion de phase.

I.2.9.1. Agglomération

L'agglomération est une technique simple : une poudre des particules polymères est presse dans un film ou un plat et agglomérée juste au-dessous du point de fusion. Le procédé rapporte à une structure microporeuse ayant la porosité dans la gamme de 10-40% et une distribution de grandeurs de pore plutôt irrégulière.

I.2.9.2. Étirage

Ces membranes sont préparées par étirement d'un film homogène de polymère fait à partir d'un matériau partiellement cristallin, on obtient une structure avec des lamelles dans un sens et des filaments fins dans le sens perpendiculaire. Les pores n'ont plus une forme ronde mais une forme allongée. Ce procédé de synthèse donne une structure poreuse relativement uniforme ayant une porosité environ de 90%.

I.2.9.3. Technique d'inversion de phase induite par un solvant

Les membranes polymère sont généralement produites par un procédé d'inversion de phase. Des polymères qui sont solubles à une certaine température dans un solvant ou un mélange approprié de solvant ; l'entrée d'un solvant dans une solution de polymère provoque la formation de deux phases différentes, une phase riche en polymère, constituant la matrice continue du matériau (la structure polymère) et une phase discontinue pauvre en polymère à l'origine des pores de la membrane. **[76]**

CHAPITRE II :

II.1. Synthèse de la zéolithe Na-X

II.1.1. Rappel bibliographique sur la zéolithe X (FAU)

II.1.1.1. Composition chimique

La formule générale de la zéolithe X est :

$$|(Na)_n\,(H2O)_{240}|\,[AlnSi_{192-n}\,O_{384}] \quad \text{avec} \quad 78 < n < 96.$$

La zéolithe X (FAU) cristallise dans le système cubique (groupe d'espace Fd3m) avec paramètre de maille : a = 24,74 Å. **[77]**

Sa structure très ouverte (13,3 éléments T / 1000 $Å^3$) (Figure II.1. (a)) possède, à part sa symétrie cubique, un système tridimensionnel de canaux parallèles aux directions <111> avec des ouvertures constituées de cycles à douze tétraèdres de 7,4 x 7,4 Å (Figure II.1.(b))

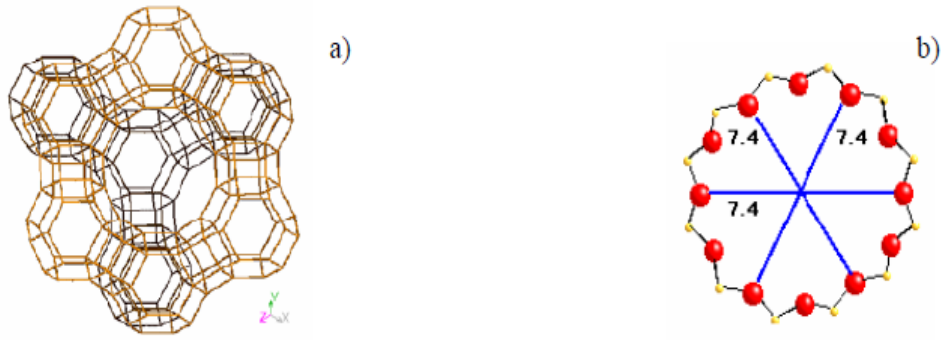
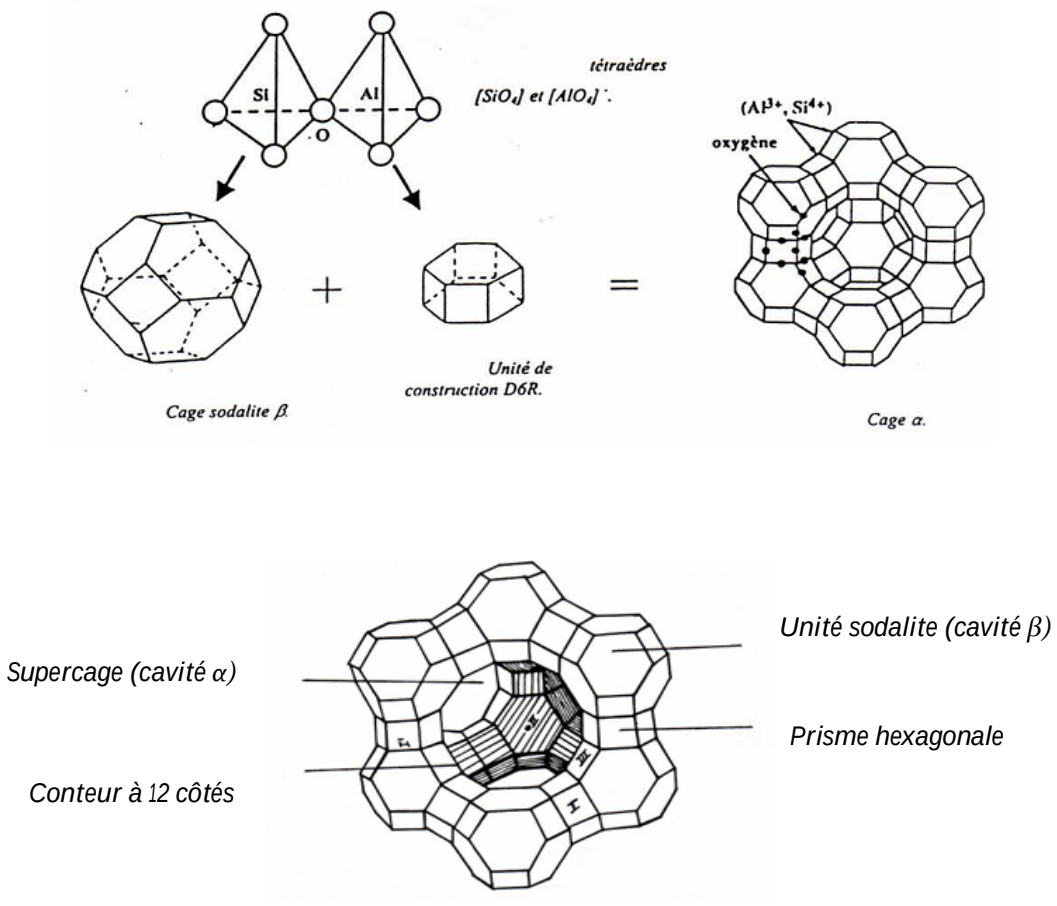


Figure II.1. (a) Structure de la zéolithe de type FAU (vue selon <111>) et (b) ouvertures des pores selon les axes <111> (12T) –

II.1.1.2. Structure de la charpente

La charpente est constituée d'un enchaînement tétraédrique d'octaèdres tronqués comportant huit faces hexagonales et six faces carrées, dont les sommets sont occupés par les ions Al^{3+} et Si^{4+}. Ces octaèdres tronqués sont caractéristiques de la sodalite d'où le terme unité sodalité.

Ces unités, renfermant chacune 24 tétraèdres TO_4, sont reliées entre elles par des doubles anneaux hexagonaux. Chaque motif délimite une cavité interne appelée cageβ. Leur arrangement délimite à son tour, un autre type de cavités appelées super cages ou cages α qui sont de grandes cavités polyédriques à 26 faces reliées les unes aux autres par un contour gauche à 12 côtés (Figure II.2). Les motifs sodalites sont connectés aux super cages par l'intermédiaire d'anneaux hexagonaux.



- Figure II.2 Structure de la charpente de la faujasite –

Les dimensions des divers polyèdres et des ouvertures permettant d'y accéder sont les suivantes :

- Unité sodalite: 5 à 6 A°
- Polyèdre à 26 faces: 13 A°
- Anneau hexagonal: 2,5 à 2,6 A°
- Contour à 12 côtés: 8 à 10 A°

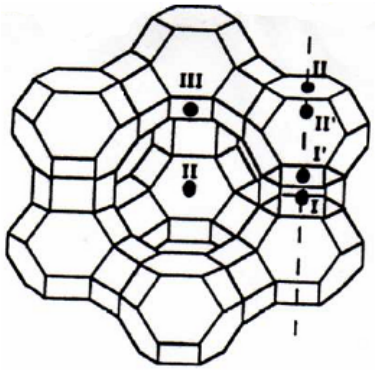
II.1.1.3. Echange cationique dans la Na-X

Position des sites cationiques

Nous distinguons par maille de zéolithe les sites suivants **[78]** (Figure II.3):

- 16 sites I, au centre du double anneau à 6 tétraèdres (prisme hexagonal) et 32 sites I', déduits des précédents par déplacement le long de l'axe de l'anneau ;
- 32 sites II, II' et II*, sur l'axe de l'anneau à 6 oxygènes du motif sodalite non engagé dans le double anneau. Le site II' est à l'intérieur du motif sodalite, le site II légèrement à l'extérieur et le site II* très déplacé vers l'extérieur ;
- 48 sites III, au contact des faces carrées du motif sodalite ;
- 16 sites IV, au cœur des super cages.

Le nombre de sites est toujours supérieur au nombre de cations de compensations.



- Figure II.3. Position des sites cationique dans la faujasite -

❖ **Cas des cations monovalents**

En étudiant une zéolithe X contenant 86 cations Na^+ par maille, SHERRY **[79]** a montré que la sélectivité varie en fonction du taux d'échange des cations alcalins.

En effet, l'affinité est pratiquement inversée quand on passe d'un taux de 40% d'échange à des taux élevé. **[80, 81]**

❖ **Cas des cations divalents**

L'échange de sodium de la zéolithe Na-X par le calcium a été très étudié. D'après SHERRY **[82]**, il a lieu en deux étapes : une étape rapide où environ 82 à 85% des ions Na^+ sont échangés et une étape lente où l'échange est totale (4 jours). Cette dernière correspond au remplacement des ions Na^+ dans les cagesβ. Parallèlement, des travaux menés par MAES et CREMERS **[83]** montrent que la sélectivité est liée à l'efficacité des cations de métaux de transition à neutraliser la charge de la charpente.

II.1.2. Protocole général de synthèse

Dans tous les cas, les synthèses ont été effectuées selon le protocole suivant :

Il faut préparer deux solutions: l'une de silicate de sodium et l'autre d'aluminate de sodium.

- La première étape consiste en la préparation et le mûrissement du gel ; après dissolution de la soude dans l'eau bidistillée et addition de l'aluminate de sodium, un gel se forme dès que la solution silice est versée. Le système est maintenu sous agitation forte pendant deux heures, à température ambiante, afin d'homogénéiser le gel, période nécessaire à l'obtention ultérieure de solide présentant un bon état de cristallisation.

- La seconde étape correspond à la cristallisation de l'hydrogel ; au terme de la période de mûrissement, le gel est transféré dans une chemise de polytétrafluoroéthylène (Téflon ou PTFE). Avant toute nouvelle utilisation, les chemise en Téflon sont immergées quelques heures dans une solution d'acide fluorhydrique à 40%, afin d'éliminer toute traces de composés minéraux résiduels incrustés dans les parois du récipient .la chemise qui sert de réacteur autoclave est placée dans une étuve à 90°C. La cristallisation du gel est alors réalisée en mode statique (sans utilisation de réacteurs hauts pressions).

Après 48 heures de chauffage, l'autoclave est refroidi naturellement par inertie thermique, sous atmosphère du laboratoire. Le mélange obtenu qui se présente sous forme d'une phase solide et d'une phase liquide du surnageant est filtré, à l'aide d'un filtre en verre afin de récupérer la phase solide .Cette dernière est rincée à l'eau bidistillée jusqu'à pH = 9.enfin la zéolithe est séchée environ deux heures dans une étuve à une température de 100°C. **[84,85, 86]**

Tableau.II.1 : Composition molaire de gel utilisé pour la synthèse de la zéolithe

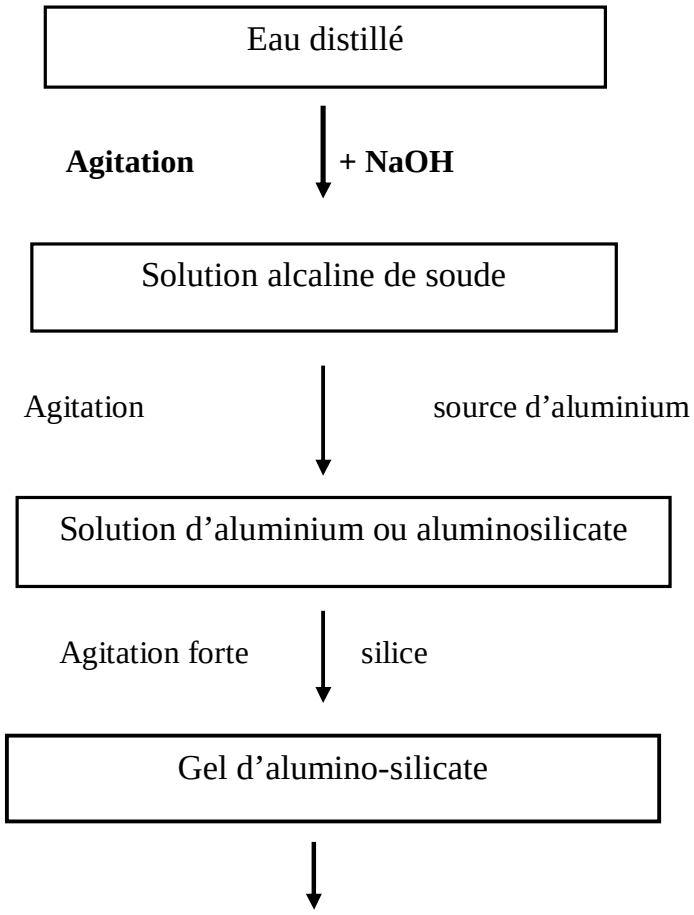
Zéolithe (Type structural)	Composition molaire de gel
Zéolithe X (FAU)	3.6 Na_2O Al_2O_3 3 SiO_2 150 H_2O

La synthèse des zéolithes est influencée par de nombreux facteurs dont les plus importants sont :

- la température ;
- l'agitation ;
- la durée de synthèse ;
- la nature des réactifs et la composition du mélange ;
- le pH (le rôle du minéralisateur) ;
- le type de structurant utilisé ;

- le mûrissement ;
- l'ajout de germes.

Ce procédé est schématisé sur la figure :



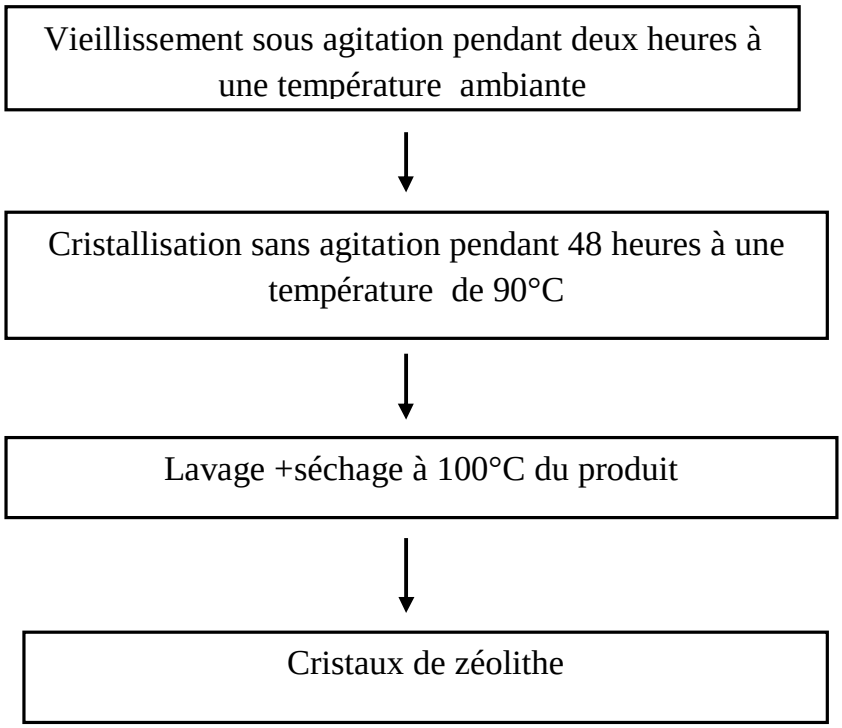


Figure II. 4. Procédé de synthèse de zéolithe X

II.1.3. Techniques de caractérisation des zéolithes

II.1.3.1. Diffraction des rayons X

Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode θ / 2θ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support. **[87]**

Pour la détermination du taux de cristallinité des zéolites synthétisées nous avons utilisé la méthode utilisée par Howeil (1963) qui donne le pourcentage de cristallinité selon **[84]** :

$$\%\ \text{de cristallinité} = \frac{\sum_{i=1}^{n} I_{rel}\left(M(x)X\right)}{\sum_{i=1}^{n} I_{ref}\left(NaX\right)}$$

où I_{rel} représente les intensités mesurées des pics de l'échantillon et I_{ref} celle des pics de la référence,n le nombre de pics.,M(x)X) zéolithe synthétisée et NaX zéolithe de référence

La zéolithe Na-X étudiée dans ce travail a un pourcentage de cristallinité de 92 %.

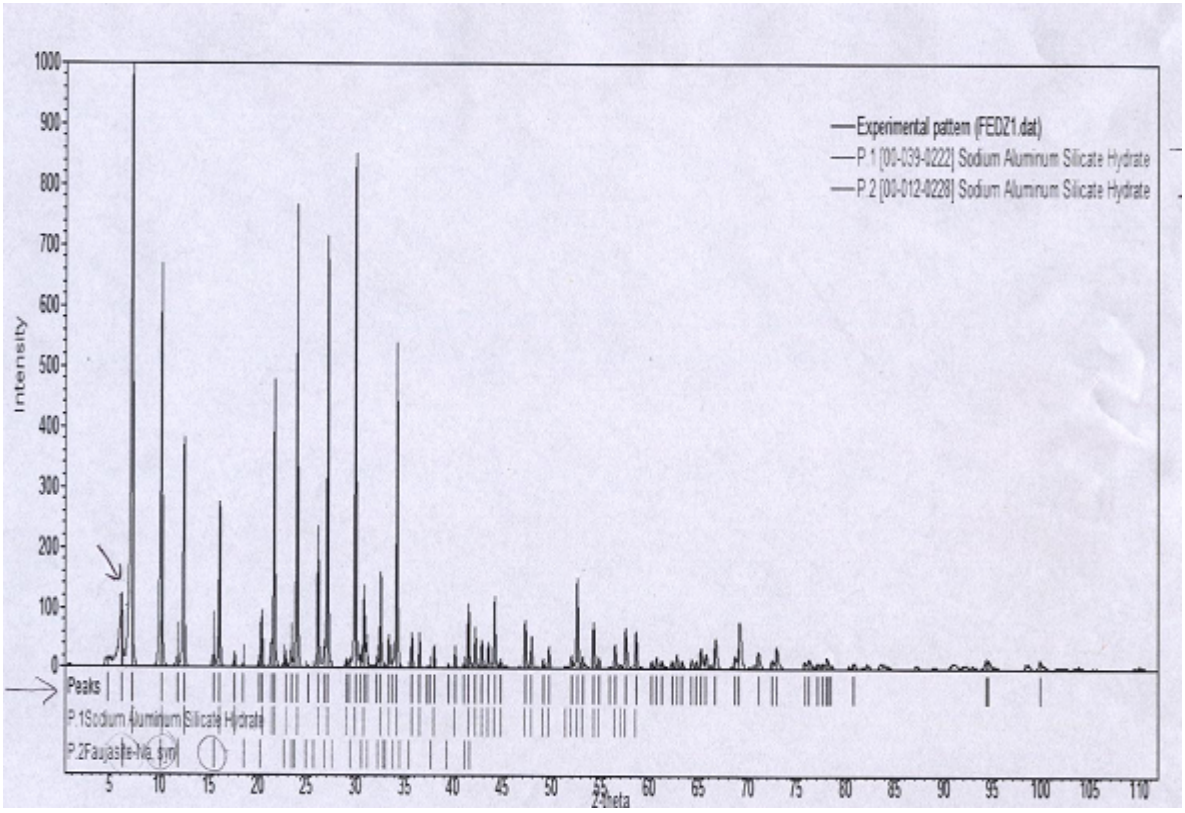


Figure II.5 Diffractogramme de rayons x sur poudre des cristaux de zéolithe X-

II.1.3.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge

Cette technique donne des informations importantes sur les structures zéolitiques .la spectroscopie infra-rouge dans le domaine des vibrations fondamentales des tétraèdres TO_4 (T = Si ou Al) entre 200 cm^{-1} et 1300 cm^{-1}, nous renseigne sur les caractéristiques structurales ainsi sur le rapport Si /Al des solides au même titre que la DRX, elle permet d'identifier les phases cristallines et de suivre l'avancement de la cristallisation. Elle offre de plus l'avantage de pouvoir étudier les solides, du fait qu'elle met en valeur les vibrations des liaisons indépendamment de leur distribution à longue distance. Elle permet aussi de détecter la présence ou non des unités secondaires et polyhydrales de construction dans la charpente.

Le spectre caractéristique de la spectroscopie infra-rouge de la zéolithe X utilisé dans le présent travail est présenté sur la figure (II.6). **[84]**

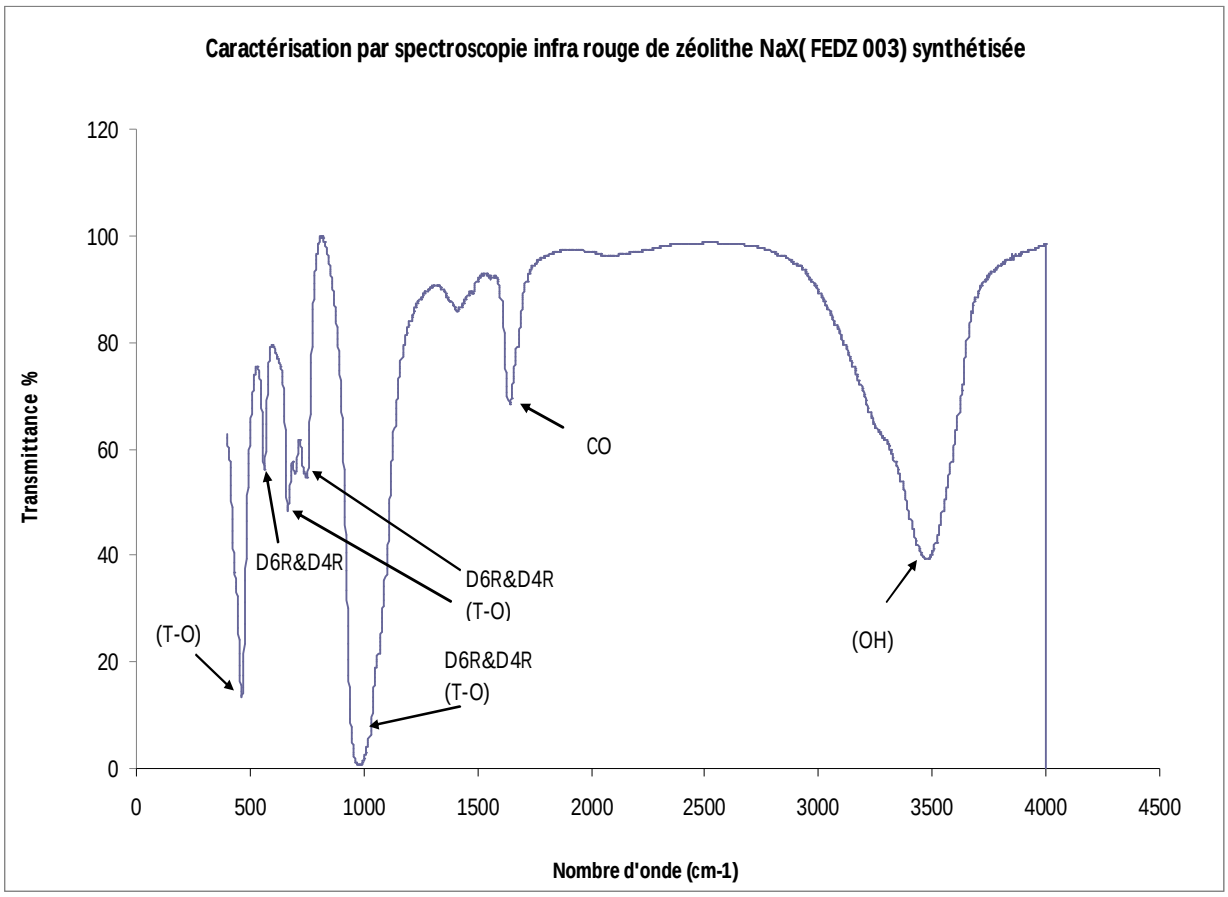


Figure II.6. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge de la zéolithe Na-X

La caractérisation par spectroscopie infra-rouge Figure II.6 révèle la présence de bandes intenses à 470, 567, 669, 754,706 et 997 cm^{-1}caractéristique de la zéolithe Na-X.

Celles –ci correspondent respectivement aux vibrations dues à la présence des doubles cycles (D6R), à celle attribuées aux élongations symétriques (T-O) et asymétriques (TO-O) internes au tétraèdre et aux élongation symétriques et asymétriques des liaisons externes au tétraèdre, les bandes a 1650 cm^{-1} et 3510 cm^{-1}sont attribuées aux groupes fonctionnel (C=O) du dioxyde de carbone de l'air et O-H de l'eau présent dans la zéolithe.

II.2. Synthèse des membranes

II.2.1. Technique de synthèse

La technique d'inversion de phase induite par solvant a été utilisée pour la synthèse des membranes polymères, cette dernière étant la plus adéquate pour les polymères disponibles avec un cout raisonnable.

D'un point de vue pratique, l'inversion de phase induite par solvant est employée pour préparer des membranes asymétriques poreuses. Ce processus est articulé sur les étapes suivantes :

1. Dissolution d'un polymère dans un solvant pouvant comporter plusieurs composés, pour former une solution visqueuse contenant 10-30 % du polymère.
2. Coulée la solution de polymère en un film plan sur support pour obtenir un film de 100-500µm d'épaisseur.
3. Le lavage du film membranaire en utilisant l'eau distillé froide, ou l'évaporation du solvant pour augmenter la concentration en polymère.

Pendant la troisième étape, la miscibilité des polymères homogènes de la solution dans deux phases : une phase pleine riche de polymère, qui forme la structure de la membrane, et une phase liquide, qui a comme conséquence la formation des pores de la membrane. **[88]**

Les solvants sont des substances qui ont le pouvoir de dissoudre des matières. Ils servent en premier lieu à rendre possible l'action d'étendre des matières sur une surface. En outre, ils jouent un rôle non négligeable au cours du séchage (capacité d'évaporation).

La dissolution d'un polymère dans un solvant est gouvernée essentiellement par trois paramètres :

- La température ;
- La nature chimique du polymère ;
- La qualité du solvant.

Le solvant est utilisé pour rendre le système temporairement plus fluide. Le choix initial du solvant détermine souvent la famille d'additifs organiques utilisés, en fonction de leur compatibilité avec un milieu aqueux ou non aqueux. **[76]**

L'eau est le solvant le plus utilisé pour des questions de coût, de sécurité et de disponibilité.

II.2.2. Matériaux de synthèse

- Amidon de maïs : polymère naturel végétal (amidon alimentaire disponible sur le marché national communément appelé : Maïzena).
- Bentonite traitée : (tableau II.2 et tableau II.3).
- Bentonite non traitée : (tableau II.2 et tableau II.3).
- La bentonite utilisée pour la synthèse des membranes est la bentonite sodique de Mostaganem provenant du gisement de M'zila,
- Charbon actif

Tableau II.2: Caractéristiques minéralogiques de la bentonite (ENOF).

Montmorillonite	Hydromica	Beidellite	Glaucomie	Accessoires	Densité	pH
50 - 55 %	10 - 15 %	10 %	5 - 10 %	10 - 20 %	0,80 - 1	8 - 9

- Aspect : poudre.
- Granulométrie : 75µm.
- Couleur : grise, beige clair.

D'après le tableau (II.2), on observe que la montmorillonite est la composante principale de la bentonite avec un pH est basique.

Chimiquement, les bentonites sont des silicates hydratés d'alumine ou de magnésie contenant des proportions variables de cations alcalins ou alcalino-terreux.

La formule chimique de la bentonite brute : $(Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O)_n$

Tableau II.3 : Caractéristiques chimiques de la bentonite (ENOF).

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O
55 - 67%	15 -20,7%	0,6 -2,27%	1,06 - 7%	0,21 -2,91%	1,40 - 2,22%	0,6 -0,97%

D'après le tableau (II.3), on observe que la silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de la bentonite. La teneur en oxyde de fer (Fe_2O_3) et en oxyde de calcium (CaO) est relativement faible. Par ailleurs les autres constituants sont présents à l'état de traces. **[88]**

II.2.3 Caractérisation du support

Le support utilisé est un disque de 7 cm de diamètre en papier filtre, il est de type MACHEREY-NAGEL (Filtrierpapiere fur qualitative Analysen).

II.2.4. Préparation des membranes polymériques

- En premiers temps la solution de d'amidon doit être préparée. A des volumes et concentrions fixes de la solution d'amidon, déférentes quantités de bentonite traitée et non traitée et de charbon actif sont additionnées, le mélange est porté sous l'agitation magnétique pour une durée de deux heures pour assurer une meilleure mixtion. **[88]**

- Le support est déposé sur une plaque en verre commerciale, plane, lisse et sous forme du disque. Des volumes de 1 jusqu'au 0,8 ml du mélange qu'on étale sur ce support en papier filtre de forme circulaire à l'aide d'un rouleau après l'avoir rigoureusement lavé avec l'eau distillée.

Les membranes préparées sont portées à l'étuve à une température modérée (70 à 90 °C).

Les membranes synthétisées mises dans le papier aluminium, sont stérilisées dans étuve pendant 20 min à une température de 70 °C.

- Le dépôt de couche mince du mélange final est une étape délicate et importante. Elle doit permettre d'obtenir une membrane ayant une bonne qualité de surface, sans défaut et sans fissure.

La membrane plane a été obtenue par dépôt de la bentonite (traitée et non traitée) et de l'amidon avec ajout de charbon actif pour différentes concentrations sur un support poreux, la membrane synthétisée est représentée dans la figure (II.7).

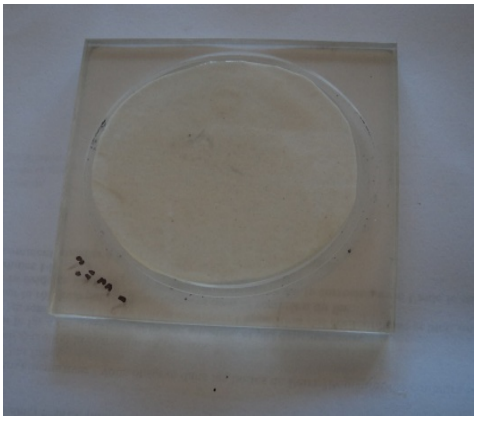


Figure II.7. Membrane polymérique synthétisée.

Tableau II.4 : Composition et codification des membranes synthétisées

C_{Amidon} (g/l)	$C_{bentoiite}$ (g/l)		$C_{charbon\ actif(g/l)}$	Temps de séchage (min)	Température de séchage (°C)
	Bentonite traitée	Bentonite non traitée			
25	-	1	0.5	20	80
25	1	-	0.5	20	80
25	1.5	-	0.25	20	80
25	1.75	-	0.75	20	80

La synthèse des membranes polymériques est influencée par plusieurs facteurs :

- La composition chimique du mélange.
- Le type de solvant.
- Le volume d'étalement (volume du mélange préparé).
- La température de séchage.
- Le temps de séchage.

Ces membranes synthétisées sont des membranes polymériques, que l'on veut utiliser pour la filtration des métaux lourds.

CHAPITRE III :

Un grand nombre de rejets, particulièrement liquides, véhiculent des métaux lourds à des quantités variables, Ceci constitue un grand souci pour les autorités publiques par les conséquences pouvant avoir lieu sur les espèces vivantes et leur environnement, Les métaux lourds sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement, A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants, à concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. **[89,90]**

La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines, Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables. **[91]**

Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques, Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent. **[92]**

Par conséquent d'importants investissements ont été consentis dans le but de développer différentes méthodes d'élimination et de récupération de ces espèces métalliques présentes dans les effluents et qui peuvent être émises par différentes sources. **[93]**

III.1. Généralités sur les métaux lourds

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds, On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépassent 5 g/cm^3. Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents…). En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés naturels présents à très faible concentration. **[94,95]**

Tableau III.1 : Quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine **[96]** :

Particules	toxicité
plomb	Troubles de système nerveux, affection du foie et des riens
cadmium	Affections respiratoire, troubles rénaux
mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielle de coordination)
nickel	Maladie respiratoire, asthme, malformations congénitales, cancers
chrome	Cancers, troubles dermatologues anémie

III.2. Origines des métaux lourds dans l'environnement

III.2.1. Les sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des Continents et les incendies de forêts..

III.2.2. Les sources anthropiques

Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- Activités pétrochimiques ;
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment) ;
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations) ;
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents) ;
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles
- Incinération de déchets. **[97, 98,99]**

Tableau II.2 : Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des ML **[100]**

Elément	Flux lié à l'homme/flux naturel (%)
cadmium	1,897
mercure	27,500
chrome	1,610
arsenic	2,786
plomb	34,583

Tableau III.3 : Valeurs relatives aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine **[101]**

Element	Limites de quantité	Unite
Cadmium	5,0	µg/L
plomb	10,0	µg/L
Cuivre	2,0	µg/L
Chrome	50	µg/L
Nickel	20	µg/L

III.3. Caractéristiques physico-chimiques du cadmium et plomb

III.3.1. Cadmium

Le cadmium est un métal bleuté, mou et malléable de couleur argentée avec des teintes de bleu, lustré, Il ternit au contact de l'air et réagit avec les acides et les bases, Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes qui sont toxiques et dangereuses pour la santé. Le cadmium appartient au groupe II (qui comprend également le zinc et le mercure) dans la série de transition du tableau périodique des éléments. **[102]**

III.3.2. Plomb

Le plomb est connu depuis la haute antiquité, Il vient du latin plumbum signifiant liquide argenté, C'est est un métal bleuté brillant, très mou, très malléable et ductile.
Il ternit au contact de l'air humide, ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau et il est attaqué par l'acide nitrique, Ses composés sont toxiques par inhalation ou ingestion, Les effets sont cumulatifs, On le trouve principalement dans des minerais comme la galène et le sulfure de plomb (PbS). **[102]**

Tableau III.4 : Caractéristiques physico-chimiques du cadmium et plomb

	cadmium	plomb
Masse atomique	112	270
Masse volumique	8,6 g/ cm^3	11,35g/cm^3
Température de fusion	320°C	327°C
Température d'ébullition	765°C	1740 °C
Symbole chimique	Cd	Pb
Minéral d'origine	Scorie du zinc	Galène

III.4. Méthode de de détection et quantification des métaux lourds

Les métaux lourds peuvent porter un risque à la santé humaine et à l'environnement, Il est donc important de contrôler leur présence, Les méthodes de détection et de quantification des minéraux et métaux lourds les plus utilisées sont :

- la Spectroscopie d 'Absorption Atomique (Atomic Absorption Spectroscopy / AAS)
- la Torche à Plasma (Inductively Coupled Plasma / ICP).

La méthode utilisé dans notre travail est la Spectroscopie d 'Absorption Atomique

III.4.1. Spectrométrie d`absorption atomique

Cette technique est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'ondes. L'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'onde. La Spectrométrie d`absorption atomique est une méthode basée sur un élément unique, utilisée pour reconstituer l'analyse des métaux d'échantillons biologiques, métallurgiques, pharmaceutiques et atmosphériques par exemple. La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux, dans lequel les atomes individuels comme l'Ag, l'Al, l'Au, le Fe et le Mg sont nettement séparés les uns des autres.

La source de mesures pour l'absorption atomique la plus courante est la lampe à cathode creuse. Elle consiste en une lampe de tungstène et une cathode cylindrique sise dans un tube en verre contenant un gaz inerte, comme l'argon. La cathode est composée de l'élément à analyser. Il faut de la chaleur pour faire passer l'échantillon à l'état gazeux. La chaleur est générée par une flamme ou un four de graphite.

III.5. Techniques d'élimination des métaux lourds

Pour éliminer les composés inorganiques comme les métaux lourds dissous dans les eaux on recourt à des déférents procédés citons :.

- Précipitation chimique
- Filtration
- Adsorption
- Extraction liquide-liquide
- Procédés biologiques

Dans le présent travail on a étudié l'élimination du cadmium et plomb par l'échange cationique avec la zéolithe Na-X et par la filtration sur des membranes polymérique

III.6. Etude de la rétention du cadmium et plomb par la zéolithe Na-X

L'échange ionique est semblable à l'adsorption, puisque le transfert de masse à partir d'un fluide à une phase solide est commun dans les deux processus, c'est-à-dire , ils sont fondamentalement des procédés de diffusion, L'échange ionique est également un processus de sorption, mais les ions sont les espèces absorbées contrairement à l'adsorption, où électriquement des espèces neutres sont absorbées (noble et Terry, 2004 ; Perry et Green, 1999), Il est courant que l'échange ionique et l'adsorption puissent être groupés ensemble comme sorption pour un traitement unifié dans des applications pratiques de traitement des eaux usées.

III.6.1. Produits et appareillages utilisés

- **Produits**

Les produits utilisés dans ce travail sont :

- Nitrate de cadmium tétrahydraté de Merck Cd(NO3)4H2O
- Nitrate de plomb de Merck $Pb(NO_3)_2$
- Eau bidistillée
- Zéolite NaX: $Na_{85}\left[\left(SiO_2\right)_{107}\left(AlO_2\right)_{85}\right]255\,H_2O$
- L'acide nitrique HNO3
- La soude NaOH

- **Appareillage**

- L'appareil d'absorption atomique utilisé est PEKIN ELMER Analyst 100
- Balance électrique type Mettler AE 163
- pH mètre Jenco model 6909
- Centrifugeuse universal MODEL 119F-9GCA/PRECISION scientifique
- L'agitateur utilisé est CORNINA HOT Plate Stirrer PC-351

III.6.2. Etude des paramètres influençant le taux d'échange

III.6.2.1. Effet du temps de contact

L'échange cationique du cadmium et plomb avec zéolithe en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact nécessaire pour établir un équilibre d'échange. Les essais d'échange ont été réalisés en système discontinu. Cette étude a été mené dans le but de déterminer le taux de fixation du cadmium et du plomb sur zéolithe Na-X depuis leur mise en contact jusqu'à 120 min d'agitation.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'échange des volumes de 100mL prélevés de la solution du cadmium et du plomb de concentrations choisies (C=50 mg/l pour chaque métal pris séparément). Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.5g de zéolithe Na-X. Les solutions ont été analysées au bout de 15, 30,60, 90 et 120 min. La centrifugation en vue de la séparation de la zéolithe de la phase liquide a été effectuée à 3000 tr/min pendant 20 minutes. Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont analysées par absorption atomique.Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.5 et représentés graphiquement sur la figure III.1

Le taux d'élimination est calculé suivant l'équation (1) :

$$R\,(\%) = \left(1 - \frac{Ce}{C_0}\,\frac{\left(M^{2+}\right)}{\left(M^{2+}\right)}\right) \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots..(1)$$

Où Co est la concentration initiale en métal en (mg/l),

Ce : concentration résiduelle (mg/l),

M^{2+} : (Cd et Pb) dans le mélange

Tableau III.5 : Résultat de l'effet de temps de contact sur l'élimination du Cd^{2+} et Pb^{2+}

Temps de contact	**Taux d'éliminations R (%) de Cd^{2+}**	**Taux d'éliminations R (%) de Pb^{2+}**
15	52,8	25,22
30	64,45	37,19
60	73,92	50,11
90	83,02	64,9
120	83,08	65,01

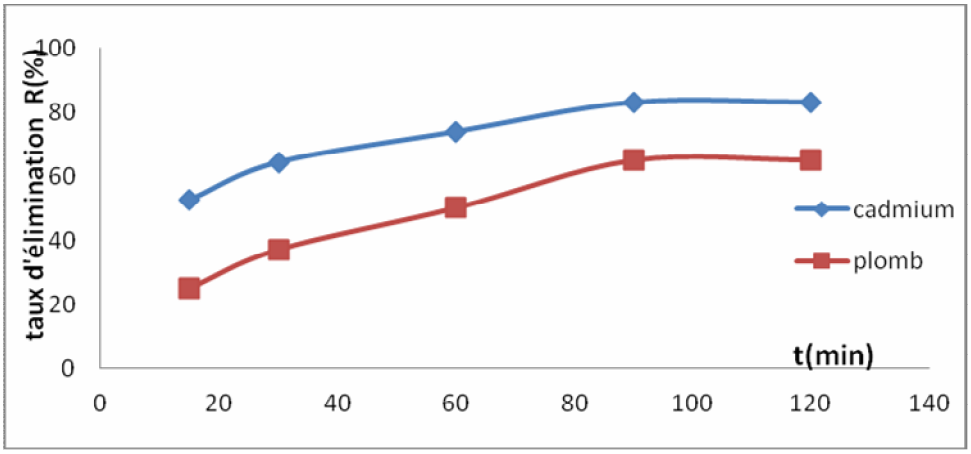


Figure III.1.Effet du temps de contact sur l'élimination cadmium et du plomb par zéolithe

Le taux d'échange des deux cations lourds avec la zéolithe est plus rapide durant les première 90 minutes, puis devient plus lent et tend vers une valeur limite après approximativement deux heures d'échange, caractéristique de l'état d'équilibre entre la zéolithe et les cations présents dans la solution aqueuse.

III.6.2.2. Effet de la concentration initiale

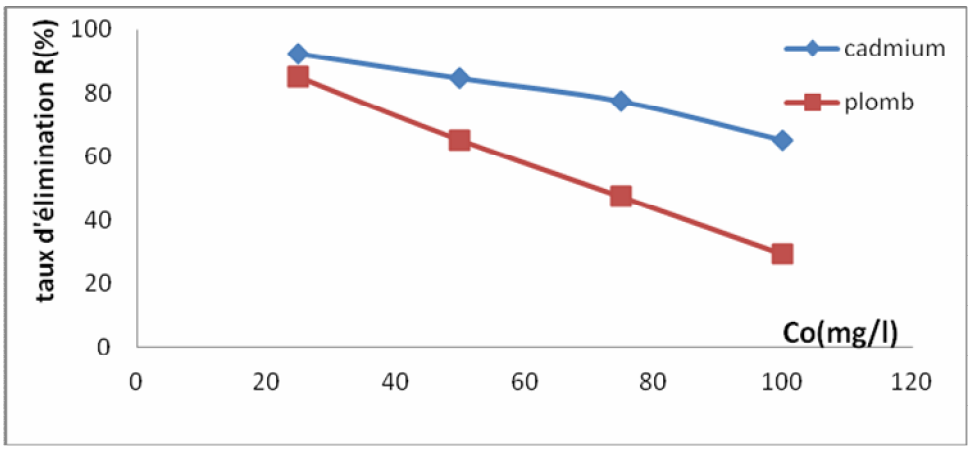
D'après la revue bibliographique la concentration initiale des cations métalliques a une influence importante sur leurs taux d'élimination. Elle est un paramètre important dans l'échange cationique car elle affecte le taux d'échange ainsi que la structure cristalline du matériau utilisé.

L'effet de concentration initiale a été étudié à la température 30°C en variant les concentrations initiale de 25 à 100mg/g pour chaque métal étudié

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.6 et graphiquement sur la figure III.2

Tableau III.6: Résultat de l'effet de concentration initiale sur l'élimination du Cd^{2+}et Pb^{2+}

Concentration initiale C_0(mg/l)	**Concentration finale (mg/l)**		**Taux d'éliminations R (%)**	
	Cd^{2+}	**Pb^{2+}**	**Cd^{2+}**	**Pb^{2+}**
25	1,875	3,745	92,5	85,02
50	7,6	17,44	84,8	65,12
75	16,785	39,5025	77,62	47,33
100	31,72	70,52	68,28	29,48



FigureIII.2 : Effet de concentration initiale sur le taux d'élimination du cadmium et du plomb par la zéolithe

Le processus de rétention est réellement influencé par la concentration initiale du deux métaux. L'augmentation de cette dernière engendre une diminution du taux d'élimination. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de zéolithe.

III.6.2.3 Effet de la température

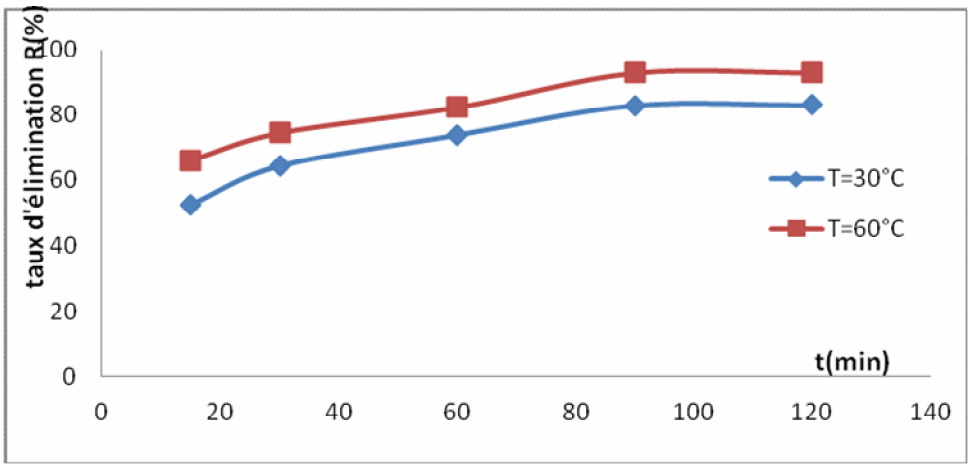
Généralement l'échange cationique est plus influencé par la température. Une première explication serait l'influence sur la taille des pores. Une fraction importante des micropores a la même taille que la molécule qui ne peut pénétrer dans ces pores que sous certaines conditions de température.

Pour étudier l'effet de la température sur l'activation de l'échange, deux températures sont choisies: 30°C et 60°C. Les concentration des solutions du cadmium et plomb dans ces conditions sont fixées à 50mg/l(dose de zéolithe=500mg et pH=6.8 à 7)

Les résultats d'analyse sont représentés sur tableau III.7 et graphiquement sur les figureIII.3et III.4

TableauIII.7 : Résultat de l'effet de température sur le taux d'élimination du Cd^{2+} et Pb^{2+}

Temps de contact	Taux d'élimination R (%) à 30°		Taux d'élimination R (%) à 60°	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
15	52,8	25,22	66,11	34,11
30	64,45	37,19	74,54	48,46
60	73,92	50,11	82,4	61,01
90	83,02	64,9	92,98	74,56
120	83,08	65,01	93,01	74,98



FigureIII.3. Effet de température sur le taux d'élimination du cadmium par zéolithe

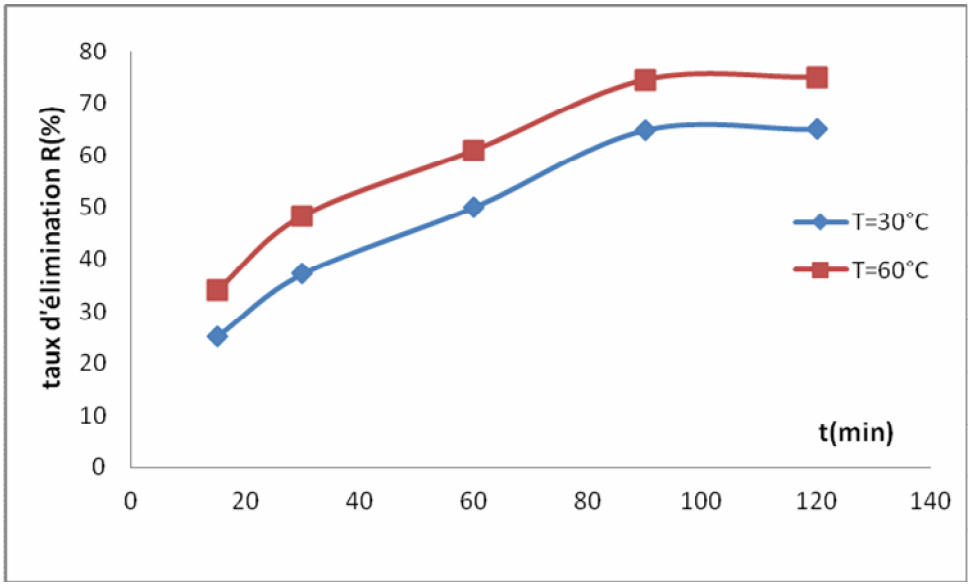


Figure III.4. Effet de température sur le taux d'élimination du plomb par zéolithe

Le taux d'échange du cadmium et plomb dans la zéolithe augmente avec l'augmentation la température. Ce qui explique que l'activation thermique affecte considérablement la vitesse des cations en solution et par conséquent accélère l'étape de l'échange intra- réseau.

III.6.2.4. Effet de pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'échange. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel de sorption des métaux lourds.

Les concentrations des solutions du cadmium et plomb dans ces conditions sont fixées à 50mg/l (dose de zéolithe=500mg et T=30°C)

Nous avons étudiés trois gammes de pH pour l'échange de cadmium et du plomb avec la zéolithe, une gamme de pH acide de 3 et 5 et une gamme de pH basique de 9, 11 finalement le pH neutre.

Le pH a été ajusté avec l'hydroxyde de sodium NaOH et de l'acide nitrique HNO_3 concentrés afin d'examiner l'évolution de l'échange de ces deux polluants avec la zéolithe Na-X, le mélange est agité pendant 120 min.

Les résultats de la variation du taux d'échange en fonction du pH sont rassemblés dans les tableauIII.8 et représentés graphiquement sur la figure III.5.

Tableau III.8 : Résultat de l'effet de pH sur l'élimination du cadmium et du plomb

Valeur de pH	Taux d'élimination R (%)	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}
3	22,5	11,53
5	50,21	38,29
7	83,02	64,9
9	87,14	75,21
11	88,09	80,07

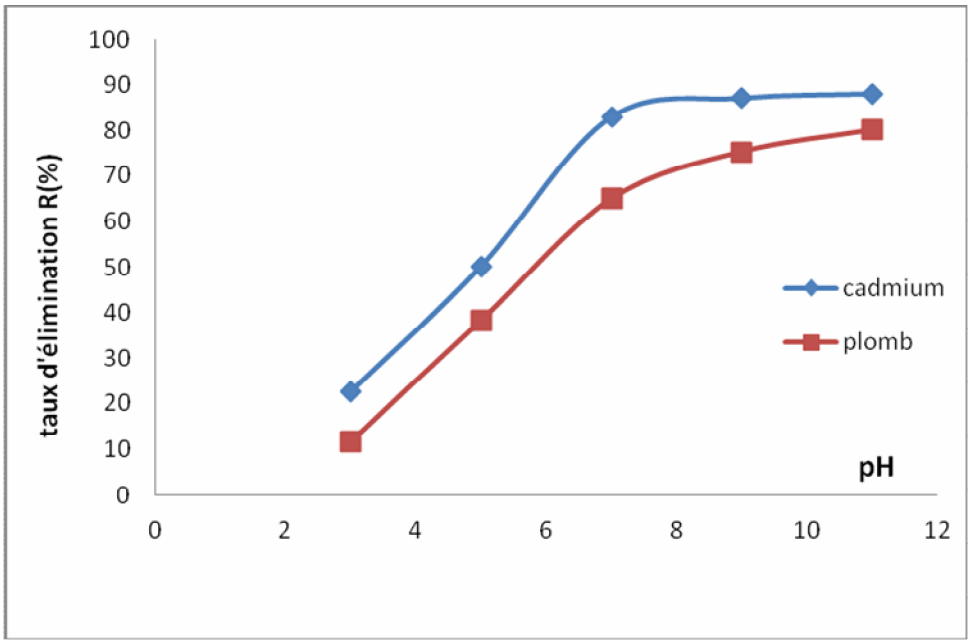


Figure III.5. Effet du pH sur l'élimination du cadmium et du plomb par zéolithe

Ces résultats montrent que la capacité d'échange augmente lorsque le pH augmente. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'échange.

On peut observer sur les figures que les meilleurs pourcentages d'éliminations du cadmium et plomb sont obtenus à des valeurs de pH de 10 et 11 respectivement.

III.6.2.5. Effet de la dose de la zéolithe

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'échange, la dose de la zéolithe est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré d'échange et peut être utilisée pour prédire le cout de la zéolithe par unité de solution traitée.

Nous avons étudié l'effet de la dose de zéolithe avec des masses [m_1= 100 mg; m_2= 300 mg; m_3 = 500mg ; m_4 = 700mg] et les autres conditions ont été fixées.

. Après filtration, les solutions centrifugées ont été analysées afin de déterminer leurs concentrations qui permettront la détermination du taux d'élimination de la substance à fixer.

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.9 et graphiquement sur la figure III.6

Tableau III.9: Résultat de l'effet de la dose de zéolithe sur l'élimination du Cd^{2+} et Pb^{2+}

Masse de zéolithe	Taux d'élimination R (%)	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}
0,1	25,21	9,53
0,3	50,21	40,29
0,5	83,02	64,9
0,7	85,14	66,78
0,9	86,89	68,01

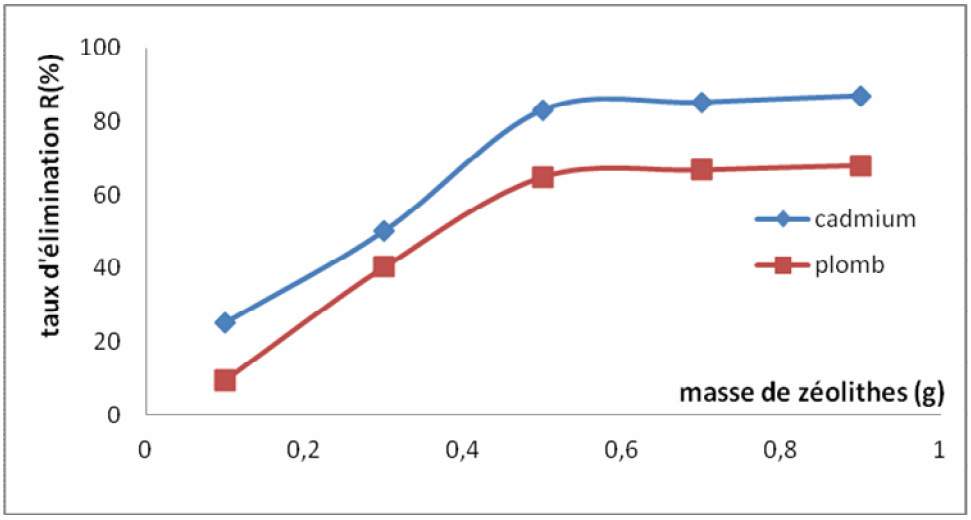


Figure III.6. Effet de la dose de zéolithe sur le taux d'élimination du cadmium et plomb par zéolithe

La figure montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de la zéolithe. Ceci peut être expliqué par la grande disponibilité de la surface et par conséquent du nombre de sites actifs.

III.6.2.6. Effet de l'échange simultané

Même procédure a été réalisée que celle suivie dans l'étude de l'effet de la dose de zéolithe sur le taux d'échange mais cette fois en présence du plomb et cadmium dans la même solution avec concentration de 50mg/l pour chaque métal, et tous les autre paramètres ont été fixés.

Donc un échange simultané du cadmium et plomb a eu lieu sur la même surface de zéolithe, les résultats sont présentés dans le tableau III.10 et graphiquement sur les figures III.7 et III.8

TableauIII.10: Résultat de l'effet de l'échange simultané sur l'élimination du Cd^{2+} et Pb^{2+}

Masse de zéolithe	Taux d'élimination R (%)	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}
0,1	12,605	4,6697
0,3	30,126	18,1305
0,5	48,9818	26,609
0,7	49,3812	28,0476
0,9	52,134	30,2290848

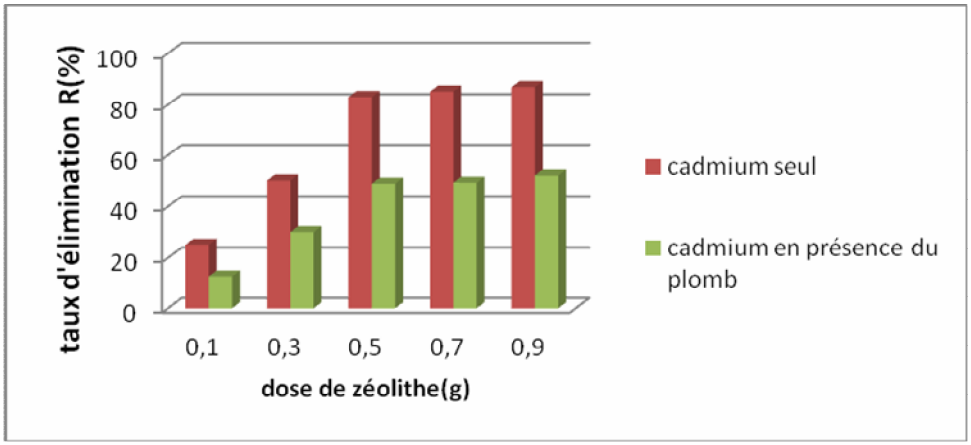


Figure III.7. Effet de l'échange simultané sur le taux d'élimination du cadmium par zéolithe

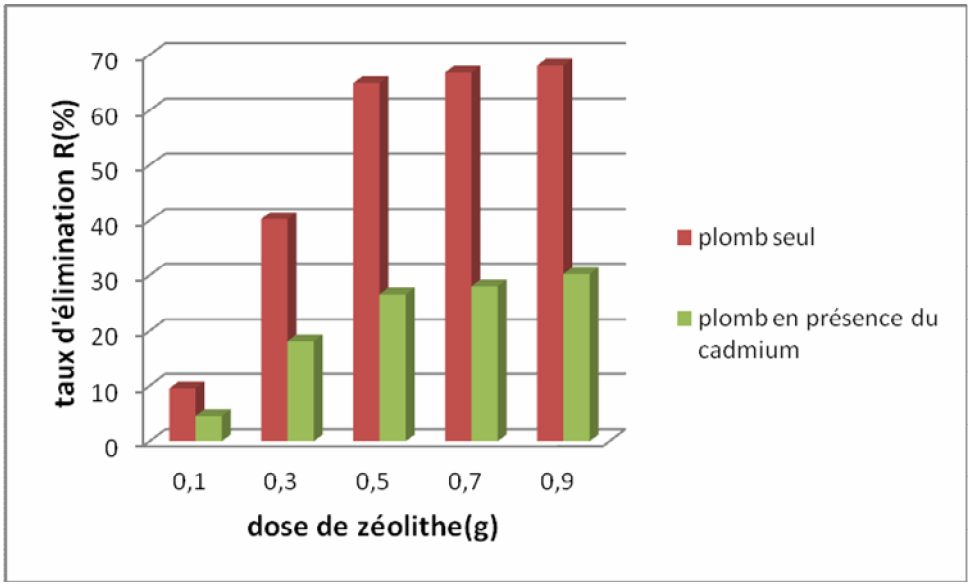


Figure III.8. Effet de l'échange simultané sur le taux d'élimination du plomb par zéolithe

Ces figures montrent clairement que le taux de rétention diminue dans le cas de l'échange simultané des deux cations sur la même surface de zéolithe, ceci peut être expliqué par la diminution des sites et des cations échangeable qui est due à la compétition entre les deux cations.

III.6.3 Isotherme de sorption

L'étude de l'isotherme d'équilibre de sorption est fondamentale pour la détermination de la capacité et de la nature de sorption ainsi que la forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas.

Pour identifier l'isotherme qui représente mieux la sorption des deux cations métalliques Cd^{2+} et Pb^{2+} sur la zéolithe Na-X , on a introduit des masses de 500 mg de zéolithe Na-X dans une série de béchers contiennent 100 ml de la solution du cadmium et du plomb (pris séparément) de concentration connues variant de 25 à 100 mg/l, l'ensemble est agité pendant 120 min . Puis les centrifugats sont analysés.

La quantité x/m (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m \cdot 1000} \cdot V \quad \text{.....(2)}$$

Où :

C_0 : Concentration initial de l'adsorbat (mg/L),

Ceq : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L),

m : Masse d'adsorbant (g),

V : Volume d'adsorbat (ml),

1000 : Coefficient de conversion.

Les valeurs de cette étude sont représentées dans le tableau III.11 et graphiquement sur la figure III.9

Tableau III.11 : Capacité de sorption du cadmium et plomb par la zéolithe

Dose=500mg			pH =6.8à7		T=30°C	
Co(mg/l)	Ceq(mg/l)		x/m(mg/g)		Ceq/(x/m)	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
25	2,41	7,96	4,51	3,40	0,53	2,33
50	9,99	22,96	8,00	5,40	1,24	4,24
75	22,03	42,81	10,59	6,43	2,08	6,65
100	41,25	61,02	11,75	7,79	3,51	7,82

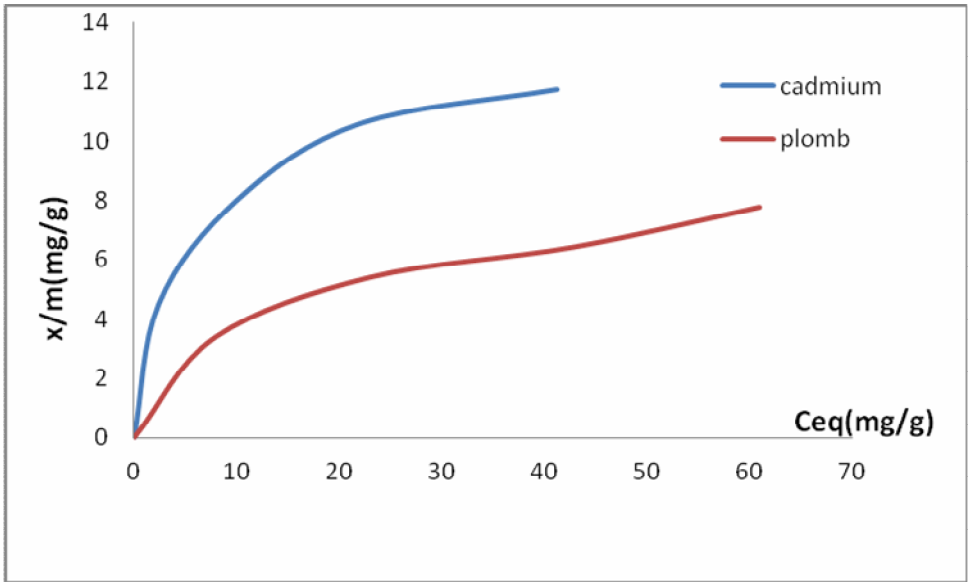


Figure III.9 : Capacité de sorption du cadmium et plomb par zéolithe Na-X

La figure III.9 montre que l'isotherme de sorption du cadmium et plomb par la zéolithe présente une allure classique d'isotherme de type (**I**), la saturation des sites de sorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation.

Selon la figure.III.9 une augmentation rapide de la quantité adsorbée pour les concentrations faibles puis une stabilisation aux concentrations élevées, Ce type d'isotherme est généralement caractéristique d'un matériau microporeux.

III.6.3.1 .Linéarisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes de sorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation acceptable étant en général supérieur à 0.99.

a)Linéarisation par modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est linéarisable de la manière suivante :

$$Ce / Qe = [1/ Qm] . Ce + 1/ (K_L .Qm) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Avec Ce : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

Qe =x/m= Quantité adsorbée à l'équilibre, exprimé en (mg/g)

Qm : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, exprimé en (mg/g)

K_L : Paramètre de Langmuir

En traçant la droite Ce / Qe = f (Ce) et à l'aide de la pente, on détermine les valeurs de la capacité de la monocouche Qm et du paramètre de Langmuir K_L

Les courbes (la figure III.10) et (la figureIII.11) pour cadmium et plomb respectivement sont des droite de la forme y = Ax + B, avec Le facteur de détermination R^2 .

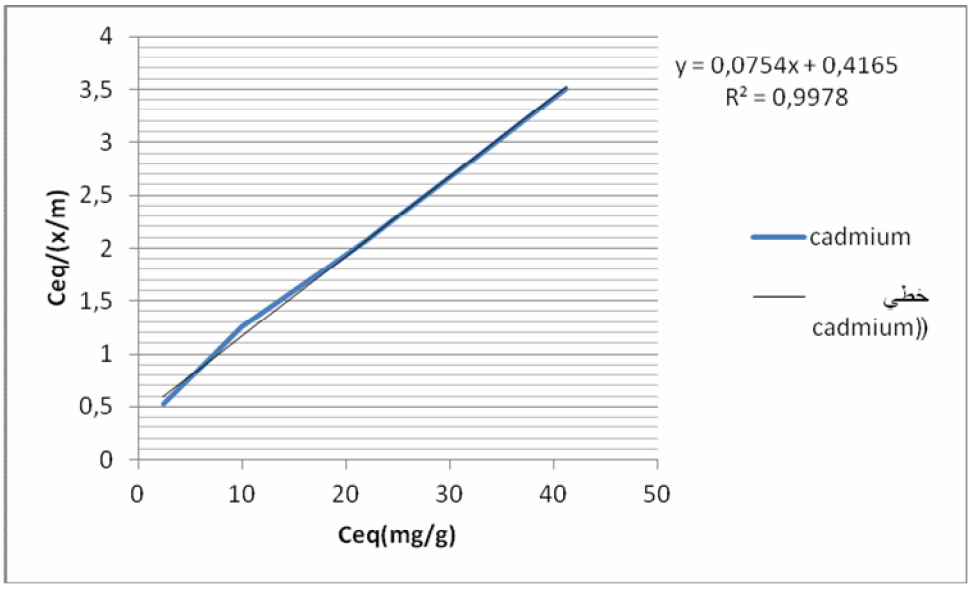


Figure III.10. Isotherme de Langmuir linéaire de la sorption du cadmium par zéolithe

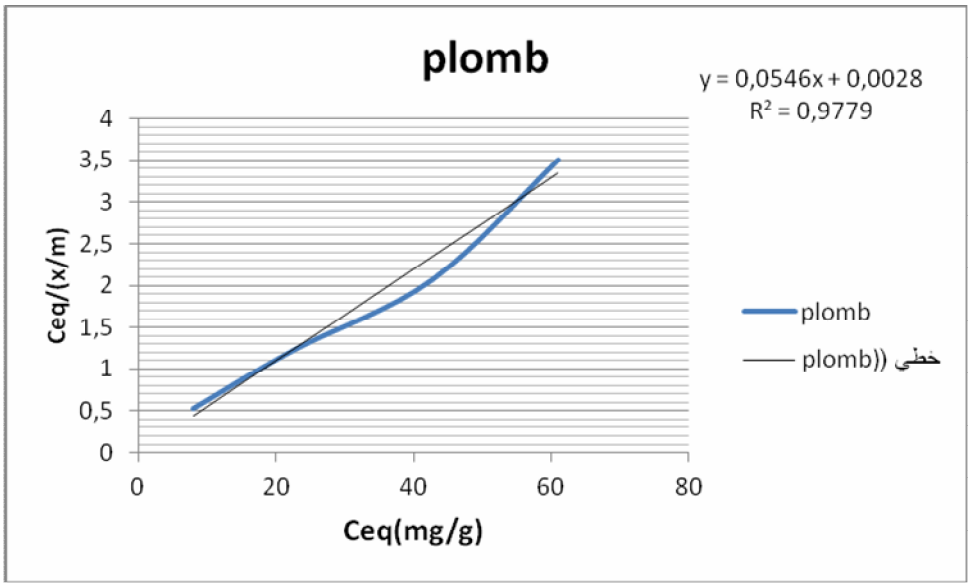


Figure III.11. Isotherme de Langmuir linéaire de la sorption du plomb par zéolithe

b) Linéarisation par modèle de Freundlich

$$\ln Qe = (1/n) \ln Ce + \ln KF \text{.....(4)}$$

En utilisant l'équation ci-dessus, on peut déterminer les paramètres de Freundlich K_F et 1/n.

K_F : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide,

1/n : constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.

On trace la courbe Ln Qe = f (Ln Ce), on obtient une droite de la forme y = Ax + B (figure III.12 et III.13), ou 1/ n est la pente de la droite et K_F est l'ordonnée à l'origine.

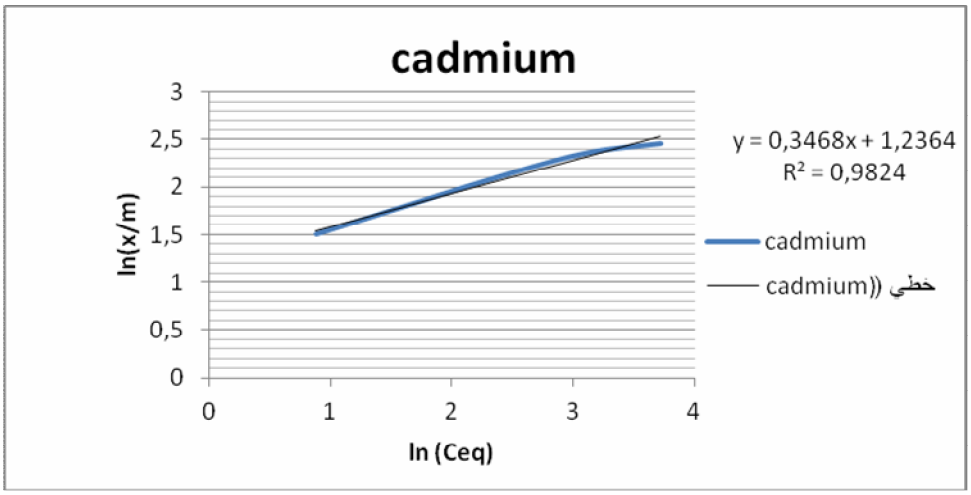
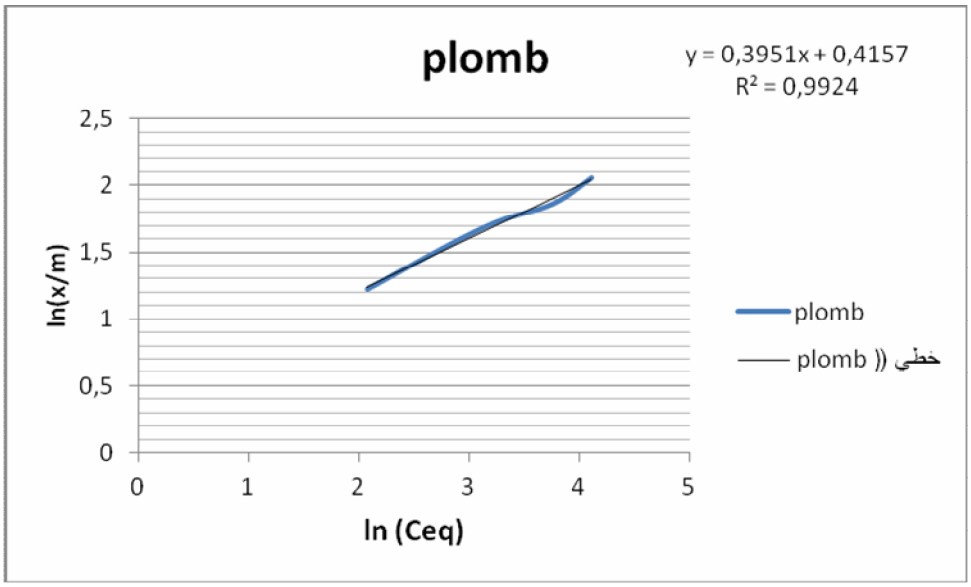


Figure III.12. Isotherme de Freundlich linéaire de l'adsorption du cadmium par zéolithe



FigureIII.13. Isotherme de Freundlich linéaire de l'adsorption du plomb par zéolithe

c) Résultat et discussion :

Le tableau suivant regroupe les équations de linéarisation des isothermes de Langmuir et Freundlich ainsi que les coefficients de corrélation et les capacités maximales obtenues pour le cadmium et pour le plomb

Tableau III.12 : Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour la sorption du cadmium et plomb par zéolithes Na-X.

Modèle de Langmuir				
Polluant	**L'équation de Langmuir**	**R^2**	**Qm (mg/g)**	**K_L (L/mg)**
cadmium	y = 0,0754 + 0.4165	0,9978	13.26	0.18
plomb	y = 0,0546+0.0028	0,9779	18.31	19,5
Modèle de Freundlich				
métal	**L'équation de Freundlich**	**R^2**	**n**	**K_f**
cadmium	y =0.3468x+1, 2364	0,9824	2.883	3 ,443
plomb	y = 0,3951x + 0,4157	0,9924	2,833	1,515

D'après ces résultats on constate que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire la sorption du cadmium avec une coefficient de corrélation **R^2>0.99** tandis que la sorption du plomb suit le modèle de Freundlich.

III.6.4. Cinétique de sorption

Une cinétique de réaction batch peut sous-estimer la vitesse de la disparition réelle du polluant en raison de la diffusion dans les particules de zéolithe, puisqu'elle est réalisée à partir des courbes de disparition du polluant (cadmium et plomb) en phase liquide, c'est-à-dire sans tenir compte de la variation de concentration sur le solide.

Nous avons utilisé deux modèles cinétiques de sorption du cadmium et plomb par la zéolithe Na-X t, qui sont les deux modèles de Langrigan ou bien pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre

a)Modèle de pseudo premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante

Selon ce modèle la vitesse de sorption peut être déterminée à partir de l'équation suivante

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{.....(5)}$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient

$$Ln\ (q_e - q_t) = Ln\ q_e - k_1 * t \quad \text{.....(6)}$$

Où:

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (h^{-1}),

t : Temps de contact (h),

q_e : Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental)

q_t : Quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse d'adsorbant à l'instant t.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de Ln (q_e-q_t) en fonction du temps t donne une droite de pente égale à k_1 et une ordonnée à l'origine égale à Ln (q_e).les résultat sont présenté graphiquement sur les figures III.14 et III.15.

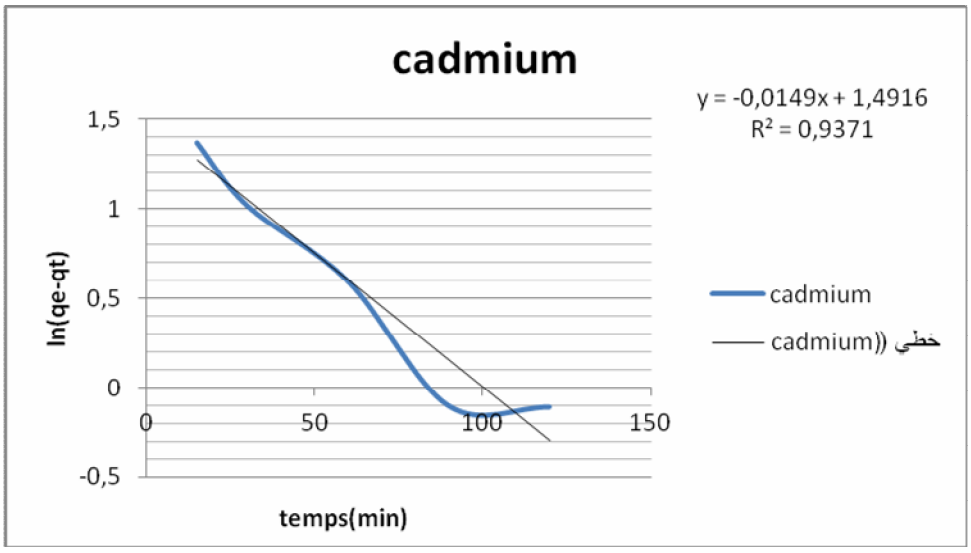


Figure.III.14. Pseudo 1ier ordre d'adsorption du cadmium par zéolithe.

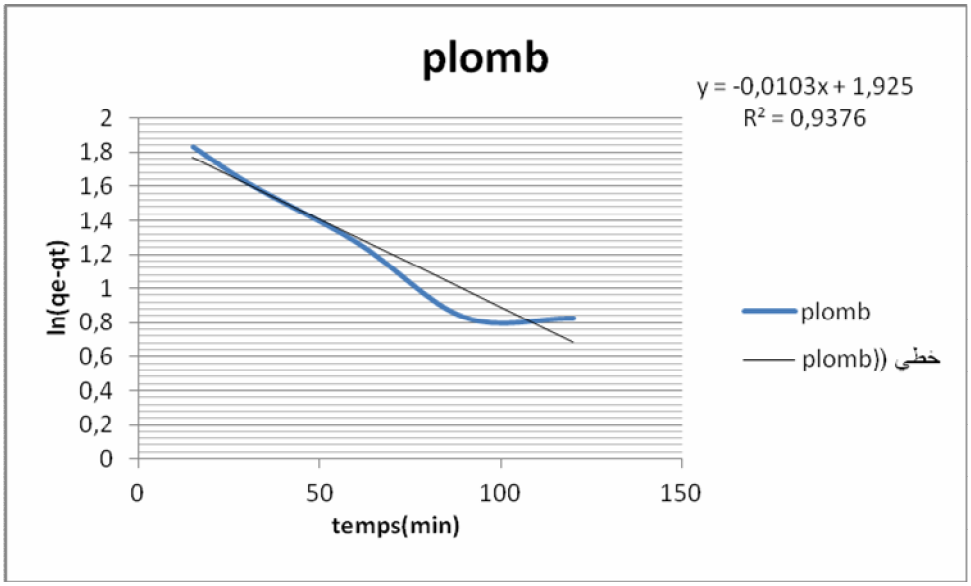


Figure.III.15. Pseudo 1ier ordre d'adsorption du plomb par zéolithe.

a)Modèle de pseudo deuxième ordre :

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay est le suivant

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e_2} - q_t)^2 \quad \text{.....(7)}$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_{e_2}^2} + \frac{1}{q_{e_2}} * t \quad \text{..... (8)}$$

Où:

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre,

q_{e2}: Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g),

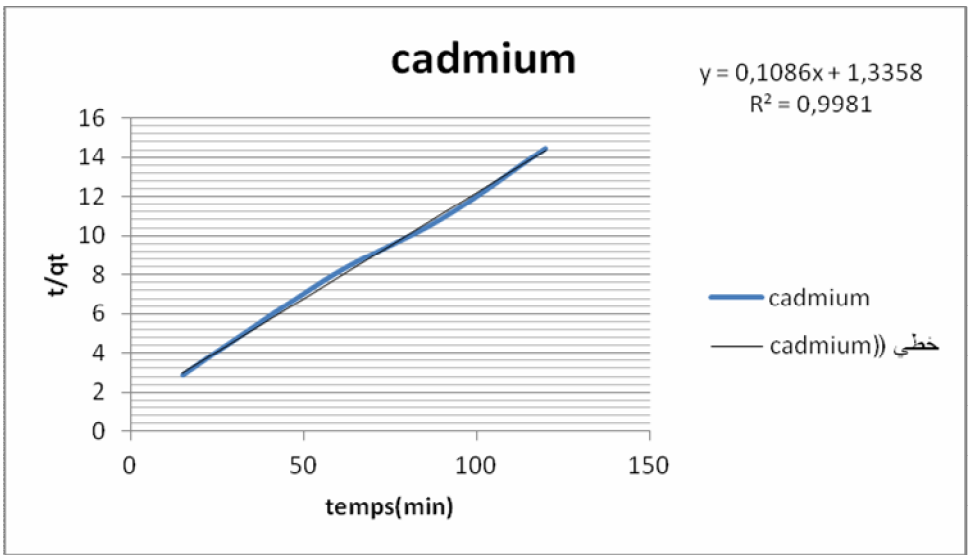
q_t: Quantité de substance adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t,

h : qui correspond à $k_2 q_e^2$; est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.h).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/q^2_{e2}$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la

constante de vitesse apparente k_2 et la capacité de sorption du matériau à la saturation q_{e2}. k_2 et q_{e2} sont déduits de la droite $\frac{t}{q_t} = f(t)$.

Les résultats pour ce modèle sont présenté graphiquement sur les figure III.16 et III.17



FigureIII.16. Pseudo 2ème ordre d'adsorption du cadmium par la zéolithe Na-X.

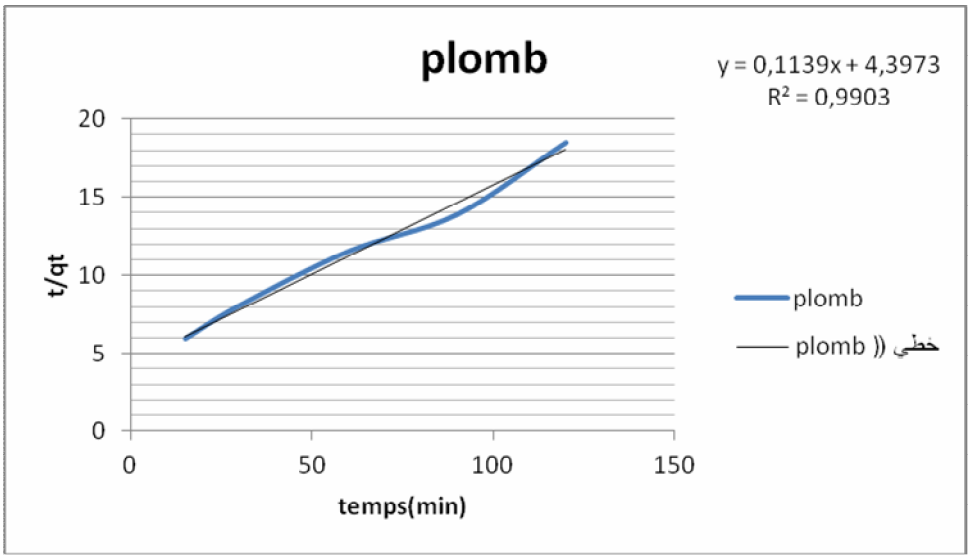


Figure III.17. Pseudo 2ème ordre d'adsorption du cadmium par la zéolithe Na-X

c)Résultat et discussion

Le tableau suivant résume les paramètres trouvés pour chaque modèle dont l'adsorption du cadmium et du plomb par la zéolithe Na-X n'est pas une réaction du pseudo premier ordre

TableauIII.13: Paramètre de l'étude cinétique de la sorption de cadmium et du plomb sur zéolithe

Pseudo premier ordre					
polluant	**C_0 (mg/L)**	**L'équation de la droite**	**q_e (mg/g)**	**k_1 (mn^{-1})**	**R^2**
cadmium	50	y=-0,0149x+1,4916	4,444	0,0149	0,9371
plomb	50	y =-0,0103x+1,925	6,855	0,0103	0,9376
Pseudo second ordre					
polluant	**C_0 (mg/L)**	**L'équation de la droite**	**q_t (mg/g)**	**k_1 (mn^{-1})**	**R^2**
cadmium	50	y = 0,1086x+1,3358	8,208	0,008	0 ,9981
plomb	50	y = 0,1139+4,3973	8,78	0,003	0,9903

Selon les résultats du tableau III.13 **,** les cœfficients de corrélation calculés pour le cadmium et le plomb ont des valeurs de 0,9371 et 0,9376 pour le premier ordre de cinétique et de valeur de 0,9981et 0.9903 pour le deuxième ordre de cinétique, ça indique simplement que le sens cinétique de sorption se peut que se soit rapproché plus convenablement par le modèle cinétique du deuxième ordre que le modèle cinétique de premier ordre et ceci pour les deux métaux étudiés.

III.7. Etude de l'élimination du cadmium et plomb par filtration sur membranes

La filtration sur membrane est une technique qui utilise une barrière physique, c'est à dire une membrane poreuse ou un filtre, pour séparer des particules dans un liquide. Les particules sont séparées selon leur taille et leur forme sous l'effet de la pression à travers des membranes munies de pores de différentes tailles. Bien qu'il existe différentes méthodes de filtration sur membrane (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration et microfiltration, de manière à accroître la taille des pores), toutes ont pour but de séparer ou de concentrer différentes substances dans un liquide.

III.7.1. Protocole expérimental

- Les différentes solutions ont été filtrées par une membrane polymérique synthétisée
- On a placé dans chaque entonnoir une membrane synthétisée puis verser les solutions de cadmium et du plomb choisies
- On a laissés le filtrat passé selon le temps nécessaire,
- Le filtrat sera analysé avec l'adsorption atomique,

III.7.2. Etude des paramètres influençant le taux de rétention

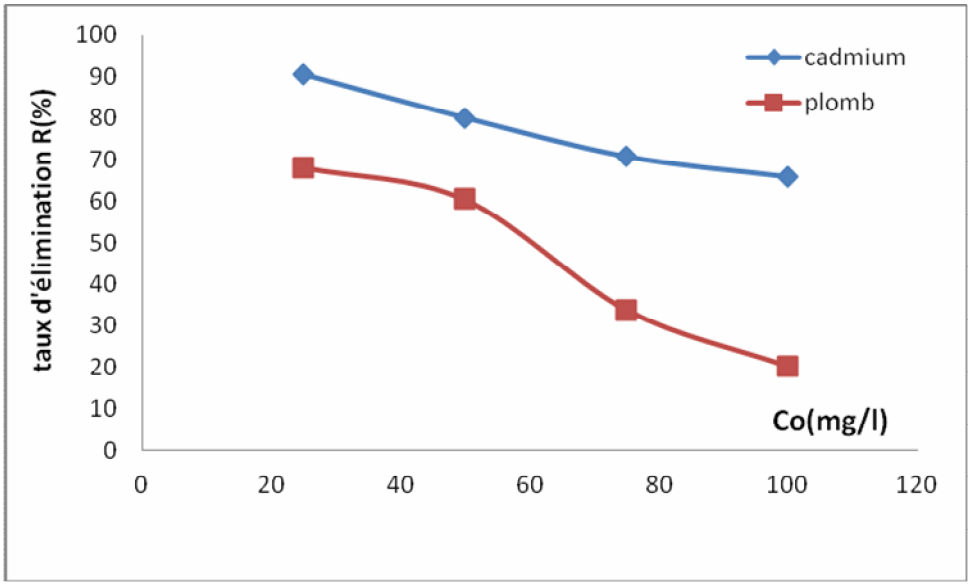
III.7.2.1. Effet de la concentration initiale

pour déterminer l'effet de la concentrations initial des ions Cd^{2} et Pb^{2+} **sur le**urs taux d'éliminations par membranes, on prépare des solutions de cadmium et plomb de concentration variante de 25 à 100mg/l pour chaque métal (pris séparément).
On place dans chaque entonnoir une membrane (référence BT :1,75 g,CA :0,75g) puis on verse les solutions de cadmium et du plomb de concentrations choisies .

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.14 et graphiquement sur la figure III.18

TableauIII.14 : Résultat de l'effet de concentration initiale sur l'élimination du cadmium et du plomb

Concentration initiale C_0	Concentration finale		Taux d'éliminations R (%)	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
25	1,875	3,745	90,35	68,14
50	7,6	17,44	80,02	60,5
75	16,785	39,5025	70,62	33,91
100	34,72	70,52	63,75	20,22



FigureIII.18. Effet de concentration initiale sur le taux d'élimination du cadmium et du plomb par membrane

D'après cette figure on remarque une bonne capacité de rétention du cadmium et plomb aux faibles concentrations .en revanche on constate une diminution de taux d'élimination avec l'augmentation de la concentration initiale ceci est dû à la saturation des sites actifs présent sur la surface de membrane

III.7.2.2. Effet de pH

Afin d'étudier l'influence du pH sur le taux d'éliminations du cadmium et du plomb par membranes ,nous avons étudier la filtrations avec cinq valeurs de pH :3,5,7,9,11,les autres paramètres ont été fixé(température ambiante, concentration initiale de chaque solutions est de 50mg/l)et la membrane choisie pour ses essais de référence (BT :1.75 g,CA :0.75g)

Les résultats sont présentés dans le tableau III.15 et graphiquement sur la figure III.19

Tableau III.15 : Résultat de l'effet de pH sur l'élimination du cadmium et du plomb

Valeur de pH	Taux d'élimination R (%)	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}
3	14,21	7,15
5	44,11	31,53
7	80,02	60,5
9	82,14	66,28
11	83,09	67,89

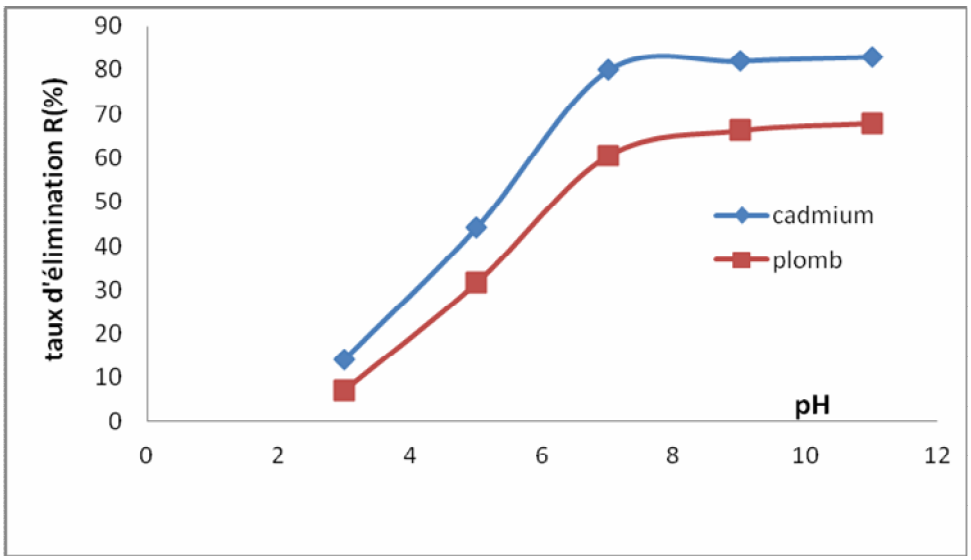


Figure III.19. Effet de pH sur le taux d'élimination du cadmium et du plomb par membrane

D'après cette figue on constate que le taux d'élimination est favorisé dans le milieu basique et on remarque une stabilisation de taux d'élimination pour pH basique de 8 à11 pour le cadmium et stabilisation à partir de valeur de pH de 10 pour le plomb. Par contre une diminution de taux d'élimination pour pH acide.

III.7.2.3. Effet de la composition des membranes

La composition des membranes est parmi les paramètres les plus importants qui influent sur le taux d'éliminations des polluants.

En effet une étude à été mené dans ce cadre pour déterminer l'influence des compositions de membrane polymérique sur la rétention des métaux lourds.

Nous avons pris quatre membranes avec compostions déférente (référence déférente) qui contiennent la bentonite (traité et non traitée et le charbon actif).Les autres paramètres ont été fixés : concentrations de la solution du plomb et cadmium C=50mg/l pour chaque métal pris séparément, température ambiante et pH neutre.

Les résultats sont présentés dans tableau III.16 et graphiquement sur la figure III.20

Tableau III.16 : Résultat de l'effet de la composition des membranes sur l'élimination du cadmium et du plomb

masse $_{BENT}$(g)/masseC_{Actif} (g)		Taux d'élimination R (%)	
		Cd^{2+}	Pb^{2+}
bentonite non -traitée	1/0,5	38,45	29,57
Bentonite traitée	1/0,5	41,23	32,51
	1 ,5/0,25	71,23	47,88
	1,75/0,75	80,02	60,50

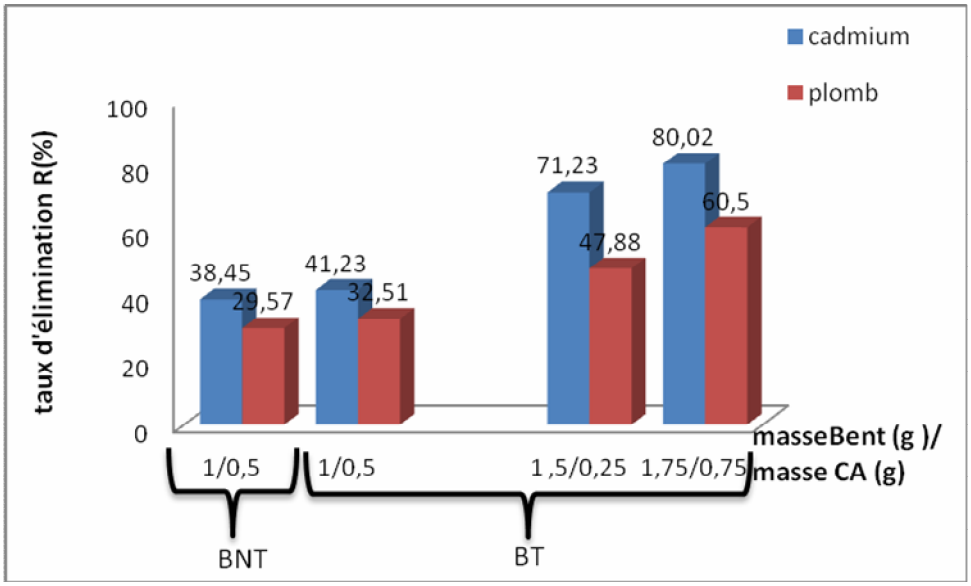


Figure III.20. Effet de composition de la membrane sur le taux d'élimination du cadmium et du plomb

D'après ces résultats on remarque que le taux d'élimination du cadmium et plomb par membranes est influencé par la dose de la bentonite et du charbon actif utilisée dans la synthèse de ces membranes ; plus que la composition de la membrane est riche en bentonite et en charbon actif plus qu'il y a une bonne rétention des métaux lourds.

On constate aussi que la bentonite traitée favorise relativement la rétention des métaux lourds par rapport la bentonite non-traitée

D'après la figure il apparait clairement que l'augmentation de la dose de bentonite traitée dans les membranes influe positivement et d'une manière remarquable la rétention des métaux lourds, ceci peut être expliqué par la grande affinité de la bentonite avec les métaux lourds.

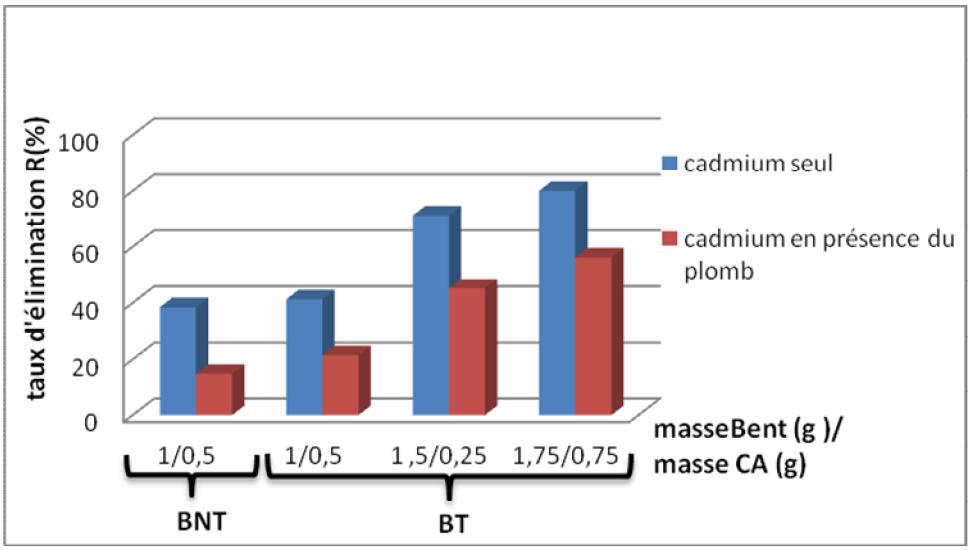
III.7.2.4. Effet de la rétention simultanée

Pour étudier l'influence de la présence d'autre cations sur leurs taux d'élimination, même expérience a été réalisée que celle réalisée pour l'étude de l'effet de composition de membrane mais cette fois les solutions du cadmium et plomb n'étais pas pris séparément mais plutôt en mélange de concentration C=50mg/l pour chaque métal

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.17 et graphiquement sur les figures III.21 et III.22

Tableau III.17 : Résultat de la rétention simultané sur d'élimination du cadmium et plomb

masse $_{BT/BNT}$(g)/masse C_{actif} (g)		Taux d'élimination R (%)	
		Cd^{2+}	Pb^{2+}
BNT	1/0,5	14,88	9,13
BNT	1/0,5	21,41	14,55
	1 ,5/0,25	45,14	33,57
	1,75/0,75	56,21	47,11



FigureIII.21. Effet de la rétention simultanée sur le taux l'élimination du cadmium par membrane

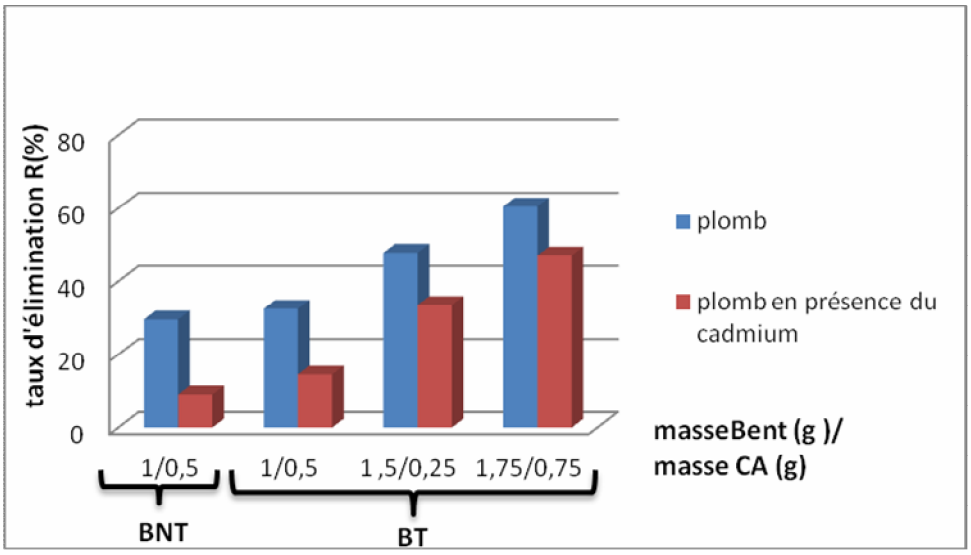


Figure III.22. Effet de la rétention simultanée sur le taux l'élimination du plomb par membrane

On remarque que la présence d'un autre cation dans la même solution diminue le taux de rétention des deux cations par les membranes parce qu'il y a une compétition entre les cations sur les sites actives avec une sélectivité pour le cadmium qui est mieux retenu par rapport au plomb.

III.8. Comparaison des performances de rétention des zéolithes et des membranes

D'après tous les résultats déjà obtenus ci-dessus, il est clairement établi que Le processus de rétention des deux métaux étudiés dépend beaucoup de la méthode utilisée pur leurs éliminations.

Par conséquent il serait intéressant de comparer les performances des techniques étudiées dans le présent travail.

III.8.1.Comparaison des performances de rétention du cadmium

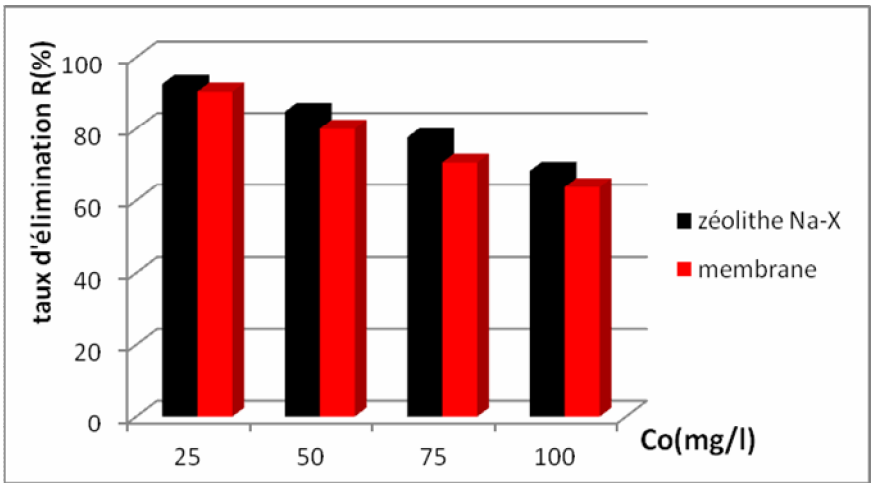


Figure III.23. Rétention du cadmium par zéolithe et membranes aux concentrations initiales déférentes

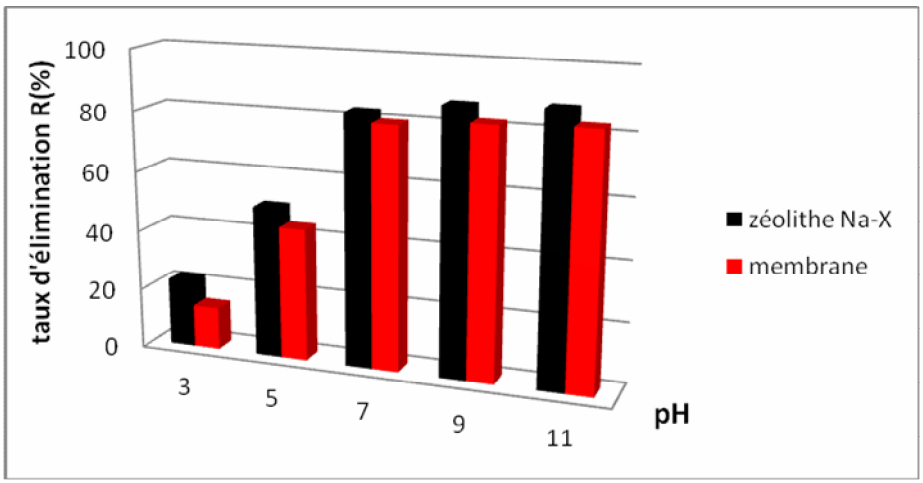


Figure III.24. Rétention du cadmium par zéolithe et membrane à déférentes valeurs de pH

D'après les figures III.23 et III.24 on remarque que les membranes possèdent une capacité de rétention du cadmium qui se rapproche de celle de la zéolithe, qui était inattendu, mais ceci est prévisible du fait de la structure de la zéolithe Na-X contenant plusieurs sites de sodium d'une part et la grande affinité de la bentonite présente dans les membranes vis-à-vis les métaux lourds de l'autre part. En effet une meilleure rétention est observée pour un pH basique et faibles concentrations.

III.8.2.Comparaison des performances de rétention du plomb

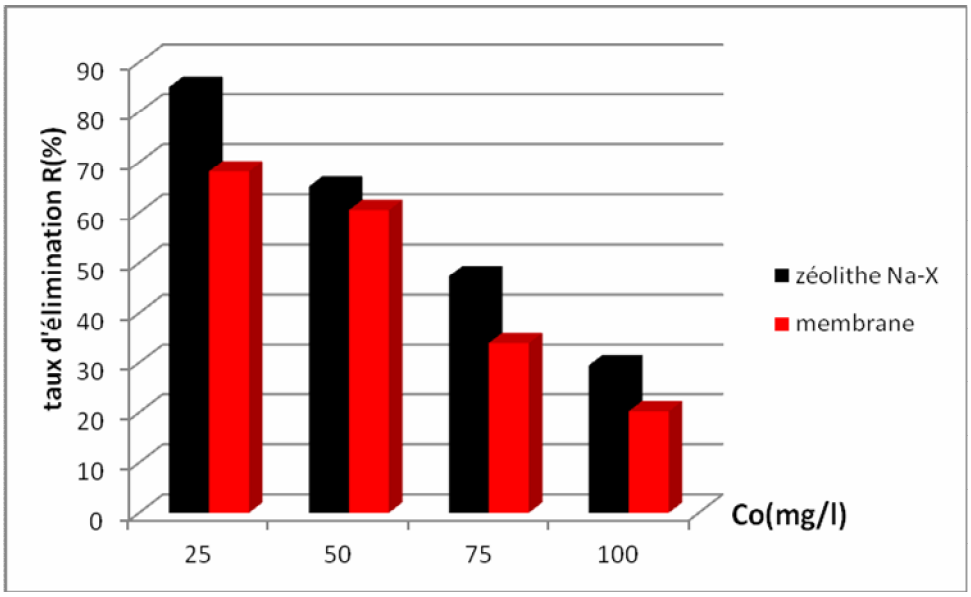


Figure III.25. Rétention du plomb par zéolithe et membranes aux concentrations initiales déférentes

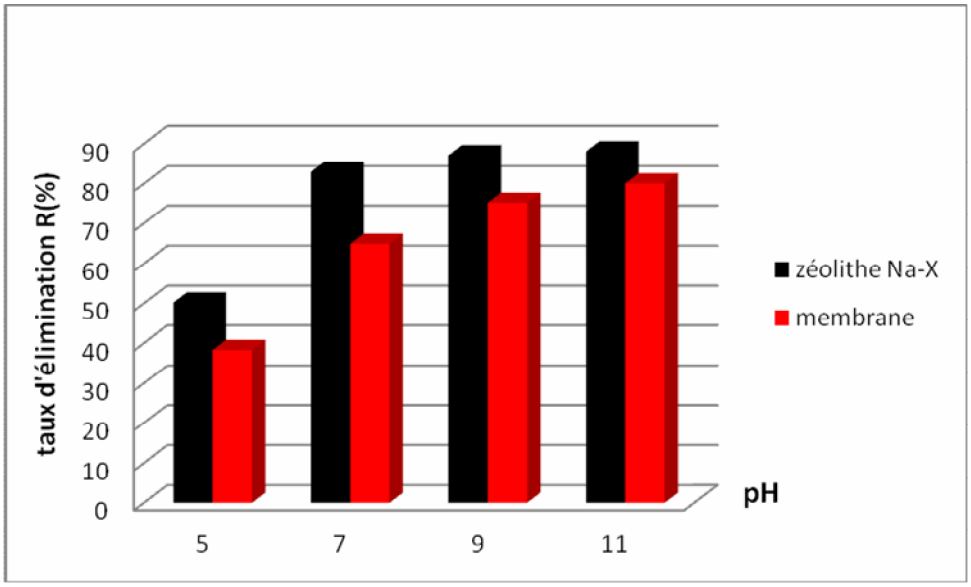


Figure III.26. Rétention du plomb par zéolithe et membrane à déférente valeurs de pH

Les figures III.25 et III.26 montrent que les zéolithes Na-X présentent des performances de rétention satisfaisantes pour le plomb comparativement aux membranes polymériques. Dans les deux procédés étudiés, la rétention du plomb diminue avec l'augmentation de la concentration initiale et se favorise dans des milieux basiques.

CONCLUSION GENERAL

Conclusion générale

A la fin de ce mémoire on peut dire que l'objectif fixé par les travaux réalisés dans cet ouvrage est de tester la capacité et l'efficacité de deux procèdes d'échange cationique avec zéolithe et de filtration par membranes en vue de la dépollution des eaux chargées en métaux lourds.

L'étude de la rétention du cadmium et du plomb a été réalisée par la zéolithe de type Na-X en mode discontinu et par filtration sur des membranes polymériques à base de « la bentonite et l'amidon avec ajout de charbon actif » déposées sur un support poreux.

Après un travail expérimental qui a permis de préparer une série d'échantillons avec déférents paramètres réactionnels afin d'examiner le comportement des deux techniques, vis-à-vis l'élimination du cadmium et plomb, c'est ainsi que nous nous sommes proposés à comparer les performances d'échange de zéolithes Na-X avec les membranes polymériques

Par conséquent, à travers cette étude, un ensemble de résultats a été obtenu et qui nous permet de conclure :

- Le taux d'échange des deux cations lourds avec la zéolithe est plus rapide durant les premières 90 minutes, puis devient plus lent et tend vers une valeur limite après approximativement deux heures d'échange ;
- Les deux cations sont mieux retenus pour des faibles concentrations ;
- les capacités d'échange cationiques pour le cadmium et plomb sont plus importants à des températures élevées ;
- Pour des pH basique, les deux procédés présentent la plus forte capacité de rétention des deux cations lourds ;

- L'augmentation de la dose de zéolithe favorise l'échange cationique ainsi qu'une meilleure rétention est réalisée par les membranes contenant une teneur élevée en bentonite ;
- La rétention des deux cations diminue dans le cas de mélange binaire de cadmium et plomb avec une affinité plus pour le cadmium et ceci pour les deux procédés étudiés ;
- Les isothermes de sorption du cadmium et plomb par la zéolithe présentent une allure classique de type I, et les résultats de la modélisation sont parfaitement en accord avec le modèle de Freundlich pour le cadmium et avec le modèle de Langmuir pour le plomb ;
- La cinétique de fixation des deux ions métalliques par zéolithe est contrôlée par le modèle de pseudo deuxième ordre ;
- Les capacités d'élimination ; aussi bien pour les zéolithes que pour les membranes ; observées pour les membranes ; observées pour le cadmium sont relativement élevées comparativement au plomb ;
- La zéolithe Na-X présente des performances de rétention satisfaisantes pour le cadmium et le plomb comparativement aux membranes polymériques

A la fin de cette étude on peut conclure que les deux procédés étudiés s'avèrent des moyens efficaces vis-à-vis la dépollution des eaux chargées en cadmium et plomb , en plus de leur disponibilité et du moindre coût de préparation. Face aux perspectives offertes par les deux procédés nous envisageons avec beaucoup d'intérêts d'utiliser des membranes synthétisées à partir des matériaux plus performants avec un cout faible et caractéristiques plus meilleurs par rapport à celle présenté dans cette étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

[1] : F.Belaib .Nekaa 'Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse Par adsorption' 17/07/2006.U.Constantine

[2] : Larhyss journal, issn 1112-3680, n° 02, juin 2003 s. Achour, l. Youcef

[3] : D.M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley-Interscience,

[4] : S.Bouranene 'Etude de la retention de soluté neutre et ionique par membranes de nanofiltration' 2008 .U.Franche-Comté

[5] : I. Claire, Fialips et al., Icarus, volume 178, 1st nov, 2005, 74-83.

[6] : [6] :R.A. Sheldon, Chem. Ind. (London) Déc. 7, 903.

[7] : Les zéolithes un nanomonde au service de la catalys Michel Guisnet et Fernando Ramôa Ribeiro

[8] : G. Perot, M. Guisnet, J. Molecular Catal., 61 (1990) 173.

[9] : R.S. Downing, H. Van Bekkum, R.A. Sheldon, Cattech (1997) 95.

[10]: P.B. Venuto, P.S. Landis, Advances in Catalysis, 18 (1968) 259.

[11] : Revues et articles publiés dans Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals I, II, III, IV, Stud. Surf. Sci. Catal., 41 (1998), 59 (1991), 78 (1993), 108 (1997).

[12] : W.F. Hoelderich, H. Van Bekkum, Stud. Surf. Sci. Cat al., 58 (1991) 631.

[13] : P.B. Venuto, Microporous Materials, 2 (1994) 297.

[14] : A. Corma, H. Garcia, Catalysis Today, 38 (1997) 257.

[15] : H.W. Kouwenhowen, H. Van Bekkum, Handbook of Heterogeneous Catalysis, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Eds,Wiley, 5 (1997) 2358.

[16] : C.B. Darth, M.E. Davis, Ind. Eng. Chem. Res., 33 (1994) 2887.

[17] : M.G. Franck, J.W. Stadelhofer, Industrial Aromatic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987

[18] : M. Spagnol, L. Gilbert, E. Benazzi, C. Marcilly, Patent PCT Int. Appl. WO9635, 655, 1996 .

[19] : M. Spagnol, L. Gilbert, E. Benazzi, C. Marcilly, Patent PCT Int. Appl. WO9635, 656, 1996

[20] : D. Rohan, C. Canaff, E. Fromentin, M. Guisnet, J. Catal., 177 (1998) 296.

[21] : M. GUISNET, J-P. GILSON, Imperial College Press, « Zeolites for cleaner technologies », 2002.

[22] : F. Benaliouche, Y. BOUCHEFFA, P. Magnoux, Evidence of molecular encumbrance during iso-alkanes adsorption on 5A zeolite, J. Soc. Alger. Chim, 2003, 13, 207-214.

[23] : D-M. Ruthven, S-C. Reyes, Adsorption separation of light olefins from paraffins, Micrpor. Mesopor. Mat., 104, 2007, 59–66.

[24] : Saved by 'sand' poured into the wonds – health – 16 Martch 2006 – New Scientist (http://www.newscientist.com/article.ns?Id=mg18925435.800)

[25] : S. Hui K, C-Y-H. CHAO, Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents, J. Hazard, Mat, B 137, 2006, 401-409.

[26] : W-M. Meier, D-H. Olson, Atlas of zeolite structure types, 3rd Revised Edition, Butterworth Heinemann , 1992.

[27] : W-M. Meler, Molecular Sieves, Soc.of chem.Ind, Londres, 1968, 10.

[28] : D-W. Breck, Molecular Sieves Zéolite, Adv. Chem. Ser, 10, Amer. Chem. Soc, Washington.DC, 1, 1971.[19] : CH. Baerlocher, W-M. Meier, D-H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types" 5th revised edition, Elsevier, 2001.

[29] : R-M. Milton, US Patent, 2882243 et 2882244, 1953.

[30] : B-M. Lok, T-R. Cannan, C-A. Messina, Zeolites, 1983, 3, 282-291.

[31] : R-F. Lobo, S-I. Zones, M-E. Davis, Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1995, 21, 47-78.

[32] : R. Szostak, « Molecular Sieves », 2nd edition, Blackie Academic & Professional, London, 1998.

[33] : J-L. Guth, H. Kessler, R. Wey, in « New developments in zeolites science and technology, Y. Murakami, A. Ijima, J-W. Ward. (Eds.), Proc 7th Intl Zeolite Conference», Kodansha, Tokyo, 1986, 121-128.

[34] P. Caullet, J-L. Guth, Thèse d'état Université de Haute-Alsace, Mulhouse F68, 1983.

[35] : J-L. Guth, P. Caullet, J. Chem. Phys, 1986, 83, 155-175.

[36] : S-L. Burkett, M-E. Davis, J. Chem. Phys, 98, 4647, 1995.

[37] : A. Corma et M. E. Davis, Issues in the synthesis of crystalline molecular sieves: towards the crystallization of low framework-density structures, chemphyschem, 2004, 5, 304-313.

[38] : D. M. Ginter, A. T. Bell et C. J. Radke, The effects of gel aging on the synthesis of nay zeolite from colloidal silica, Zeolites, 1992, 12, 742-749.

[39] : J. Bronic, B. Subotic, I. Smit et L-A. Despotovic, Influence of gel aging on zeolite nucleation processes, Studies in Surface Science and Catalysis, 1988, 37, 107-114.

[40] : H. Lechert, New routes in zeolite synthesis, Studies in Surface Science and Catalysis, 1984, 18, 107-123.

[41] : L. Gora, R-W. Thompson, Investigations of secondary nucleation by initial breeding in clear solution zeolite naa systems, Zeolites, 1995, 15, 526-534.

[42] : R-D. Edelman, D-V. Kudalkar, T. Ong, J. Warzywoda, R-W. Thompson, Crystallization phenomena in seeded zeolite syntheses, Zeolites 1989, 9, 496-502.

[43] : GT. Kerr, La science n° 143 , Sept 1989, 48-53

[44] : W. Schmidt, "Handbook of porous solids", Ed. F. Schüth, K-S-W. Sing, J. Weitkamp, WILEY-VCH, Weinheim, 2002, vol II, 1087.

[45] : :K.Menad "Synthese d'une zéolithe avec incorporation des métaux lourds''.U. Mostaganem(2010)

[46] : Wenzel, Angew. Chem., B20, 1948, 225.

[47] : G. Sugier, E. Freund, U. S. Paient 4 122, 110 I. F. P. 1978.

[48] : A. Bengueddach, Thèse 3ème cycle, Oran, Algérie, 1978.

[49] : L. Ouldkadour, Thèse de 3ème cycle, Oran, Algérie 1978

[50] : G-E. Boyd, A-W. Adams, L- S. Myers, JACS, 1947, 69, 2836.

[51] : N. Sebbar, A Bengueddach, 4ème joumée de catalyse, Oran, Novembre, 1994.

[52] : D. Drummoud, A. Jonge, L-V-C. Rees, Phys. Chem. Labo. London, 1993

[53] : J-F. O'CONOR, R-P. Townsend, Northhamptom Square, London ECI VOHB 1984

[54] : Jean.-Pierre. BRUN, Procédés de séparation par membranes. Transport. Techniques Membranaires. Application. Masson, p123-124-137-143-144-145-147, Paris. 1988

[55] : Cahier du CFM n°2, 2002. Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes, Traitement des eaux et des effluents.

[56]: AUDINOS R., ISOARD P., Glossaire des termes techniques des procèdemembrane, Société française de filtration (1986).46]. MALLEVIALLE J., ODENDAAL P.E., WIESNER M.R., The emergence ofmembranes in water and waste water treatment, In: Water Treatment Membrane Process,(1996)

[57] : Audinos R., Isoard P., Glossaire des termes techniques des procèdes à membrane, Société française de filtration, 1986, p 142.

[52] : Aimar P. Filtration membranaire (OI, NF, UF) – Mise en œuvre et performances. Technologies de l'eau. Techniques de l'ingénieur. 2006. W 4 110.

[59] : :B.Asli' Traitement du lixiviat par différents types de membranes'.U.Mostaganem(2010)

[60] : APTEL PH., BUCKLEY C.A., Categories of membrane operations, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 2, mcgraw-Hill (1996).

[61] : Y. ZHAO, YUAN Q. J Membrane Sci 279 (2006).

[62] : P. APTEL, P. MOULIN, F. QUEMENEUR , coordinateurs : les cahiers du Cem, n° 2 Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes- traitement des eaux et Effluents(2002).

[63] : T. TSURU, M. MIYAWAKI, H. KONDO, T. YOSSHIOKA, M. ASCADA, Sep puriftech 32(2003).

[64] : G. DAUFIN, F. RENE et P. AIMAR coordinateurs, Les séparations par membrane Dans les procédés de l'industrie alimentaire, Lavoisier Tec & Doc, 1998.

[65] : Burggraaf A.J., Cot L - Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. Elsevier Science and Technology, Series 4, Elsevier, Amsterdam.1996.

[66] : Namasivayam C. Senthilkumar S. Treatment of tannery wastewater using "Waste" Fe(III)/Cr(III) hydroxide. Intern. J. Environmental Studies, 46, 311-321.1994.cbc

[67] : Schoonheydt R.A. Mineral Surfaces, Edité par D.J. Vaughan et R.A.D. Pattrick (Chapman & Hall, Londres), chapitre 9 (Clay mineral surfaces), 303-332p.1995.

[68] : Paradas E.G, Sanchez M.V., Cicciana M.S., Sanchez J.C, Perez M.F. Chem. Technol. Biotechnol., p56, 67.1993

[69] : P. FIEVET, A. SZYMCZYK, Chapitre 4 : Caractérisation des membranes poreuses Porteuses de charges, Les cahiers du CFM n° 4 « Membranes et Electrochimie », Editeur AMD,sous presse

[70] : M.Y. JAFFRIN, L.H. DING, COUVREUR CH., KHARI P., Effect of ethanol on Ultrafiltration of bovine albumin solutions with organic membranes, In: Journal of Membrane Science no.124/(1997).

[71] : M.R. WIESNER, AND S. CHELLAM "Mass Transport Considerations for Pressure- Driven Membrane Processes in Potable Water Treatment, In Journal American Water Works Association, 83(1) (1992).

[72] : G. Belfort., R.H. Davis, A.L. Zydney, The behavior of suspensions and Macromolecular solutions in crossflow microfiltration, In: Journal of Membrane Science, No.96/(1994).

[73] : ME. HERNANDEZ ROJAS, bioréacteur à membranes immergées pour le traitement D'eaux usées domestiques : influence des conditions biologiques sur les performances du Procédé.I.Toulouse (2006).

[74] : R. VAN KAAM, Bioréacteur à membranes immergées pour le traitement d'eaux usées Domestiques : influence des conditions de filtration et l'hydrodynamique sur les Performances du procédé. Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse(2005).

[75] : B. TANSEL, BAO WY, TANSEL IN. Desalination 129 (2000).

[76] : E. Drioli, A. Criscuoli et E. Curcio. Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities. Membrane Science and Technology Series. Livre. Chapitre 2. 11. P 41-73. 2006.

[77] : Deluzarche, J-P. Hindermann, R. Kleffer, J. Chem. Res. S. 72, M. 1981, 934.

[78] : J-M. Benett, J-V. Smith, positions of cations and moleculs in zéolites with the Fauyasite type Fromework.Mater.Res.Bull, 1968, 3, 933-940

[79] : H-S. Sherry, J.phys.chem, 1966, 70, 1158.

[80] : J-W.Ward, J.Phys.chem, 1966, 70,1178.

[81] : R-M. Barrer, L-V-C. Rees, M. Sham Suzzoha, J.Inorg.Nucl.chem, 1966, 28,629.

[82] : H-S. Sherry, J.Phys.chem, 1968, 72,4086.

[83] : A. Maes, A. Cremers, Trans.Faraday Soc, 1975, 71,265.

[84] : M.A.khedim'synthese d'un alimini-silicate et l'application à l'élimination des métaux lourds'.2010.U.Mostaganem

[85] : Rege, S.U. and Yang, R.T. (1997). Limits for air separation by adsorption with lix zeolite, Industrial and Engineering Chemistry Research 36, 5358-5365.

[86] : K. E. Hamilton, E. N. Coker, A. Sacco, Jr., A. G. Dixon et R. W. Thompson, The ef-Fects of the silica source on the crystallization of zeolite Nax, Zeolites 1993,

[87] : Eken-Saraçoğlu, N. And Çulfaz, M. (1999). Clinoptilolite zeolite as a builder in nonphosphated detergents, Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 34, 1619-1626.

[88] : F.Boualem 'contribution à l'étude de l'effet des membranes polymériques biodégradables sur des microorganismes utilises dans des procèdes de catalyse et de séparation'.U.Mostaganem(2010)

[89] : Mohan .D, Pittman C.U., P.H. Steele Jr., Colloid Interface Sci. 297 (2006) 489–504.

[90] : Mohan .D, Singh K.P., Water Res. 36 (2002) 2304–2318.

[91] : Naseem .R and Tahir .S.S, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using Bentonite as an adsorbent. Wat. Res., 33(11) (2001) 3982–3986

[92] : Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Le Cloirec P, Environ. Sci. Technol. 36(2002) 2067–2073.

[93] : P. Duverneuil, B. Fenouille et C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issus des traitements des effluents, Editeur Lavoisier (1997).

[94] : Adriano D.C. Trace elements in the environment. Springer Verlag, New York. (1986).

[95] : Fergusson J. E. Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants. New Zetland journal of science. Vol 23, p2830, (1980).

[96] : Méthodes Spectrométriques d'analyse Et de caractérisation Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne

[97] : Académie des science. Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et Leur gestion. Rapport 42. (1998).

[98] : Darmendrail, D. ; Baize, D. ; Barbier, J. ; Freyssinet, P. ; Mouvet, C. ; Salpéteur, I. ; Wavrer, P. Fonds géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale. BRGM/RP-50518-FR, 93 p. (2000).

[99] : Mckenzie, A B. Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and and radiocesuim in swttish ombrophic peats. The science of the total environment, Vol.203,2, p. 115-127,(1997).

[100] : Miquel, M. Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques., N° 2979 Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques., N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat. (2001)

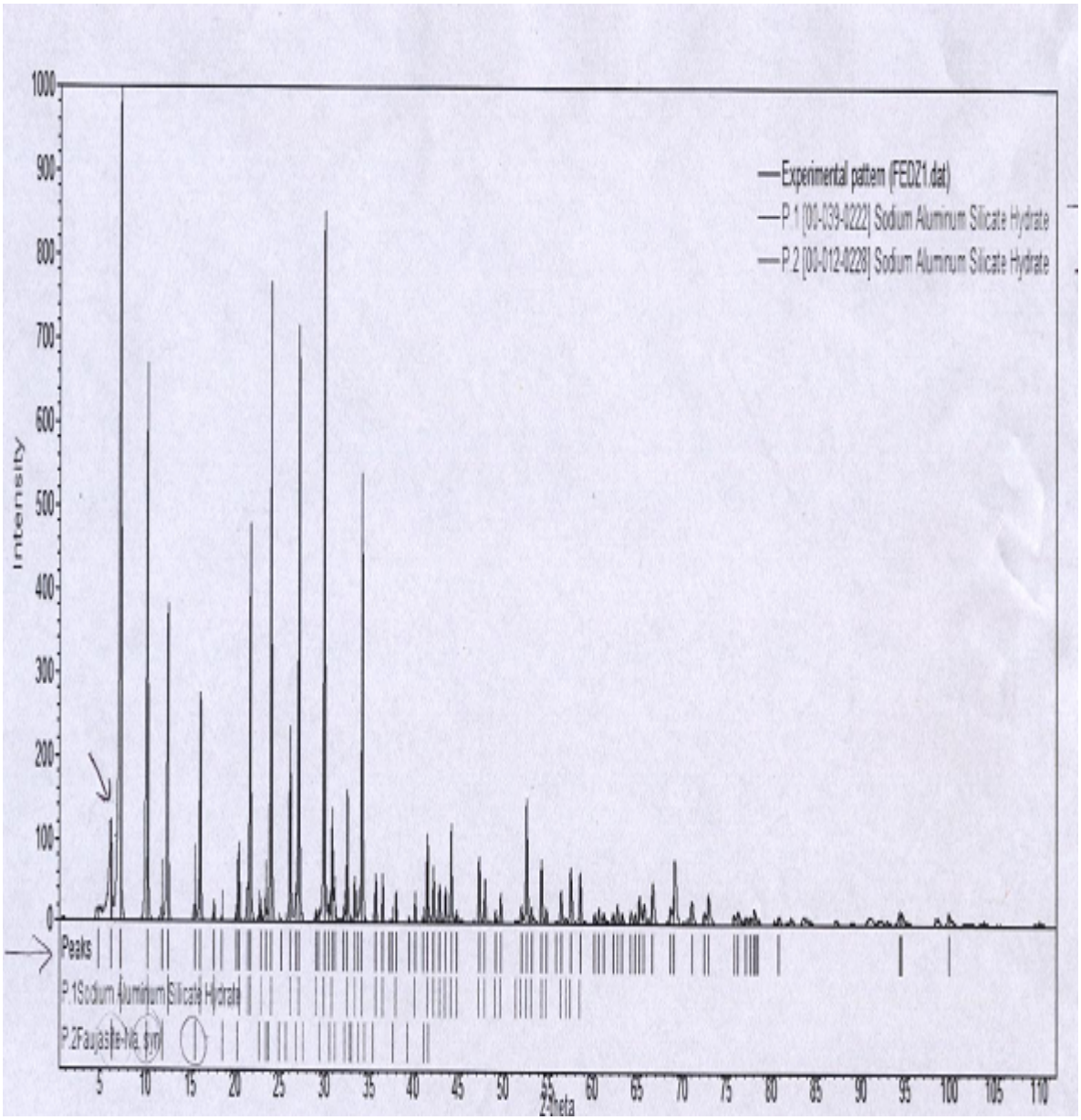
[101] : Bourgois J. Traitements chimiques et physicochimiques des déchets, technique de L'ingénieur, G 20070-9. 2000.

[102] : Rapport relatif au Plomb et Cadmium Rapport établi avec la contribution du Centre Anti Poison et l'Institut National d'Hygiène (Ministère de la Santé)

[103] : H.Boulkrah 'Etude comparative de l'adsorption des ions de plomn sur defferent adsorbant'.U.Skikda (2008)

ANNEXES

Annexe 1 : Représentation de diffractogramme de rayons X sur poudre des cristaux de zéolithe Na-X



Résumé

La présence des métaux lourds dans un grand nombre de rejets constitue un souci majeur pour les pouvoirs publics par les conséquences néfastes pouvant avoir lieu sur l'environnement ce qui rend leurs traitement impératif.

L'objectif fixé dans ce travail est d'évaluer l'efficacité de la zéolithe Na-X et les membranes polymérique à base de « l'amidon et la bentonite avec ajout de charbon actif » vis -à -vis l'élimination du cadmium et plomb. Une étude expérimentale de l'influence de certains paramètres a été réalisée afin de permettre l'optimisation de la rétention des deux métaux.

Les résultats de cette étude montrent les deux procédés étudiés s'avèrent des moyens efficaces vis-à-vis la dépollution des eaux chargées en cadmium et plomb. Les zéolithes Na-X présente des performances de rétention satisfaisantes pour le cadmium et le plomb comparativement aux membranes polymériques.

Mots clés : zéolithe, membranes, dépollution, métaux lourds

Abstract

The presence of heavy metals in a large number of rejection constitutes a major concern for the public autorities from the fatal conséquences bieng able to take place on the environment what makes their treatement imperative

The objective set in this work is to evaluate the effectiveness of zéolithe Na-X and polymeric membranes containing « starch and bentonite with activated carbon addition » opposite the elimination of cadmium and lead.An experimental study of the influence of some parameters was carried in order to allow the optimisation of the retention of the both metals.

The results of this study show that the both processes studied prove to be efficient ways opposite the depolltion of water charged of heavy metals.Zéolithe Na-X present satisfactory performance of retention for cadmium and lead compared to the polmeric membranes

Key words : zeolithe,membrans,depollution,heavy metals

ملخص

و جود المعادن الثقيلة في عدد كبير من مياه الصرف هو مصدر قلق كبير للحكومات من الآثار السلبية التي يمكن أن تحدث على البيئة مما يحتم ضرورة تصفيتها.

الهدف في هذا العمل هو تقييم فعالية الزيوليت والأغشية البوليمرية على أساس "النشا والبنتونيت مع اضافة الكربون المنشط في إزالة الكادميوم و الرصاص . وقد أجريت دراسة تجريبية لتأثير بعض االعوامل لتمكين تعظيم الاستفادة من الاحتفاظ بكلا المعدنين .

نتائج هذه الدراسة تظهر أن العمليتين طرق فعالة في إزالة التلوث من المياه التي تحتوي على الكادميوم و والرصاص.
الزيوليت له خاصية الاحتفاظ مرضيةللكادميوم والرصاص مقارنة بالأغشية البوليمرية

كلمات البحث الزيوليت، الأغشية والتلوث، المعادن الثقيلة