



**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM**

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

UNIVERSITE

Abdelhamid Ibn Badis

MOSTAGANEM

N° D'ORDRE : M ..../2012

# MEMOIRE

Présenté pour obtenir

## LE DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE: Génie des procédés

Option : Elaboration et valorisation des matériaux

Par

**BELHOUARI HOURIA**

**Etudes des propriétés adsorptives et séparatives des matériaux minéraux  
synthétiques**

Soutenu le : 14/03/ 2012

devant la commission d'examen:

E.ELANDALOUSSI	MCA	Université de Mostaganem	Président
A.CHOUIAH	MCA	Université de Mostaganem	Examineur
A.BELHAKEM	MCA	Université de Mostaganem	Examineur
A. FEDDAG	MCA	Université de Mostaganem	Rapporteur

## Dédicaces

*Je dédié ce modeste travail spécialement a mon très cher père et ma très chère mère, je ne saurais jamais assez leur exprimer ma grande reconnaissance ni leur*

*témoigner mon profond amour*

*Pour tout ce qu'ils ont fait pour moi*

*A mon frère Hamza et à mes sœurs Bahria, Amina, Saadia*

*A tous mes amies*

*A tous ceux qui me sont chers*

## Remerciements

Nous remercions dieu pour la science qu'il nous a enseignée et la patience qu'il nous a donnée.

Ce travail a été réalisé entièrement au laboratoire de chimie de l'université de mostaganem.

Que soient remerciés notre encadreur, maître de conférences. A.FEDDAG pour le sujet d'actualité qu'il nous a proposé pour les conseils précieux durant l'élaboration de ce projet, et surtout pour la confiance qu'il nous a témoigné et qu'il nous a accordé et pour les richesses qu'il nous apportés tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Je voudrais exprimer ma sincère reconnaissance à monsieur Ahmed BELHAKEM, maître de conférences à l'université de mostaganem pour ses suggestions et son savoir scientifique qu'il n'a cesse de me prodiguer et pouvoir accepte de faire partie de mon jury.

Je voudrais exprimer ma sincère reconnaissance à monsieur ALANDALOUSSI El Hadj maître de conférences à l'université de mostaganem pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepter de présider le jury.

Je remercie, également, monsieur A.CHOUIAH maître de conférences à l'université de Mostaganem d'avoir accepter de juger ce travail.

Enfin, nous voudrions exprimer nos reconnaissances à toutes les personnes qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce projet.

Que dieu vous bénisse tous.

# SOMMAIRE

## Introduction générale

### Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
I. Les zéolithes .....	3
I.1. Origine .....	3
I.2. Historique .....	3
I.2.1 L'historique des zéolithes.....	4
I.2.2. Le développement industriel .....	5
I.3. Les applications et les propriétés des zéolithes .....	7
I.3.1. L'échange ionique .....	7
I.3.2. L'adsorption .....	8
I.3.3. La séparation.....	9
I.3.4. La catalyse hétérogène.....	9
I.4. structure générale des zéolithes .....	11
I.5. Nomenclature et classification .....	13
I.5.1. Nomenclature .....	13
I.5.2. Classification .....	13
II. <i>Structure des zéolithes de type faujasite</i> .....	15
II.1. <i>Composition chimique</i> .....	15
II.2. Position des sites cationiques .....	17
III. Bref historique de l'obtention des zéolithes synthétique .....	20
III.1. <i>Synthèse des zéolithes</i> .....	21

III.1.1 <i>Gel</i> .....	22
III.1.2. <i>Nucléation</i> .....	22
III.2. Méthodes de synthèse des zéolithes à partir des produits purs.....	23
III.2.1. Méthode de cristallisation directe .....	23
III.2.2. Méthode de vieillissement .....	23
III.2.3. Méthode de germination .....	23
III.2.4. Les paramètres influents sur la synthèse des zéolithes .....	24
III.2.4.1. Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes.....	24
III.2.4.2. Effet de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes.....	25
III.2.4.3. effet de la durée de synthèse sur la cristallisation des zéolithes.....	24
III.3.. Synthèse des zéolithes à partir des produits naturels et produits purs .....	27
III.3.1. à partir des produits naturels.....	27
III. 2. Synthèse à partir des produits purs .....	28
III.4. L'échange ionique .....	28
III.4.1. étude cinétique de l'échange ionique.....	29
III.4.1.1.aspect théorique .....	29
III.4.1.2. processus de diffusion .....	30
III.4.1.3. processus de l'échange intra cristallin.....	32
III.4.2. Les isothermes d'échange ionique .....	35
III.5. Pollution et environnement .....	36
III.5.1.Généralités sur les métaux lourds .....	36
III.5.2.Propriétés physico-chimiques du plomb .....	36
III.5.2.Propriétés physico-chimiques du nickel.....	37
<b>Bibliographies</b> .....	38

## Chapitre II : synthèse des zéolithes X

II.1. Rappel bibliographique sur la zéolithe X.....	41
II.2. Synthèse des zéolithes NaX à partir des produits purs .....	42
II.2.1. Les réactifs utilisés.....	42
II.2.2. le procédé de synthèse.....	43
II.2.3 Techniques de caractérisation des zéolithes .....	45
II.2.3.1 diffractions des rayons x .....	45
II.2.3.2 Analyse par infrarouge .....	52
Bibliographies .....	56

## Chapitre III : application à l'élimination des métaux

Introduction .....	58
III.1 Source de métaux lourds dans notre environnement .....	59
III.2. Les procédés d'élimination ou de récupération des métaux lourds .....	59
III.3. Élimination du plomb et du nickel par zéolithe NaX (en système discontinu) .....	60
III.3.1. Mode opératoire .....	61
III.3.2. Produits et appareillages utilisés .....	61
III.3.3. Méthode analytique .....	62
III.3.4. Obtention de la courbe d'étalonnage du plomb.....	
III.3.5. Obtention de la courbe d'étalonnage du nickel.....	
III.3.6. Etude de l'effet de la masse de la zéolithe et de la température sur l'élimination des métaux lourds (Ni, Pb).....	65
III.3.6.1. Résultats pour l'élimination du plomb et du nickel pré séparément.....	71
III.3.7. Etude de la cinétique d'échange .....	74
III.3.7.1. Processus de diffusion.....	74

III.3.7.1.1. Echange de la zéolithe NaX avec les deux métaux.....	74
<b>Bibliographies</b> .....	80
<b>Conclusion générale</b> .....	82

---

## **Introduction**

Le déversement de déchet contenant des métaux lourds, notamment en milieu aquatique (mer, rivière), conduit à l'accumulation des ions métalliques dans les organismes (plantes, poissons) et à leur transfert à l'homme via la chaîne alimentaire.

Cette accumulation des métaux lourds dans les eaux, l'air et les sols constitue un sérieux problème environnemental qui touche presque tous les pays de monde.

La résolution de ce problème c'est la récupération de ces métaux par l'utilisation de l'un de ces procédés l'extraction par solvant, séparation par membrane, l'adsorption, et l'échange par les zéolithes.

Les zéolithes sont des solides poreux cristallisés. 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 [1-7].

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 existant 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 et l'élimination des métaux lourds ; c'est sur cette dernière est basé notre travail.

*La zéolithe X, objet du présent travail, est une zéolithe à une structure bien définie et un rapport Si/Al varié entre 1 et 1.5, qui possède des propriétés d'adsorption et d'échange ionique remarquable.*

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse de la zéolithe X et sa caractérisation par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge suivi par l'application de cette zéolithe synthétisée à l'élimination des métaux lourds tels que le nickel et le plomb.

Le présent travail est composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé des généralités sur les zéolithes et à leur différentes applications en générale et la faujasite (X et Y) en particulier.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié la synthèse de la zéolithe X et la caractérisation par rayon X et infra rouge.

Et finalement le troisième chapitre nous avons étudié l'application de la zéolithe X pour l'élimination de nickel et de plomb.

---

## Chapitre I : Etude bibliographique

### **I. Les zéolithes :**

#### **I.1. Origine :**

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

- **Les zéolithes naturelles** : elles se sont formées en plusieurs centaines ou milliers d'années, là où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec des eaux souterraines alcalines, ou dans les couches de dépôts organiques de bassins superficiels. Elles sont très rarement pures (plus ou moins contaminées par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes). Les zéolithes naturelles sont impropres à beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles. Des zéolithes ont même été trouvées sur Mars [2].
- **Les zéolithes synthétiques** : elles présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme, elles conviennent à diverses applications, tel que la catalyse hétérogène en lit fluidisé (pour l'industrie pétrolière en particulier). Il peut fabriquer des structures zéolithiques naturellement inconnues, qui maximisent l'efficacité d'opération pour lesquelles elles sont destinées. La recherche sur la synthèse des zéolithes est importante, et encouragée par la croissance du marché. Elles ne nécessitent comme matière première que de la silice et de l'alumine, qui sont parmi les composants minéraux terrestres les plus abondants. Le potentiel de production des zéolithes synthétiques est donc presque illimité.

---

La figure suivante représente quelques zéolithes naturelles :



**Gonnardite**



**Natrolite**

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

## **I.2. Historique :**

### **I.2.1. L'histoire des zéolithes :**

L'histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il y a 250 ans par le minéralogiste suédois Axel Fredrik Cronstedt qui a découvert la stilbite qui, par suite de sa grande teneur en eau, gonflait quand on le chauffait dans une flamme [1]. À cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydratés), Cronstedt donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs *zéo* et *lithos* : la pierre qui bout. Pendant près de 200 ans,



**Figure I.2. La stilbite**

C'est seulement vers 1925 que les propriétés extraordinaires des zéolithes éclatèrent aux yeux des scientifiques : adsorption, échange des cations, catalyse, déshydratation, etc.

---

En 1927, Leonard décrit le premier usage des rayons x pour l'identification dans la synthèse minérale. Les premières structures des zéolithes sont déterminées en 1930 par Taylor et Pauling.

Barrer commence son travail de pionnier dans l'adsorption des zéolithes et leur synthèse. Il propose la première classification, basée sur des considérations de tailles moléculaires. En 1948, il rapporta la première synthèse complète d'une zéolithe analogue à la zéolithe naturelle Mordenite.

Depuis les années 50, la synthèse de nouvelles zéolithes, au nombre actuel de 200, est devenu un domaine majeur de la chimie [3].

### **I.2.2. Le développement industriel :**

#### **a. Les zéolithes 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.

---

## **b. les zéolithes synthétiques :**

Les travaux de Barrer, dans le milieu des années 1940, poussent R.M. Milton à étudier la synthèse de zéolithe et à tester de nouvelles techniques de séparation et de purification de l'air. De 1949 à 1954, R.M. Milton et D.W. Breck découvrent un nombre significatif de zéolithes commercialement intéressantes, les zéolithes A, X et Y. Ainsi, en 1954, *Union Carbide* commercialise pour la première fois des zéolithes synthétiques comme une nouvelle classe de matériel industriel servant à la séparation et à la purification.

En 1959, *Union Carbide* commercialise un procédé de séparation des isoparaffines utilisant des zéolithes : C'est la première utilisation industrielle utilisant les caractéristiques de « tamis moléculaire » des zéolithes. La même année, *Union Carbide* commercialise une zéolithe de type Y comme catalyseur pour les réactions d'isomérisation ; c'est la première utilisation industrielle des propriétés catalytiques des zéolithes.

En 1962, *Mobil Oil* introduit des zéolithes synthétiques de type X pour catalyser le craquage de molécules (pour notamment valoriser des coupes lourdes des pétroles). De 1967 à 1969, *Mobil Oil* synthétise des zéolithes à haute teneur en silice et des zéolithes de type ZSM-5.

En 1974, *Henkel* introduit les zéolithes A dans la fabrication des détergents comme remplaçant des phosphates qui sont soupçonnés d'être mauvais pour l'environnement

En 1977, l'industrie utilise largement les zéolithes : 22 000 tonnes de zéolithe Y sont utilisées pour le craquage catalytique. [4].

---

### **I.3. Les applications et les propriétés des zéolithes :**

La cristallinité, la gamme de tailles et de formes des pores existante, le large panel de compositions chimiques possibles, font que les zéolithes ont trouvé leur place dans un grand nombre de procédés. La production mondiale atteint actuellement 4 millions de tonnes par an. Les zéolithes sont utilisées comme échangeurs d'ions. Par exemple, suite au désastre de Tchernobyl en 1986, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs ( $^{137}\text{Cs}$ ) [5], dans des procédés de séparation (n-paraffines et iso-paraffines) et de stockage (stockage de l'hydrogène par exemple) ou en tant que catalyseur.

#### **I.3.1. L'échange ionique :**

La principale application industrielle des zéolithes est l'échange ionique. Les tonnages utilisés sont nettement supérieurs à ceux des applications en adsorption et catalyse [6].

Utilisation des zéolithes pour :

- \* Déminéralisation des eaux
- \* Récupération des métaux nobles
- \* Dépollution des effluents aqueux
- \* Accroissement de l'acidité pour la catalyse

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'hétéro-élément 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, cations ammonium quaternaires 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  $\text{Na}^+$  sont généralement les cations de compensation.

**Tableau. I.1.** Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique.

Applications	Zéolithes (type structural)	Rôles	Réf.
Détergence	Zéolithes A (LTA) et Zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau	[8]
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordénite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention $^{137}\text{Cs}^+$ , $^{90}\text{Sr}^{2+}$	[9]
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Rétention : $\text{NH}_4^+$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	[9]
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Régulateur de pH	[9]

### I.3.2. L'adsorption :

Les zéolithes font partie de la classe des adsorbants microporeux, elles présentent des caractéristiques qui leur sont propres telles que : des fenêtres d'accès à la microporosité de dimension constante et uniforme. De plus elles possèdent un grand volume poreux.

La présence de pores de taille fixe détermine la sélectivité à l'entrée des pores et aussi au niveau des cages internes lorsqu'elles sont présentes. Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans :

- La déshydratation et la purification des gaz et des liquides (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages).
- Elimination de  $\text{H}_2\text{S}$  des fumées d'usines.
- Elimination des produits sulfurés présents dans certaines fractions pétrolières.

- 
- Séchage des gaz
  - Séchage des solvants organiques
  - Séchage d'enceinte pour vide poussé
  - Séchage dans les réactions inhibées par l'eau

Les zéolithes les plus utilisées sont : Na-X (FAU), Na-A (LTA), Ca-A (LTA) [10].

### **I.3.3. La séparation :**

Les propriétés de séparation des zéolithes sont beaucoup plus utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des *n*-paraffines dans un mélange contenant des *n* et *iso*-paraffines sur la zéolithe 5A (LTA) [10]. La zéolithe Ca-A (LTA) est capable de séparer un mélange de *n*-hexane et 3- méthyl-heptane. Un autre exemple est celui de la séparation d'un mélange de para et méta xylène sur la zéolithe HZSM-5 (MFI) [11]. La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX (Low Silica X, Si/Al = 1, code structural FAU) est aussi un procédé important [12].

### **I.3.4. La catalyse hétérogène :**

Les propriétés acides des zéolithes [13, 14] 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 hétérogène [15, 16]. 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.

Plusieurs réactions de chimie organique ont été explorées sur diverses zéolithes, la revue de Venuto [17] regroupe une grande partie des réactions possibles sur ce type de matériau. Ainsi, l'industrie pétrolière profite largement de ces propriétés pour la valorisation des fractions du pétrole lors de son raffinage. La fraction d'essence peut être augmentée par craquage d'hydrocarbures et l'indice d'octane peut croître par formation de produits branchés (alkylation, craquage, hydrocraquage, isomérisation,...). La transformation du méthanol en essence et en oléfines est également possible au moyen de réactions catalysées par des zéolithes.

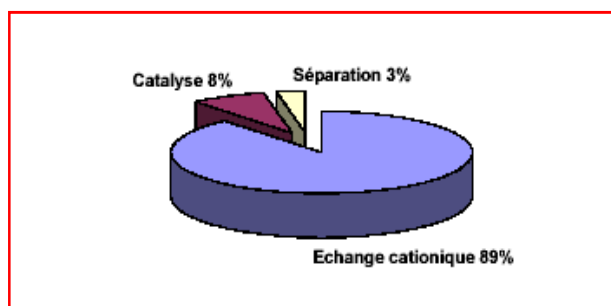
Le Tableau I.2 regroupe l'essentiel des procédés mis en œuvre dans l'industrie du pétrole lors du raffinage du pétrole, ainsi que quelques autres procédés, et les différentes zéolithes utilisées. Comme on peut le voir, seul un petit nombre de zéolithes est utilisé en catalyse à l'échelle industrielle. 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.

**Tableau .I.2** : Zéolithes entrant en jeu dans les procédés de raffinage en pétrochimie et dans quelques autres procédés

<b>Raffinage et pétrochimie</b>
craquage (USY - "Ultra Stable Y zeolite" (FAU))
hydrocraquage (zéolithe Y (FAU), Offretite (OFF)-Erionite (ERI))
alkylation (ZSM-5 (MFI), Mordenite (MOR))
Déparaffinage (ZSM-5(MFI), Pt/SAPO-11 (AEL), Mordenite (MOR), Erionite (ERI))
isomérisation (ZSM-5 (MFI), Ferrierite (FER))
conversion méthanol - essence, MTG (ZSM-5 (MFI))
oxydation (TS-1 (MFI))

L'utilisation des zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans leur microporosité (zéolithes protonées). La taille des pores est aussi un facteur important puisque la formation d'un produit dont le diamètre cinétique est en adéquation avec celui des pores de la zéolithe réduit le pourcentage de produits non désirés.

Le pouvoir catalytique peut être modifié par l'ajout de métaux nobles à l'intérieur des pores pour conduire à des catalyseurs bifonctionnels. Dans ce cas, la partie métallique joue un rôle dans les réactions d'hydrogénation - déshydrogénation et la partie zéolithique dans les réactions catalytiques acides.



**Figure I.3. Domaine d'application des zéolithes**

---

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

- Des supports pour enzymes (les zéolithes 4A (LTA) et X (FAU) pour le glucose oxydase) [18],
- Des compléments nutritionnels dans l'alimentation animale (Clinoptilolite (HEU)),
- Une aide à la fermentation par adsorption de l'éthanol dans le milieu de fermentation,
- Des agents antibactériens (nanoparticules d'Ag, Cu ou Zn dans les zéolithes) [10].

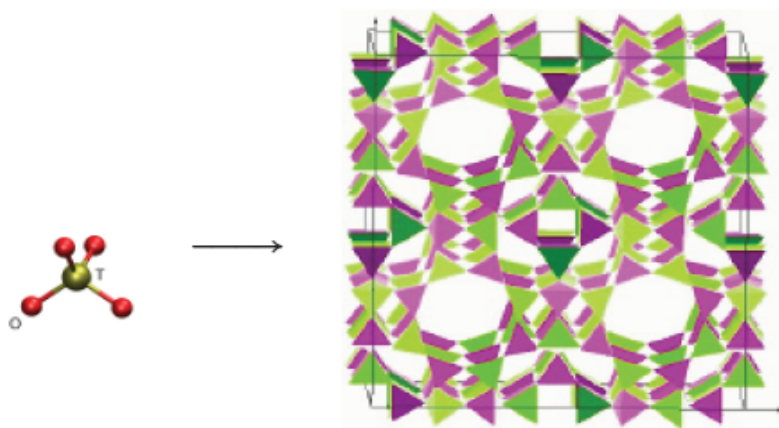
D'autres auteurs [19, 20] ont reporté que les zéolithes pouvaient également être utilisées comme stabilisants de semi-conducteurs hautement dispersés (CdS, PbS) et ce pour des applications comme la photolyse de l'eau.

#### **I.4. Structure générale des zéolithes :**

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés poreux dont le réseau ou charpente zéolithique est construit par l'enchaînement tridimensionnel d'unités élémentaires tétraédriques,  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4^-$  liés par leurs sommets conformément à la règle de Lowenstein [21] qui dit que deux tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$  ne peuvent pas être consécutifs à l'intérieur de la charpente (**figure I.4.1**).

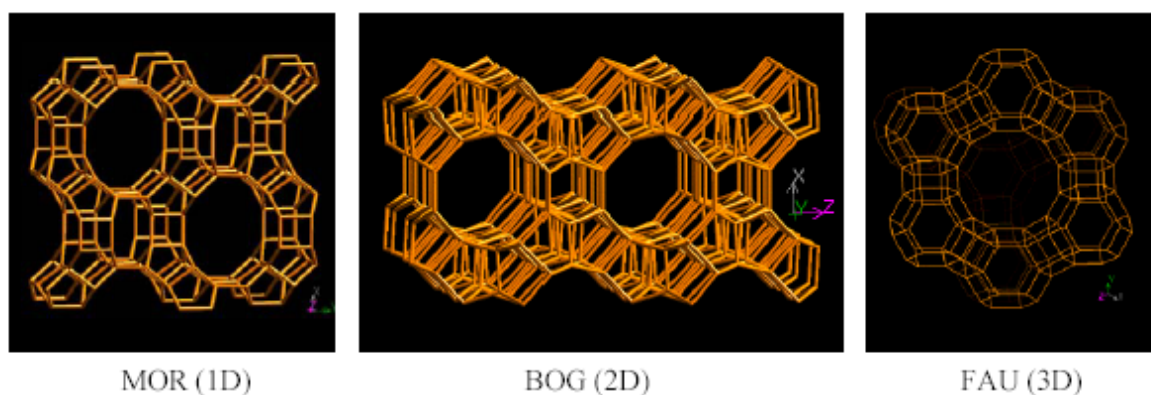
Ces enchaînements conduisent à des unités de construction plus complexes appelées unités secondaires, qui en s'assemblant, forment un réseau poreux régulier contenant des cavités (ou cages) et/ou des canaux de dimensions calibrées [22, 23]. Chaque type de zéolithe présente une distribution de taille de pores étroite et spécifique qui leur confère des propriétés de tamis moléculaires très utilisées en adsorption (sélectivité de taille). Chaque atome d'aluminium de la charpente induit une charge négative délocalisée sur le cristal qui est neutralisée par la présence de protons ou de cations en position extra-charpente (cations de compensation), d'où les propriétés d'acidité dans le cas des  $\text{H}^+$  et d'échange ionique sinon (adoucissement de l'eau) des zéolithes. Plus la zéolithe contiendra d'aluminium (limite  $\text{Si}/\text{Al}=1$ ), plus le nombre de cations et/ou protons augmentera et simultanément son caractère hydrophile.

Le squelette de la zéolithe peut aussi être modifié par l'introduction de cations métalliques autres que l'aluminium et le silicium, ou encore être désaluminé dans le but d'augmenter le rapport Si/Al et par conséquent le caractère hydrophobe de la zéolithe initiale.



**Figure I.4.1. Représentation schématique de la structure des zéolithes.**

Ces particularités structurales spécifiques, c'est-à-dire leur structure en cage à 1,2 ou 3 dimension 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-chimique de ces composés.



**Figure I.4.2. Différents types de canaux des zéolithes**

---

## **I.5. Nomenclature et classification :**

### **I.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 dimension moyenne des ouvertures de pores comme le cas ( $3\overset{\circ}{A}$  pour la 3A) ou à la dimension de la cavité ( $13\overset{\circ}{A}$  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** (Linde type A) ; **MOR** (Mordénite) ; **FAU**(Faujasite) ; **GME** (Gmelinite) ; **BOG** (Boggsite). De ce fait, un seul type structural LTA désigne les zéolithes 4A, ZK<sub>4</sub>, alpha, Na-A.

### **I.5.2. Classification :**

Les zéolithes sont constituées d'une chaîne de tétraèdres ( $AlO_4$ ) et ( $SiO_4$ ).


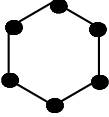
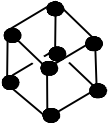
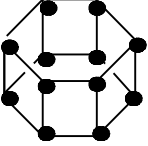
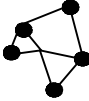
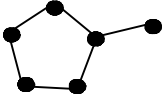
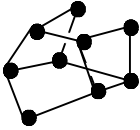
L'arrangement de ces tétraèdres s'opère selon trois modes distincts :

- \* 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 Chabazite.
- \* Suivant un réseau tridimensionnel où les cavités sont reliées entre elles par des canaux : cas de la X, Y, etc.

Le mode de liaison de ces unités de base que sont les tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4$ , diffère d'une zéolithe à une autre. Ceci conduit Meier [24] et Breck [25] à proposer une classification en sept groupes (tableau I.3). chaque groupe se singularise par une unité

structurale caractéristique appelée unité de construction secondaire S.B.U (Secondary Building Units). Par suite, l'unité octogonale, S8R, fut ajoutée.

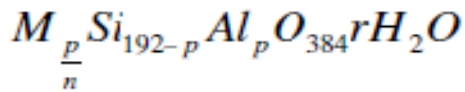
**Tableau. I.3 : Classification des zéolites selon le modèle S.B.U (Secondary Building Units).**

S.B.U	Symbole	Nombre de tétraèdres	Numéro du groupe	Exemple
	S <sub>4</sub> R	4	1	Phillipsite
	S <sub>6</sub> R	6	2	Erionite
	D <sub>4</sub> R	8	3	NaA
	D <sub>6</sub> R	12	4	Faujasite
	T <sub>5</sub> O <sub>10</sub> 4 - 1	5	5	Natrolite
	T <sub>8</sub> O <sub>16</sub> 5 - 1	6	6	Mordénite
	T <sub>10</sub> O <sub>20</sub> 4 - 4 - 1	9	7	Clinoptilolite

---

## II. Structure des zéolithes de type faujasite :

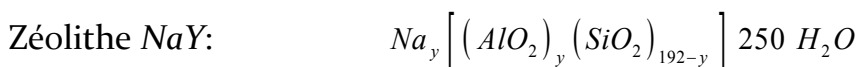
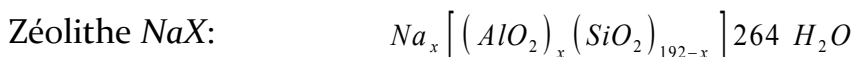
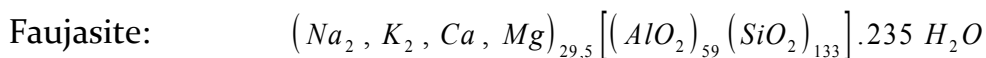
Les zéolithes X et Y sont des faujasites de formule chimique générale :



Avec  $n$  la charge portée par le cation compensateur,  $p$  le nombre d'atomes d'aluminium et  $r$  le nombre de molécules d'eau d'hydratation, dont les charpentes ont la même topologie mais qui diffèrent par leur rapport Si/Al. Pour la zéolithe X, il est compris entre 1 et 1,5 et pour la zéolithe Y, il est supérieur à 1,5 [26].

### II .1. Composition chimique :

On représente les mailles élémentaires de ce type de zéolite par les formules suivantes:



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

$x$  et  $y$  représentent le nombre d'Al par unité de maille et dépendent uniquement de la méthode de synthèse suivie.

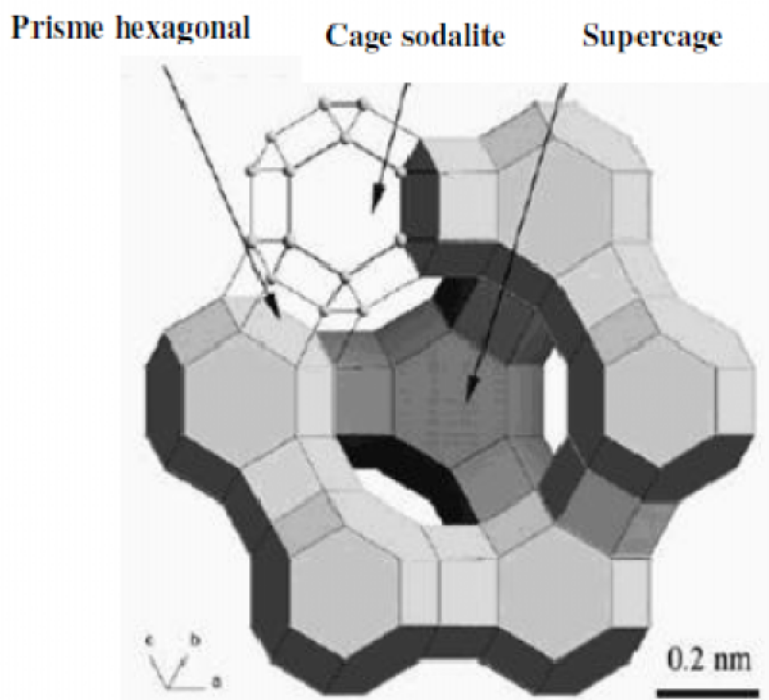
$x$  est compris entre 77 et 96, soit un rapport atomique Si/Al se situant entre 1 et 1,5.

$y$  est compris entre 48 et 76, soit Si/Al compris entre 1,5 et 3.

---

Les différentes unités secondaires de construction de ces zéolithes sont les suivantes :

- **La cage sodalite** qui est constituée par six fenêtres carrées et huit fenêtres hexagonales. Son diamètre interne est de 0,65 nm et celui d'accès de 0,22 nm (fenêtre à 8 polyèdres). Dans les zéolithes X et Y, chaque cage sodalite est liée par quatre prismes hexagonaux, sur quatre de ces huit faces hexagonales, à quatre autres cages sodalites.
- **Le prisme hexagonal** qui fait la liaison entre les cages sodalites : il possède deux fenêtres hexagonales parallèles et six fenêtres carrées.
- **La supercage** qui est une cavité délimitée par l'enchaînement particulier des cages sodalites et des prismes hexagonaux. Ce polyèdre compte vingt-six faces hexagonales et quarante huit sommets. Il a un diamètre interne de 1,18 nm et un diamètre d'accès de 0,74 nm (fenêtre à 12 polyèdres). Chaque supercage est liée à quatre autres supercages par des fenêtres dodécagonales.



**Figure II.1. Unités secondaires des zéolithes de type faujasite (X ou Y) [27]**

---

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

- Unité sodalite:  $5 \text{ à } 6 \text{ \AA}$
- Polyèdre à 26 faces:  $13 \text{ \AA}$
- Anneau hexagonal:  $2,5 \text{ à } 2,6 \text{ \AA}$
- Contour à 12 côtés:  $8 \text{ à } 10 \text{ \AA}$

Le réseau microporeux ainsi formé s'étend suivant les trois directions de l'espace générant une structure de type diamant groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , paramètre de maille  $a = 24,86 - 25,02 \text{ \AA}$

Les zéolithes Faujasite font partie des zéolithes à **larges pores** et possèdent une surface spécifique et un volume microporeux élevés, de l'ordre respectivement de  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  et de  $0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$  environ.

Comme toute zéolithe contenant des atomes d'aluminium, les zéolithes faujasite ont une charpente chargée négativement et nécessitent donc la présence de cations compensateurs extra-charpente. Selon la nature de ces derniers, les propriétés acido-basiques des zéolithes et donc leur activité catalytique et leur sélectivité d'adsorption varient. Elles sont modulables par échange ionique ce qui rend possible l'adaptation de la zéolithe à une application particulière par le choix du bon cation ou encore à une réaction de catalyse acide en introduisant des protons, tout en maintenant nulle la charge globale du solide [28,29].

## **II.2. Position des sites cationiques :**

Nous distinguons par maille de zéolithe les sites suivants.

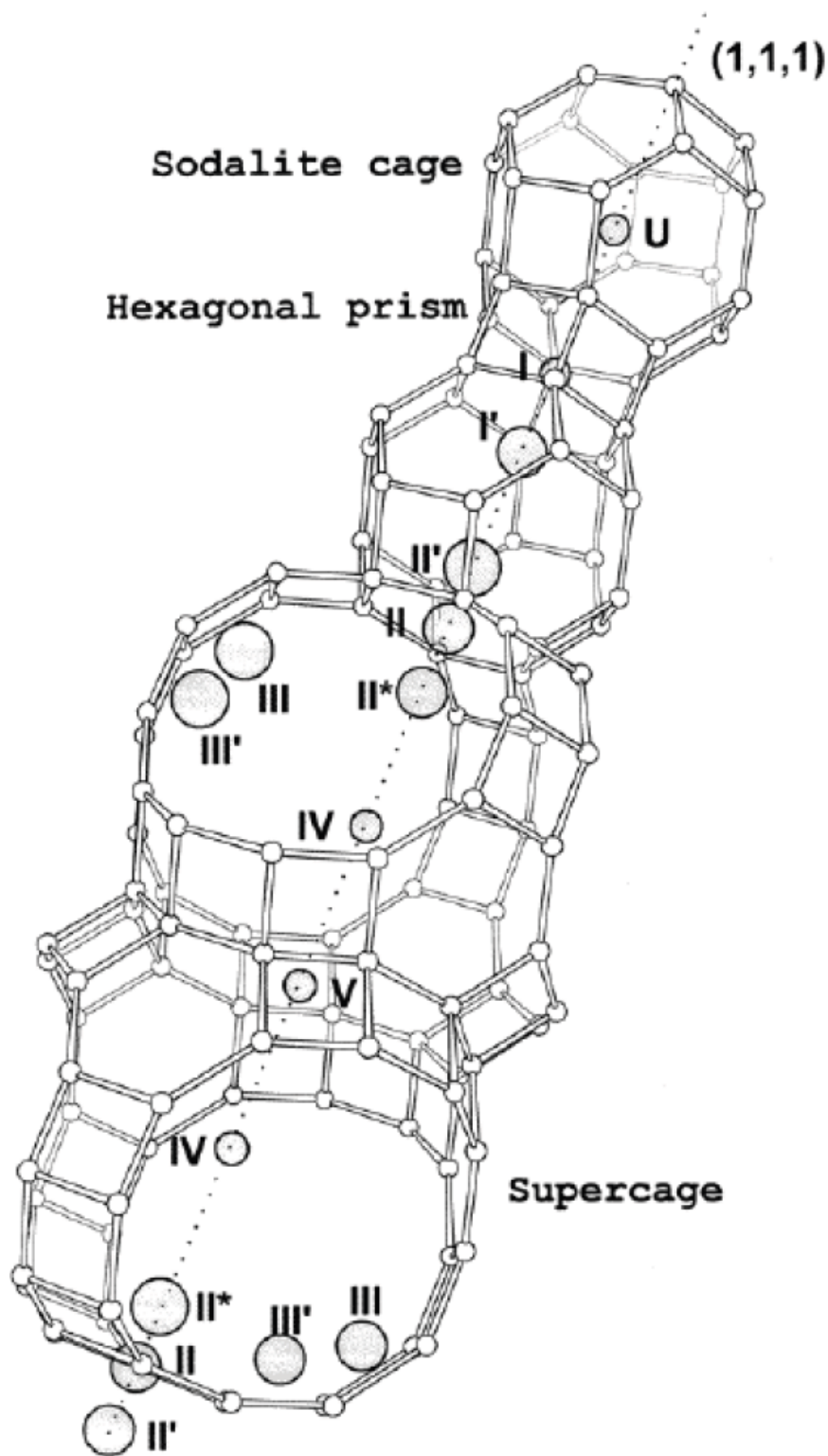
- \* 16 sites I, au centre du double anneau à 6 tétraèdres (prisme hexagonal) .
- \* 32 sites I', déduits des précédents par déplacement le long de l'axe de l'anneau.

- \* 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 supercages

Le nombre de sites est toujours supérieur au nombre de cations de compensations [30,31,32,33].

**Tableau. II.1: Caractéristiques des différents sites cristallographiques de la faujasite des espèces extra-charpentes. La classification a été proposée par Smith et al.**

Site cationique	Multiplicité	Localisation	Description
I	16	Prisme hexagonal	Centre du prisme hexagonal. Coordination octaédrique par les oxygènes.
I'	32	Cage sodalite	Sur l'axe [111] près d'une fenêtre du prisme hexagonal. Coordonné à 3 oxygènes.
II'	32		Sur l'axe [111], près d'une fenêtre hexagonale donnant sur la supercage.
U	8		Centre de la cage sodalite.
II	32	Supercage	Sur l'axe [111], au centre d'une fenêtre hexagonale entre la cage sodalite et la supercage. Coordonné à 3 oxygènes. Souvent regroupé avec le site II*.
II	32		Sur l'axe [111] dans la supercage, proche d'une fenêtre hexagonale donnant sur une cage sodalite. Souvent considéré comme un site II. Coordonné à 3 oxygènes.
III	48		Près des fenêtres tétraogonales, centré par rapport à la fenêtre.
III'	96		Proche de la fenêtre tétraogonale, mais décalé par rapport à son centre.
IV	8		Centre des supercages.
V	8		Centre de la fenêtre dodécagonale séparant deux supercages.
J	96		Dans la fenêtre dodécagonale, proche d'une fenêtre tétraogonale.



**Figure. II.2.** Représentation des positions des sites cristalllographiques le long de l'axe [111] de la faujasite.

---

### III. Bref historique de l'obtention des zéolithes synthétique :

Bien que les zéolithes soient connues depuis très longtemps (18<sup>em</sup> siècle), elles n'ont reçu une utilisation industrielle qu'à partir de 1950 (adsorbants industriels). La synthèse de ces matériaux a alors connu un essor très important.

En 1952, D.W.BRECK [34] montre que la zéolithe X est une variété synthétique de la faujasite naturelle, la seule différence réside dans rapport Si/Al (Ce rapport est de 4.7 pour la faujasite et de 1.5 pour la zéolithe X) et dans la nature des cations de compensation, Ca, Mg, Ba et Na pour la zéolithe X.

En 1954, Breck et N.A. ASCARA synthétisèrent une zéolithe du type X avec un rapport Si/Al compris entre 3 et 4 et en 1956, E.M.FLANIGEN synthétisa la même zéolithe avec un rapport Si/Al compris entre 4 et 5.7. Le changement des propriétés marquées, observé à partir du rapport Si/Al = 3, amena Breck et Colle à baptiser la zéolithe de rapport Si/Al compris entre 3 et 6 du nom de la zéolithe Y.

Cette zéolithe, de rapport Si/Al supérieur à celui de la X, était plus résistante aux acides et plus stable thermiquement comme l'avait suggéré Breck. La zéolithe Y n'a été introduite au marché qu'après que le brevet approprié en fut classé et ces propriétés catalytiques évaluées.

La maille élémentaire de cette zéolithe a pour formule :

$\text{Na}_{56} [(\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136}] 250 \text{H}_2\text{O}$  avec un paramètre de maille variant entre 24.30 et 24.85 selon le nombre d'aluminium de la charpente [35] et les cations de compensation.

### III.1. Synthèse des zéolithes :

La majorité des protocoles de synthèses de zéolithes décrivent des synthèses en milieu aqueux, à température modérée (80-350°) et à pression autogène («Verified Syntheses of Zeolitic Materials» Robson, *ed.* Lillerud, 2001). Le gel de synthèse est particulièrement complexe puisque les espèces chimiques mises en jeu évoluent au cours du temps (hydrolyse/condensation des espèces alumino-silicatées, dégradation du Template, ...) ainsi que leur état (colloïde/amorphe/cristallin). Cette complexité rend possible de nombreuses réactions chimiques dans le gel, dont les équilibres évoluent au cours de la cristallisation.

La cristallisation se produit en deux étapes : nucléation et croissance cristalline. Tout d'abord des entités de taille suffisante (*nuclei*) se forment. Dans un second temps, des entités constructives diffusent vers la surface du *nucleus* où elles sont intégrées.

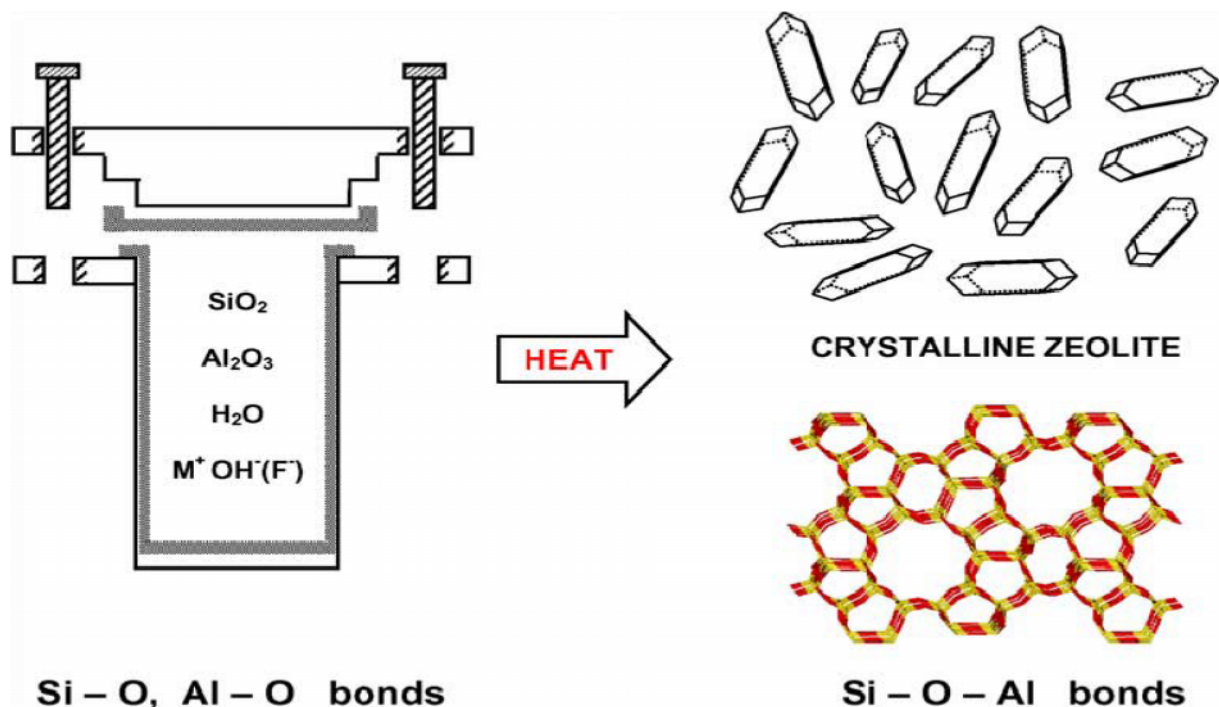


Figure.III.1.Synthèse hydrothermale des zéolithes [45]

---

### III.1.1. Gel :

Le gel de synthèse des zéolithes est composé d'une phase solide (cristalline, amorphe) et d'une phase liquide. La phase solide comporte des clusters, des précipités, des germes, des cristaux et des espèces colloïdales (agglomérats amorphes). La phase liquide est une solution aqueuse enrichie d'ions alumino silicatés plus ou moins polymérisés, d'ions hydroxyles OH ou fluorures F<sup>-</sup>, de cations (Na<sup>+</sup>, ...) et du Template. Les espèces amorphes sont dispersées dans la solution et jouent le rôle de sources de nucléation et de nutriments pour la croissance des cristaux (Mintova et *al*, 1999). L'un des grands problèmes de la compréhension de la chimie des zéolithes réside dans la difficulté à distinguer les phases liquide (espèces polymérisées) et amorphe (colloïde), donc de quantifier la concentration de la phase amorphe (Cundy & Cox, 2005).

### III.1.2. Nucléation :

Initialement, lors du mélange des réactifs, se forme un gel inhomogène, où les espèces chimiques n'interagissent que partiellement. Sous l'effet de la température, du temps et de l'agitation, des réactions de dissolution/condensation rendent possible l'établissement progressif d'un équilibre entre les espèces silicatées et aluminosilicates, résultant en une redistribution équilibrée des produits de réaction entre les phases solide et liquide. A ce stade, la phase liquide du gel contient de nombreuses espèces ioniques avec une large distribution de charges/masses. La polymérisation progressive des entités silicatées et aluminosilicatées modifie les propriétés du gel (concentration des espèces, viscosité). Les cations jouent un rôle structurant: ils s'entourent d'anions (polymères silicatés et aluminosilicates) pour former une sphère de coordination énergiquement favorable en induisant la géométrie de clusters particulières (Breck, 1974; Burkett & Davis, 1994; Brunner, 1992). Une phase pré-cristalline localement ordonnée (*nucleus*) se forme. La croissance de certains *nuclei* au-delà de la taille critique donne naissance à des *nuclei* stables (germes), précurseurs des cristaux de zéolithe.

Dans le cas des zéolithes (zéolithe X, mordenite) on s'attend à une nucléation primaire hétérogène à partir des espèces colloïdales issues de la phase amorphe (Mintova et *al*, 1999; Cundy & Cox, 2005;).

---

## **III.2. Méthodes de synthèse des zéolithes à partir des produits purs:**

### **III.2.1. Méthode de cristallisation directe :**

Méthode fréquemment utilisée dans toutes les synthèses des zéolithes, elle consiste en la cristallisation d'un mélange réactionnel contenant un aluminosilicate (argile, terre volcanique) ou une source pure de d'aluminium, des hydroxydes de sodium et/ou de potassium et un agent organique du type amine quaternaire. Le solvant généralement utilisé est l'eau déminéralisée

Le mélange ainsi obtenu, après homogénéisation à température ambiante, est porté à la température de cristallisation pendant quelques heures) plusieurs jours, sous pression autogène. Il est à noter que suivant cette méthode le domaine de cristallisation d'une zéolithe pure est relativement étroit. Dans la majorité des cas, plusieurs zéolithes coexistent [36].

### **III.2.2. Méthode de vieillissement :**

Pour cette méthode, le gel réactionnel contenant la source de silice et la source d'aluminium est laissé mûrir pendant une certaine durée à une température inférieure à celle de la cristallisation. Il se produit alors une réorganisation chimique et structurale qui touche à la fois la phase solide et liquide du gel réactionnel. Plusieurs travaux ont montré [37, 38,39].que le vieillissement présente un effet catalytique sur la cinétique de cristallisation et sur la nature de la phase formée ainsi que sa composition .la zéolithe nécessite un vieillissement de 24 heures sous agitation avant d'être portée à sa température de cristallisation.

### **III.2.3. Méthode de germination :**

La synthèse, selon cette méthode, se déroule en plusieurs étapes [40] :

- La 1<sup>ière</sup> étape consiste en la préparation d'un gel dit de nucléation (gel A), contenant : une source de silice, une source d'alumine (ou des aluminosilicates naturelles telles que les argiles), de la soude et/ou de la potasse et/ou une source basique d'ammonium quaternaire .l'eau déminéralisée est utilisée comme solvant

---

après homogénéisation, le gel est vieilli plusieurs heures (jours) selon la nature de la zéolithe, à une température inférieure à la cristallisation.

- La 2<sup>ème</sup> étape consiste en la préparation d'un gel dit de croissance (gel B).
- Le mélange (AB), constitué de 2 à 25 % en volume du gel A, est porté, après homogénéisation à température ambiante, à la température de cristallisation pendant une période allant de quelques heures à, plusieurs jours, sous pression autogène.

### **III.2.4. Les paramètres influents sur la synthèse des zéolithes :**

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

- 1) la nature des réactifs et la composition du mélange,
- 2) le pH (le rôle du minéralisateur),
- 3) le type de structurant utilisé,
- 4) le mûrissement,
- 5) l'ajout de germes,
- 6) la température,
- 7) l'agitation,
- 8) la durée de synthèse.

Une explication succincte du rôle joué par chacun de ces facteurs dans la synthèse des zéolithes sera donnée ci-dessous.

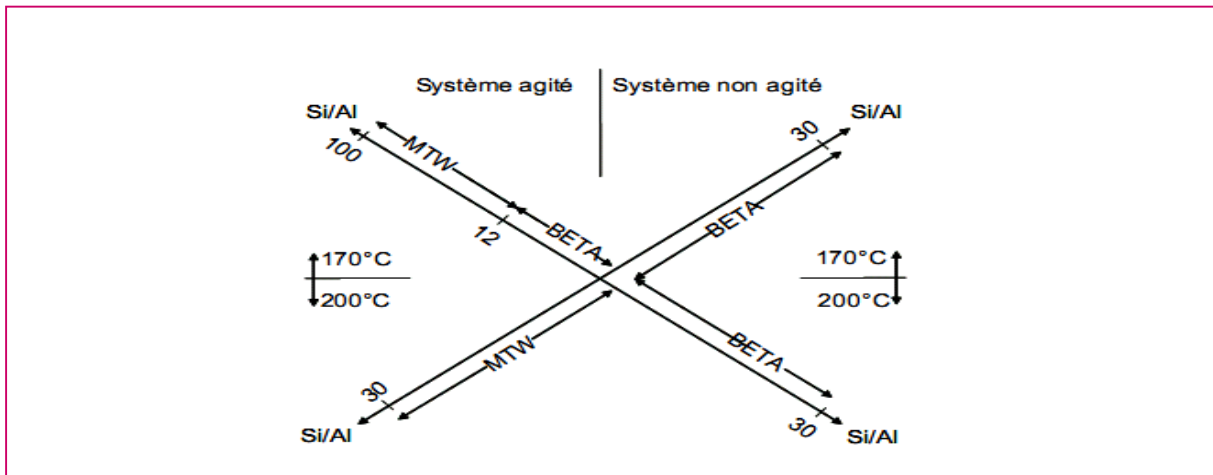
#### **III.2 .4.1. Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes :**

La température influence de différentes façons la synthèse des zéolithes, elle peut contrôler la vitesse de cristallisation, mais aussi le type de zéolithe formée. Généralement des températures de synthèse élevées conduisent à la formation de phases denses et des grands cristaux.

La vitesse avec laquelle le mélange réactionnel arrive à la température de réaction est aussi un facteur important. Le mode de chauffage le plus rapide est actuellement le chauffage par micro-ondes. L'atteinte rapide de la température de synthèse se traduit par une augmentation de la vitesse de dissolution du gel, une diminution de l'apparition des phases zéolithiques intermédiaires et une possible augmentation du rapport Si/Al dans le produit final [41].

**III.2 .4.2. Effet de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes :**

L'agitation permet une homogénéisation du mélange réactionnel et conduit à des cristaux présentant une distribution de taille très étroite. Elle peut avoir également une forte influence sur le type de zéolithe synthétisée. Ce dernier effet a été observé avec la synthèse de la zéolithe Bêta (BEA) en milieu fluoré [42]. Ainsi, pour des rapports Si/Al élevés, en milieu non agité la zéolithe Bêta est obtenue alors que la zéolithe ZSM-12 (MTW) cristallise en milieu agité (Figure III.2).



**-Figure III.2.** Influence de l'agitation sur la synthèse des zéolithes. Pour une même composition on obtient soit la zéolithe Bêta (BEA) en système non agitée soit la zéolithe ZSM-12 (MTW) en système agité [42]-

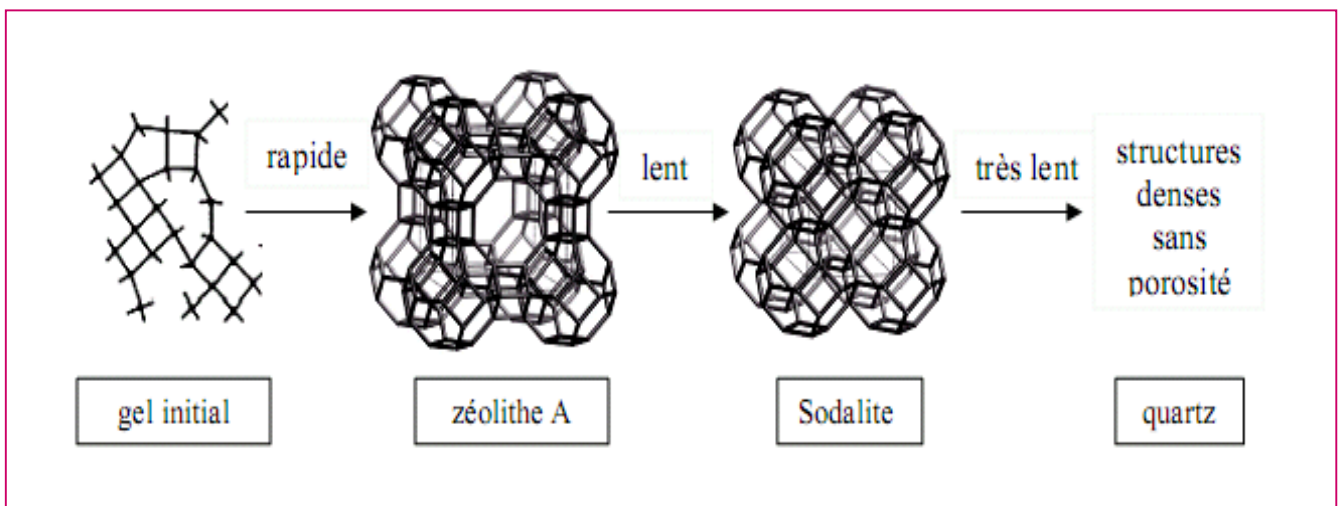
### III.2 .4.3.La durée de synthèse:

La durée de synthèse des zéolithes peut influencer :

- la morphologie et la taille des cristaux.
- la pureté de la zéolithe obtenue.

En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de synthèse trop courte conduira à une transformation partielle du gel en un type de zéolithe, par contre une durée de synthèse trop longue peut faire apparaître des phases thermodynamiquement plus stables non désirées (autres zéolithes ou quartz).

La cinétique de réaction joue aussi un rôle très important dans le contrôle des phases zéolithiques obtenues. La cristallisation des zéolithes suit la loi des réactions successives d'Ostwald. La phase initiale métastable sera suivie dans le temps par l'apparition de phases de plus en plus stables. Ceci est illustre sur la figure III.3 avec la transformation de la zéolithe A (LTA) successivement en Sodalite (SOD) et en quartz lorsque la durée de synthèse augmente [43].



**-Figure III.3.** Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A (LTA). Le premier produit formé est la zéolithe A. Avec une durée de réaction plus longue elle se transforme en Sodalite (SOD) puis en phase dense [43]-

---

Nous pouvons conclure que les facteurs contrôlant la synthèse des zéolithes sont très nombreux et que chacun d'entre eux a un rôle très important dans la formation du produit désiré. Pour bien comprendre les phénomènes qui contrôlent les mécanismes de formation des zéolithes, il est alors préférable de faire varier un seul facteur à la fois.

Les zéolithes sont généralement synthétisées à partir de produits purs commerciaux.

Cependant, dans la production industrielle, il est intéressant économiquement de remplacer ces produits par des matières réactives équivalentes, obtenues à partir de produits naturels, et donc à coût plus faible.

### **III.3. Synthèse des zéolithes à partir des produits naturels et produits purs :**

#### **III.3.1. à partir des produits naturels :**

- **Synthèse à partir d'argiles :**

Les argiles sont des aluminosilicates à structure feuilletée (phyllo-silicates) résultants de l'altération lente des matériaux primitifs tels que les feldspaths, les micas, les amphiboles et les pyroxènes.

Les argiles du groupe « smectites » sont des phyllo-silicates de type 2/1. Elles sont en effet composées de feuillets possédant une couche octaédrique d'aluminium prise en sandwich entre deux couches tétraédriques de silice.

Le déficit en charge positive confère une charge négative à la charpente. La formule

structurale s'écrit: 
$$Si_8 \left[ \underbrace{Al_{(4-x)}^{3+} R_x^{2+}}_{Mx} \right] O_{20} (OH)_4, nH_2O .$$

$R_x$  étant le cation de substitution et  $x$  indiquant la quantité d'aluminium substituée. La charge négative du feuillet est compensée par des cations hydratés ( $Mx$ ) généralement logés entre les feuillets.

---

La synthèse de zéolites à partir de smectites est difficile et cela pour deux raisons essentielles [49] d'une part elle nécessite une destruction préalable du réseau cristallin déjà existant; d'autre part, ces argiles contiennent de nombreuses impuretés, plus particulièrement, le magnésium qui est un structurant bidimensionnel et qui rend difficile la cristallisation des zéolites.

On peut toutefois citer les travaux de Drag et al. (1984) qui ont synthétisé des zéolites de type *X* à partir de montmorillonite calcinée à 897°C pendant 5 heures. Les produits obtenus sont contaminés par du quartz, impureté initialement présente dans l'argile et par de la phase amorphe. On note également la formation de zéolites *P* au cours de certains essais de synthèse de zéolite *X*. Dans le même ordre d'idée, nous citerons les travaux de Sassi et Hasnaoui [44, 45]; qui ont synthétisé des zéolites de type *Y* et *ZK<sub>4</sub>* à partir de bentonite et de Kaolinite préalablement calcinées en présence de sels. Les produits obtenus présentaient des taux de cristallinité élevés et une grande pureté.

### **III.3.2. à partir des produits purs :**

Dans ce but en utilisant des produits purs commercialisée ou synthétisée au niveau de laboratoire (aluminat de sodium et la source de silice).

La zéolithe synthétisé est très purs car les produits pur ne contient pas des impuretés par contre la zéolithe synthétisé avec des matières premières naturelles contient des impuretés et ça influe sur le rapport Si/Al.

### **III.4. L'échange ionique :**

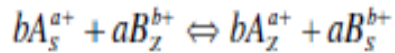
L'échange ionique [46, 47] est obtenu par la mise en contact de la zéolithe avec une solution aqueuse d'un sel contenant le cation à introduire. L'ensemble est maintenu sous agitation à une température donnée et pendant un temps fixé. La zéolithe échangée est séparée par filtration de la phase aqueuse, lavée à l'eau déminéralisée et séchée. La phase aqueuse et/ou la zéolithe sont analysées pour s'assurer que l'échange ionique a bien eu lieu et déterminer le taux d'échange obtenu.

Chaque zéolithe selon sa structure, la nature, la taille et la charge des cations échangés se comporte de manière singulière vis-à-vis de l'échange ionique. Celui-ci est

---

également influencé par la température d'échange, la concentration des cations en solution, la nature de l'anion associé, du solvant, etc.

L'échange ionique dans les zéolites correspond à un équilibre qui est traduit par :



Avec Z et S, les indices informant sur la localisation des cations A et B respectivement dans la zéolithe et dans la solution.

### **III.4.1. Etude cinétique de l'échange ionique**

#### **III.4.1.1) Aspect théorique**

La cinétique de l'échange ionique dans les zéolites étudie toutes les étapes de l'opération, à savoir:

- Le transfert des ions de la solution à la surface du solide.
- La diffusion au sein du cristal.
- L'échange de ces ions avec ceux implantés dans les sites.
- La diffusion de ces derniers vers la surface du solide.
- Le transfert de ces ions vers la solution.

---

### III.4.1.2 Processus de diffusion :

La réaction d'échange fait intervenir une espèce ionique A qui sera remplacée progressivement par une espèce ionique B. Selon F. Helfferich et coll, la force qui crée les flux ioniques dans les systèmes est le gradient de potentiel électrochimique. Ce dernier est la conséquence du gradient de concentration. Etant donné que les espèces ioniques possèdent différentes vitesses de diffusion, un ion donné diffuse différemment s'il est plus ou moins mobile.

Le gradient du potentiel électrique agit sur les ions de manière à ralentir la diffusion de l'ion mobile et à accélérer celle de l'ion le moins mobile, favorisant ainsi l'établissement d'une vitesse stationnaire d'inter-diffusion où le courant électrique résultant a une valeur nulle.

Le phénomène d'inter-diffusion suppose une diffusion simultanée des ions A et B de concentration  $C(A)$  et  $C(B)$ .

Si l'on considère que l'ion  $i$  est soumis à la fois aux deux gradients (électriques et de concentration), son flux ionique s'écrit alors:

$$\vec{j}_i = -C_i \mu Z_i^F \vec{\text{grad}} \phi - D_i \vec{\text{grad}} C_i \quad (1)$$

où  $D_i$  est le coefficient d'autodiffusion de l'ion  $i$  de charge  $Z_i$ ,  $C_i$  sa concentration,  $\mu$  sa mobilité et  $\phi$  le potentiel électrique.

A l'équilibre, le flux total est nul et le courant résultant de la migration des différents ions à une intensité nulle, la somme des charges électrique du courant est conservée. Le calcul permet de déterminer le coefficient d'inter-diffusion  $D(AB)$ .

La vitesse de diffusion intra-cristalline consiste à déterminer la variation de la concentration en fonction du temps et s'écrit à l'aide de l'opérateur *div.*:

$$\frac{\partial C(A)}{\partial t} = \text{div}.J(A) \quad (2)$$

Où 
$$\vec{J}(A) = -D(AB).\vec{\text{grad}} C(A) \quad (3)$$

Ces deux dernières relations combinées donnent:

$$\frac{\partial C(A)}{\partial t} = \text{div}[D(AB).\text{grad} C(A)] \quad (4)$$

Sachant qu'au début de l'échange, la concentration de l'ion entrant est nulle, le coefficient  $D(AB)$  prend une valeur constante et (4) devient:

$$\frac{\partial C(A)}{\partial t} = D(A)\text{div}.\text{grad} C(A) \quad (5)$$

Ou de façon générale:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D.\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

La résolution de l'équation différentielle ci dessus dans le cas de l'échange ionique admet la solution suivante:

$$Q = 8\pi.R^2.Co\sqrt{D.t/\pi} \quad (7)$$

$Q$  est la quantité d'ions  $Na^+$  libérée dans la solution,  $Co$  est la concentration limite atteinte dans la zéolite et  $D$ , le coefficient de diffusion. Les particules de la zéolite sont assimilées à des sphères de rayon  $R$ .

---

### III.4.1.3. Processus de l'échange intra-cristallin

Patterson a démontré dans le cas de la diffusion intra-cristalline que le temps de demi-réaction est égal à:

$$t_{1/2} = \frac{K r_0^2}{D_z}$$

Où  $K$  est le coefficient numérique qui dépend des conditions initiales et de la forme des particules,  $r_0$  la dimension moyenne des particules (en  $cm$ ) et  $D_z$  le coefficient de diffusion dans la zéolite (en  $cm^2/s$ ).

L'expression s'écrit différemment lorsqu'il s'agit de la diffusion extra cristalline:

$$t'_{1/2} = K' r_0 e(A_z) / D_z (A_s)$$

Où  $K$  est un coefficient numérique (de l'ordre de 2), fonction de la forme des cristaux, de l'épaisseur du film non agité, de la concentration ( $A_z$ ) du cation considéré dans la zéolite, de la concentration en solution ( $A_s$ ) et du coefficient de diffusion  $D_z$ . La diffusion intra-cristalline se produit lorsque expérimentalement nous avons  $t'_{1/2}$  très inférieur à  $t_{1/2}$ .

D.W Breck suggère que l'échange ionique est fonction de la diffusion des ions à l'intérieur de la structure cristalline; cependant, l'étape de diffusion, seule, est insuffisante pour expliquer toute la cinétique de la réaction d'échange. Ceci aurait été possible si les ions échangeables étaient situés dans un réseau régulier à canaux de grand diamètre.

Certains auteurs considèrent que si le phénomène diffusionnel est déterminant dans le cas de la migration des ions mobiles vers la structure cristalline, il n'en est pas de même pour les cations de compensation se trouvant dans les sites.

Dans ce cas, l'échange ionique entre les deux cations s'avère être l'étape déterminante. Ce processus d'échange a pu être identifié dans le cas des résines.

L'étude de la vitesse de réaction considère qu'un cation  $M^{n+}$  remplace  $n$  cations  $Na^+$ . L'implantation d'un cation  $M^{n+}$  nécessite l'extraction de  $n$  cations  $Na^+$  de leurs sites assez proches. La vitesse de réaction est donc proportionnelle à la probabilité de ce processus ainsi qu'à la concentration des deux cations.  $[Na^+]_z^n [M^{n+}]_s$

On considère que les étapes de transfert et de diffusion des ions sont à l'équilibre, que le potentiel électrochimique des ions  $M^{n+}$  est identique en tout point du système et que les concentrations des ions dans les phases sont proportionnelles entre elles.

La vitesse rapportée au volume s'écrit:

$$\frac{1}{n} \frac{d[Na^+]}{dt} = K [Na^+]_z^n [M^{n+}]_s$$

$K$  étant la constante de vitesse.

Comme l'ont fait plusieurs auteurs, nous négligerons la vitesse du processus inverse vu que la relation n'est valable que dans des situations éloignées de l'équilibre.

Le nombre d'ions  $Na^+$  dans la zéolite à un temps  $t$  est:

$$V_z [Na^+]_z = [Na^+]_z^0 \cdot V_z - [Na^+]_s \cdot V_s$$

$V_s$  et  $V_z$  sont les volumes respectifs de la solution et de la zéolite et l'indice  $i$ , la concentration de  $Na^+$  dans la zéolite ( $z$ ) et dans la solution ( $s$ ).

La conservation des charges donne:

$$n[M^{n+}]_s^0 = n[M^{n+}]_s^0 - [Na^+]_s$$

Où  $n[M^{n+}]_s^0$  désigne la concentration initiale des ions  $M^{n+}$  soit:

La concentration des ions  $Na^+$  dans la zéolite devient:

$$[Na^+]_z = \left[ [Na^+]_z^0 - [Na^+]_s \frac{V_s}{V_z} \right]$$

$$\frac{1}{n} \frac{d[Na^+]_s}{dt} = k \left[ [Na^+]_z^0 - [Na^+]_s \frac{V_s}{V_z} \right]^n \left[ [M^{n+}]_s^0 - \frac{1}{n} [Na^+]_s \right]$$

En posant:  $[M^{n+}]_s^0 = a$        $[Na^+]_z^0 = b$        $\frac{V_s}{V_z} = \beta$        $[Na^+]_s = c$

Nous obtenons la relation suivante:

$$\frac{dc}{dt} = K(b - \beta c)^n (na - c)$$

La résolution de l'équation différentielle donne pour:

$n = 2$ : 
$$\text{Ln} \frac{[2a(b - \beta c)]}{[b(2a - c)]} + \beta \frac{c}{b} \frac{[2a\beta - b]}{[b - \beta c]} = k(b - 2a\beta)^2 t$$

En désignant par  $F(t)$  le membre de gauche nous avons:

$$F(t) = K(b - 2a\beta)^2 t$$

$n = 3$ :

$$\text{Ln} \frac{3a(b - \beta c)}{b(3a - c)} - \frac{\beta c(b - 9a\beta)}{b(b - \beta c)} + \frac{(b^2 - 2ab^2 - 9a^3\beta^2)(2b\beta c + \beta^2 c^2)}{2ab^2(b - \beta c)^2} = k(b - 3a\beta)^3 t$$

En désignant par  $F(t)$  le premier membre, on obtient:

$$F(t) = k(b - 3a\beta)^3 t$$

### III.4.2. Les isothermes d'échange ionique :

On distingue cinq types d'isothermes.

- \* L'isotherme de type **(a)** est représentative d'un système où l'échange est en faveur du cation A sur la totalité du domaine de composition cationique de la zéolithe.

En revanche,

- \* L'isotherme de type **(b)** est représentative d'un système où l'échange du cation B par le cation A est défavorable.
- \* L'isotherme **(c)** est intermédiaire entre les isothermes **(a)** et **(b)** : lorsque la fraction équivalente du cation A est faible, la sélectivité de l'échange est en faveur de celui-ci mais quand cette fraction augmente, la sélectivité s'inverse.
- \* L'isotherme **(d)** représente le cas typique d'un équilibre où l'échange du cation B par le cation A est favorable mais limité. La présence d'une valeur limite du taux d'échange peut être due à un effet de taille.
- \* L'isotherme **(e)** présente une hystérésis qui, dans certains cas, traduit la formation d'une phase secondaire.

La figure représente les cinq types d'isothermes d'échange :

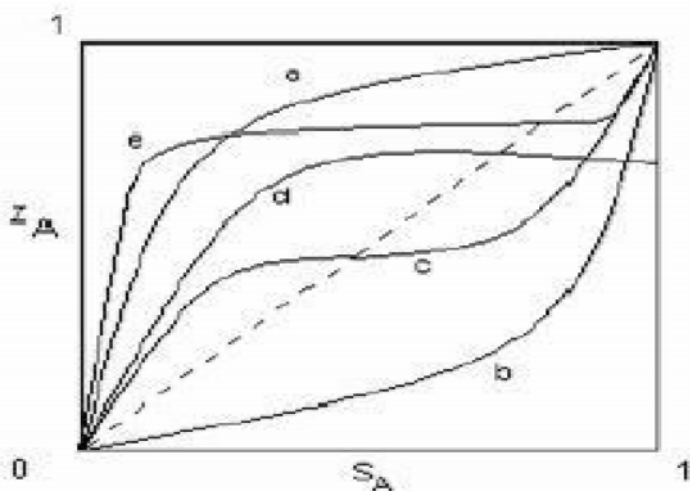


Figure III.4 : Types d'isothermes d'échange ionique possibles [47]

---

### **III.5 Pollution et environnement :**

La pollution des eaux et des sols, accidentelle ou volontaire, par certains produits chimiques d'origines industrielle (phosphates, métaux lourds, hydrocarbures, phénols, colorants,.....etc.) ou d'origine agricole (pesticides, engrais,.. ; etc.) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

L'importance qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître. Différentes instances internationales chargées à inspecter et de surveiller l'environnement (aux USA) sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus rigoureuses. [48]

#### **III.5.1.Généralités sur les métaux lourds :**

Les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/ml. 59 éléments du tableau périodique sont classés métaux lourds. 17 entre eux sont considérés comme très toxiques mais 13 sont classés polluants prioritaires, ce sont antimoine, arsenic, béryllium, cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel, sélénium, argent, thallium et zinc.

#### **III.5.2.Propriétés physico-chimiques du plomb :**

Les propriétés physico-chimiques du plomb méritent un bref rappel. C'est un métal lourd, gris-bleu, qui, lorsqu'il se présente sous sa forme massive, résiste bien à l'action corrosive des acides, alors que finement divisé il est attaqué par des acides aussi faibles que les jus de fruits, les acides gras de l'huile, l'acide acétique du vinaigre.

Le plomb fond à 327°C ; il émet des vapeurs vers 500°C, qui s'oxydent alors facilement au contact de l'air; il en est de même des poussières.

#### **Effet du plomb sur la santé :**

Pour ce que l'on en sait le plomb n'effectue aucune fonction essentielle dans le corps humain, il a seulement des effets nocifs.

---

Le plomb peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que:

Perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie

Augmentation de la pression artérielle

Problèmes aux reins

Perturbation du système nerveux

Perturbation du comportement des enfants: agressivité, comportement impulsif, hyperactivité.

Le plomb peut entrer dans le fœtus par l'intermédiaire du placenta de la mère et de ce fait causer des problèmes sérieux sur les systèmes nerveux et le cerveau de l'enfant à naître.

### III.5.3. **Propriétés physico-chimiques du nickel:**

Le nickel est un métal blanc argenté qui possède un éclat poli. Il fait partie du groupe du fer. C'est un métal ductile (malléable). On le trouve sous forme combinée au soufre dans la millérite, à l'arsenic dans la nickéline.

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, du laiton, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages. Il est ferromagnétique, et est fréquemment accompagné de cobalt. Il est particulièrement apprécié pour les alliages qu'il forme.

#### **a) Toxicité :**

Le Centre international de recherche sur le cancer classe le nickel dans les substances possiblement cancérogènes pour l'homme. L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles.

Le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. Plus de 12 % de la population y est allergique, dont une majorité de femmes. La réaction la plus fréquente est une dermatite de contact provoquées par un bracelet de montre, des bijoux fantaisie, des accessoires vestimentaires (boucles, boutons, fermetures éclair, etc.).

---

## Bibliographies du chapitre I:

- [1]: D-W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York, 771, 1974.
- [2] : I. Claire, Fialips et al, Icarus, volume 178, 74-83, 1<sup>st</sup> nov, 2005.
- [3] :A. Ghellink, N. Henry, Soriano, «Printemps des sciences -Bruxelles ». Université libre de Bruxelles, Département de chimie 2008.
- [4] : B. Lebeau, généralités sur les matériaux poreux, intérêt, mise en œuvre et application. Laboratoire de matériaux à porosité contrôlée (LMPC) UMR-CNRS 7016, UHA-ENSCMu Mulhouse, 2008.
- [5] CHELISHCHEV N. F., “Natural Zeolites ’93: Occurrence, Properties, Use.”, International Committee on Natural Zeolites, Ed. Ming D. W., Mumpton A., Brockport, New York, 525, 1995.
- [6] SCHMIDT W., “Handbook of porous solids”, Ed. Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J., WILEY-VCH, Weinheim, vol II, 1087, 2002.
- [7]: A. Corma, M-E. Davis, Issues in the synthesis of crystalline molecular sieves : towards the crystallization of low framework-density structures, ChemPhysChem 2004, 5,304, 2004.
- [8] : H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, *Tenside Surfact. Det*, 33, 385, 1996.
- [9] : A. Dyer, “An introduction to zeolite molecular sieves”, John Wiley & Sons Ltd, Bath Press, Bath, 1988.
- [10]: NAGY J. B., BODART P., HANNUS I. KIRICSI I., “Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials”, DecaGen Ltd., Szeged, 1998.
- [11] DYER A., “An introduction to zeolite molecular sieves”, John Wiley & Sons Ltd., Bath
- [12] TALU O., *Gas purification and separation*, 10 (3), 149, 1996.

- 
- [13] TOMLINSON A. A. G., “*Modern Zeolites, structure and function in detergents and petrochemicals*”, Materials Science Foundations , Ed. Magini M., Wöhlbier F. H., Trans Tech Publications Ltd, vol. III, 1998.
- [14] BHATIA C., “*Zeolite Catalysis: Principles and Applications*”, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1990.
- [15] DWYER F. G., “*Catalysis of Organic Reactions*”, Ed. Moser W. R., Dekker M., New York, 39, 1981.
- [16] CHEN N. Y., GARWOOD W. E., DWYER F. G., “*Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*”, Dekker M. Inc., New York, 1989.
- [17] CHANG C. D., *Catal. Rev.-Sci. Eng*, **25**, 1, 1983.
- [18] S.D.ZHDANOV, *Molecular Sieves, Soc.of.chem.Ind*, 62, London (1968).
- [19] TKACHENKO O. P., SHPIRO E. S., WARK M., SCHULZ-EKLOFF G., JAEGER N. I., *J. Chem.Soc. Faraday Trans*, **89** (21), 3987, 1993.
- [20] WARK M., SCHULZ-EKLOFF G., JAEGER N. I., *Catal. Today*, 1991, **8**, 467.
- [21] W. Lowenstein, *Amer.Mineralog.*, **39**, 92(1954).
- [22] R. M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press, London (1978)
- [23] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley-Interscience, New York (1974)
- [24] W; M.Meier, *molecular sieves ,Soc. of Chem. Ind, Londres*, 10(1968)
- [25] D.W.Breck, *Molecular sieves Zeolite, Adv.Chem*
- [26] D. M. Ruthven, *Principales of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley & Sons, New York (1984)
- [27] Ph. Ungerer, B. Tavitian, A. Boutin, *Applications of Molecular Simulation in the Oil Gas Industry*. Editions Technip, Paris (2005)
- [28] C. Pichon, *Thèse- Université de Bourgogne, Dijon* (1999)
- [29] H. Sherry, *Handbook of zeolite science and technology*. (Ed. S. M. Auerbach, K. A. Carrado;P. K. Dutta) Marcel Dekker Inc., New York 1007-1062(2001)
- [30] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, Chichester, p. 149, 1988.

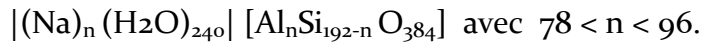
- 
- [31] H. Upadek, B. Kottwitz et B. Schreck, Zeolites and novel silicates as raw materials for detergents, *Tenside, Surfactants, Detergents*, 33, 385-392, 1996.
- [32] W.J. Mortier, E. Van de Bossche, J.B. Uynrhoeven, *Zeolites* 4, 41(1984).
- [33] A.N. Fitch, H. Jobic, A. Renouprez, *J. Phys. Chem.* 90, 1311(1986).
- [34] C. Masson, Thèse de Doctorat, Poitiers, (1981).
- [35] D.H. Olson, *Zeolites* 15, 439(1995).
- [36] G.E. BOYD, A.W. ADAMSON, L.S. MYERS. *J. AM. chem. Soc.* 69-2836. (1947).
- [37] M. SASSI, Thèse de Magister, Université d'Oran, (1993).
- [38] A. HASNANOUI, Thèse de Magister, Université d'Oran, (1995).
- [39] L. MOUDAFI, Thèse de Doctorat, Montpellier, France, (1985).
- [40] D.W. BRECK, « Zeolite molecular sieves », J. Willey (1974).
- [41] P. Caulett, J. Hazm, J-L. Guth, J-F. Joly, J. Lynch, F. Raatz, *Zeolites*, 12, 240, 1992.
- [42] R-J. Francis, D. O'hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 19, 3133, 1998.
- [43] R - W. Thompson, M - J. Huber, *J. Cryst. Gr.* 56, 711, 1982.
- [44] W. Gauthier, thèse Doctrat, Université Louis Pasteur Strasbourg (2004).
- [45] Colin.S.Cundy. Paul A. Cov, review the hydrothermal synthesis of zeolite :precursors intermediates and mechanism 82.2005
- [46] H. Sherry, *Handbook of zeolite science and technology*. (Ed. S. M. Auerbach, K. A. Carrado; P. K. Dutta) Marcel Dekker Inc., New York 1007-1062(2001)
- [47] C. Pichon, *Thèse- Université de Bourgogne, Dijon* (1999)
- [48] mémoire de magister Amirouche Leila université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
- [49] Burkett S.L., Davis M.E *J. Chem. Phys.*, 98, 4647 (1995).

## Chapitre II : Synthèse de la zéolithe NaX

### II.1. Rappel bibliographique sur la zéolithe X (FAU) :

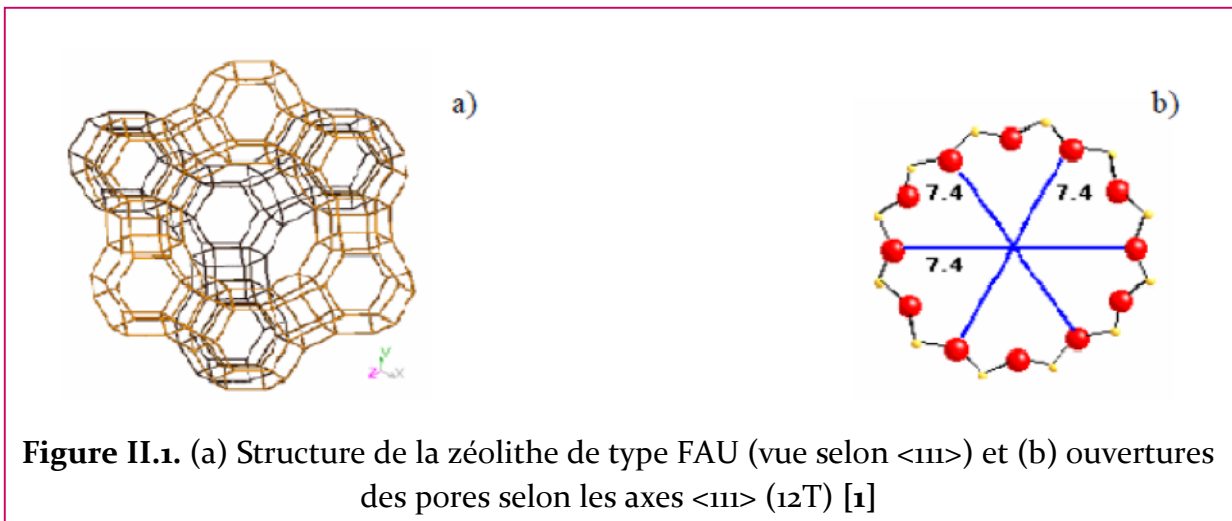
#### II.1.1 Composition chimique :

La formule générale de la zéolithe X (FAU) est :



La zéolithe X (FAU) cristallise dans le système cubique (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ) avec paramètre de maille :  $a = 24,74 \text{ \AA}$  [1].

Sa structure très ouverte ( $13,3$  éléments T /  $1000 \text{ \AA}^3$ ) (Figure II.1. (a)) possède, de part sa symétrie cubique, un système tridimensionnel de canaux parallèles aux directions  $\langle 111 \rangle$  avec des ouvertures constituées de cycles à douze tétraèdres de  $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$  (Figure II.1.b).



Plusieurs méthodes de synthèse ont été proposées dans la littérature ; la synthèse de gros cristaux de zéolithe X (FAU) ( $40 \mu\text{m}$ ) a été décrite par Warzywoda *et al.* [2].

## Partie Expérimentale :

### II.2. Synthèse des zéolites NaX à partir des produits purs :

#### II.2.1. Les réactifs utilisés :

Différentes sources d'aluminium et silicium ont été utilisées pour la synthèse de la zéolithe NaX.

- 1) - Aluminate de Sodium pur
- 2) - Aluminate de Sodium synthétisé au laboratoire
- 3) - Chlorure d'Aluminium anhydre

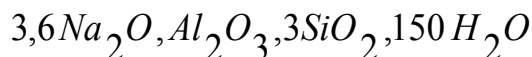
**Tableau II.1 :** Les réactifs de départ utilisés

Sources des réactifs	Les réactifs
Sources 1	<i>NaAlO<sub>2</sub></i> (56% $Al_2O_3$ , 40% $Na_2O_3$ , 5% $H_2O$ ) Carlo Erba. <i>Silicate de Sodium Solution</i> (27.35% $SiO_2$ , 8.3% $N_2O$ , 64% $H_2O$ ) ( $d=1.37$ ) Merck. <i>NaOH</i> en pastilles: Merck. $H_2O$ Bidistillé
Sources 2	<i>NaAlO<sub>2</sub></i> synthétisé. <i>Silicate de Sodium Solution</i> (27.35% $SiO_2$ , 8.3% $N_2O$ , 64% $H_2O$ ) ( $d=1.37$ ) Merck. <i>NaOH</i> en pastilles: Merck. $H_2O$ Bidistillé.
Sources 3	$AlCl_3$ Anhydre Merck. <i>Silicate de Sodium Solution</i> (27.35% $SiO_2$ , 8.3% $N_2O$ , 64% $H_2O$ ) ( $d=1.37$ ) Merck. $H_2O$ Bidistillé

---

## II.2.2. Le procédé de synthèse :

La composition stœchiométrique molaire de gel de départ est celle qui a donné le meilleur rendement en zéolithe X à partir de produits purs à savoir :



Dans tous les cas, les synthèses sont effectuées selon un même protocole. Dans un flacon en polypropylène qui contient l'eau distillée, et sous agitation on ajoute la quantité nécessaire d'hydroxyde de sodium, puis la source d'aluminium et la source de silice.

Le gel ainsi obtenu est agité pendant 24 heures à une température ambiante. Ce dernier est placé dans une étuve chauffée à une température fixe de 90°C pendant une durée de 8 heures sans agitation suivant le mode opératoire. Après cristallisation le produit est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que la solution ait un pH de 8 à 9 puis séché à 80 °C dans une étuve.

Après chaque utilisation, les chemises en Téflon (ou bien les réacteurs en polypropylène) sont placées dans un bain d'acide fluorhydrique à 40 % pendant 24 heures, puis rincées à l'eau distillée, ce qui assure une dissolution complète des cristaux résiduels provenant de la synthèse.

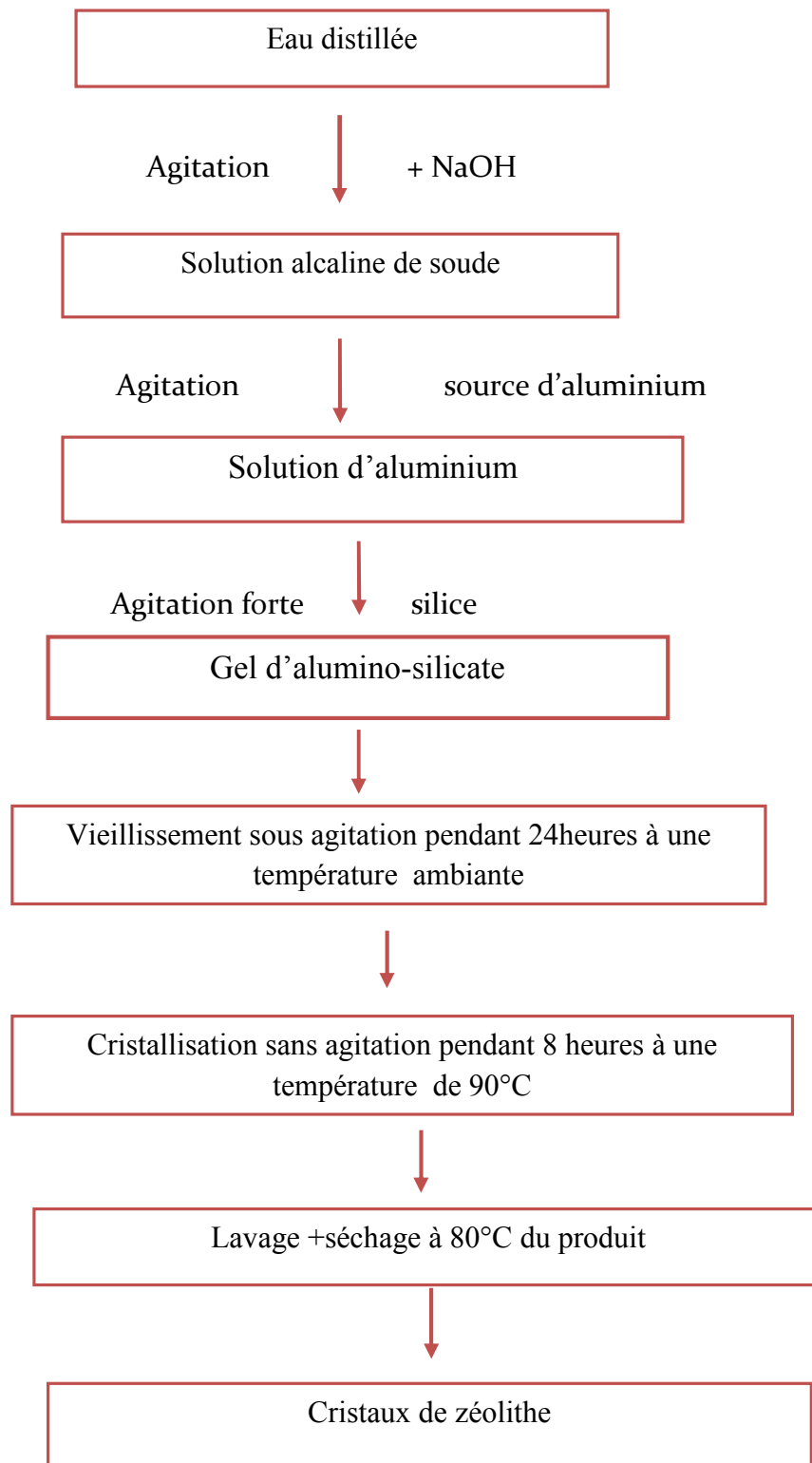
Ce protocole de synthèse pour les sources (1, 2)

Pour la troisième source qui est le chlorure d'aluminium anhydre, La zéolite *NaX* nécessite une composition du mélange réactionnel suivante :



Le même protocole expérimental que le précédent sauf pour le temps d'agitation du gel qui est de 30 min, la cristallisation à 90°C pendant 48 heures et le séchage ce fait à 100°C [3].

Ce procédé est schématisé sur la figure :



**Figure II.2:** Procédé de synthèse de zéolithe X

---

## II.2.3. Techniques de caractérisation des zéolithes :

### II.2.3.1. 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  $\theta / 2\theta$  du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support [4,5].

Les enregistrements des diagrammes des échantillons sous forme de poudre ont été réalisés de manière systématique, avec un diffractomètre Siemens D5000, équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie  $K\alpha$  d'une longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Les conditions d'acquisition sont un intervalle d'angle  $2\theta$  variant de  $5$  à  $45^\circ$  par pas de  $0,02^\circ$  avec une accumulation de  $5$  secondes par pas.

Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards).

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre Phillips, de type PW 1009/80, avec goniomètre vertical et en utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre. Pour la détermination du taux de cristallinité des zéolithes synthétisées nous avons utilisé la méthode utilisée par Howeil (1963) qui donne le pourcentage de cristallinité selon [6]:

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

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 Les références standard utilisées sont les zéolithes commerciales [7,8,9] tableau (II.2).

**Tableau (II.2) : caractéristiques des principaux pics de la NaX**

<b>2<math>\theta</math></b>	<b>d (Å)</b>	<b>hkl</b>	<b>I relative</b>
<b>6.12</b>	<b>14.450</b>	<b>111</b>	<b>100.0</b>
<b>10</b>	<b>8.849</b>	<b>220</b>	<b>10.1</b>
<b>11.73</b>	<b>7.546</b>	<b>311</b>	<b>3.2</b>
<b>15.46</b>	<b>5.742</b>	<b>331</b>	<b>6.1</b>
<b>23.31</b>	<b>3.817</b>	<b>533</b>	<b>6.3</b>
<b>26.65</b>	<b>3.345</b>	<b>642</b>	<b>3.3</b>
<b>30.30</b>	<b>2.950</b>	<b>822</b>	<b>1.9</b>
<b>30.94</b>	<b>2.890</b>	<b>555</b>	<b>6.2</b>
<b>31.98</b>	<b>2.798</b>	<b>840</b>	<b>2.0</b>
<b>33.59</b>	<b>2.668</b>	<b>664</b>	<b>3.6</b>

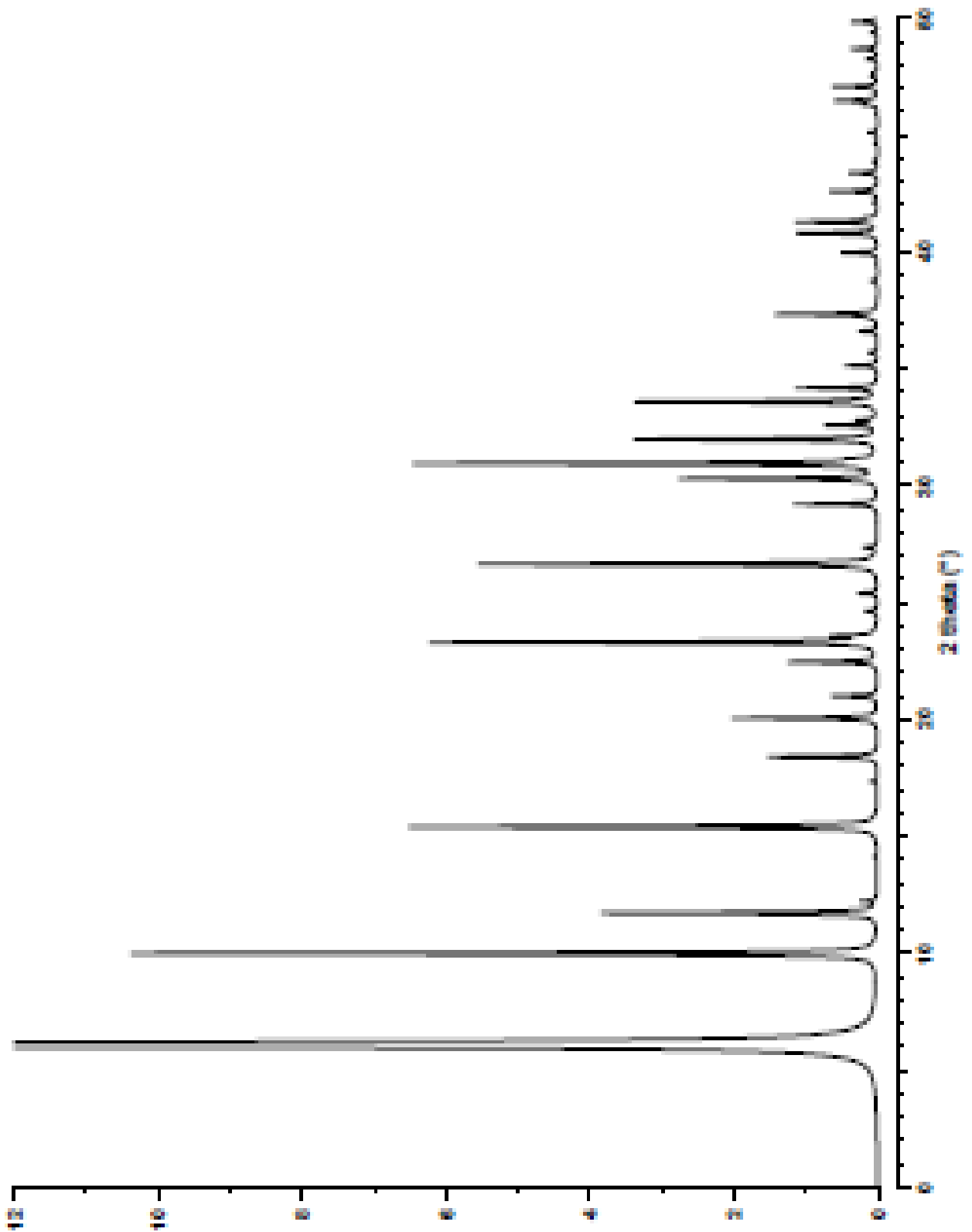
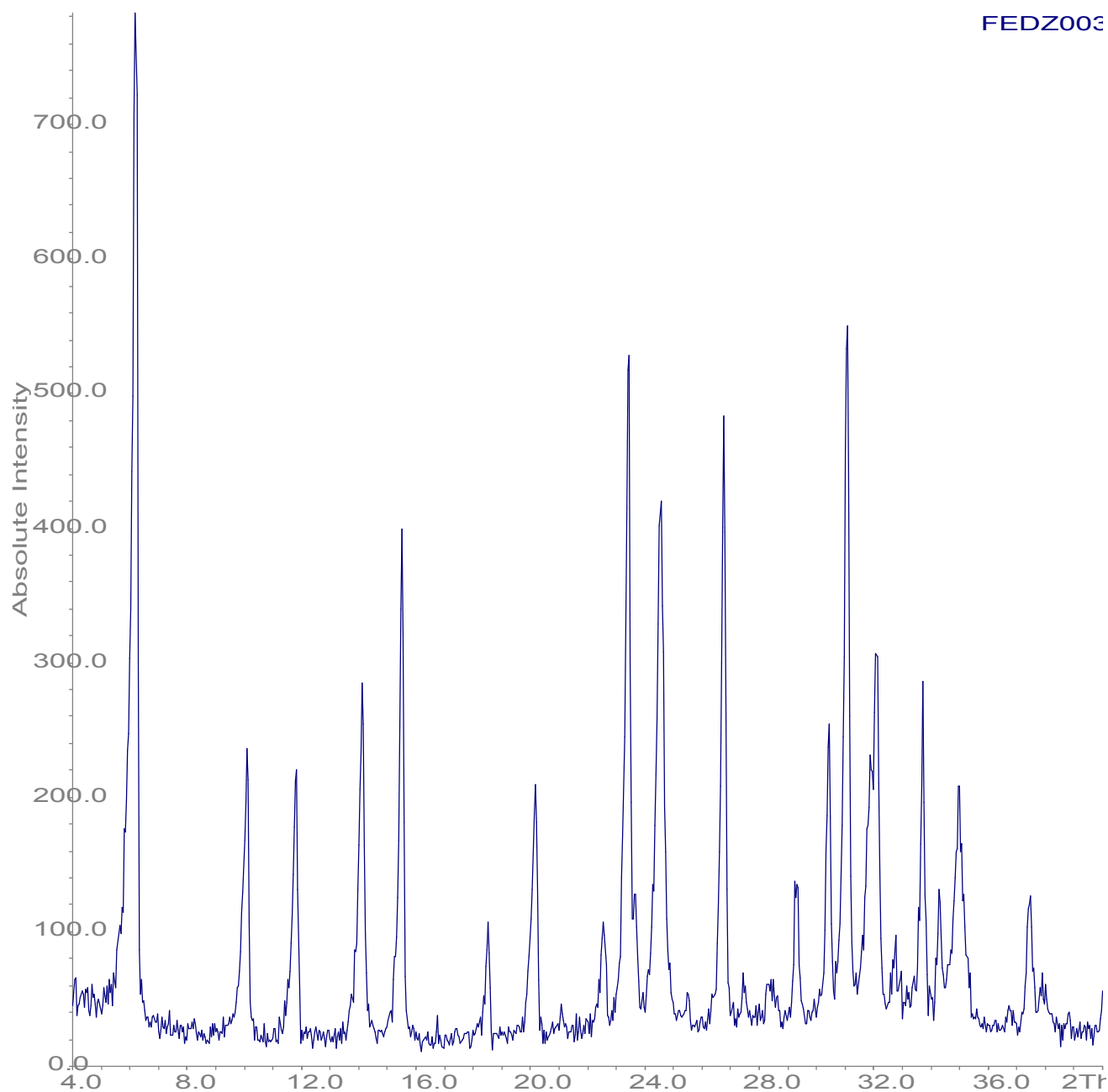


Figure .II.3. La zéolithe NaX de référence [8]

---

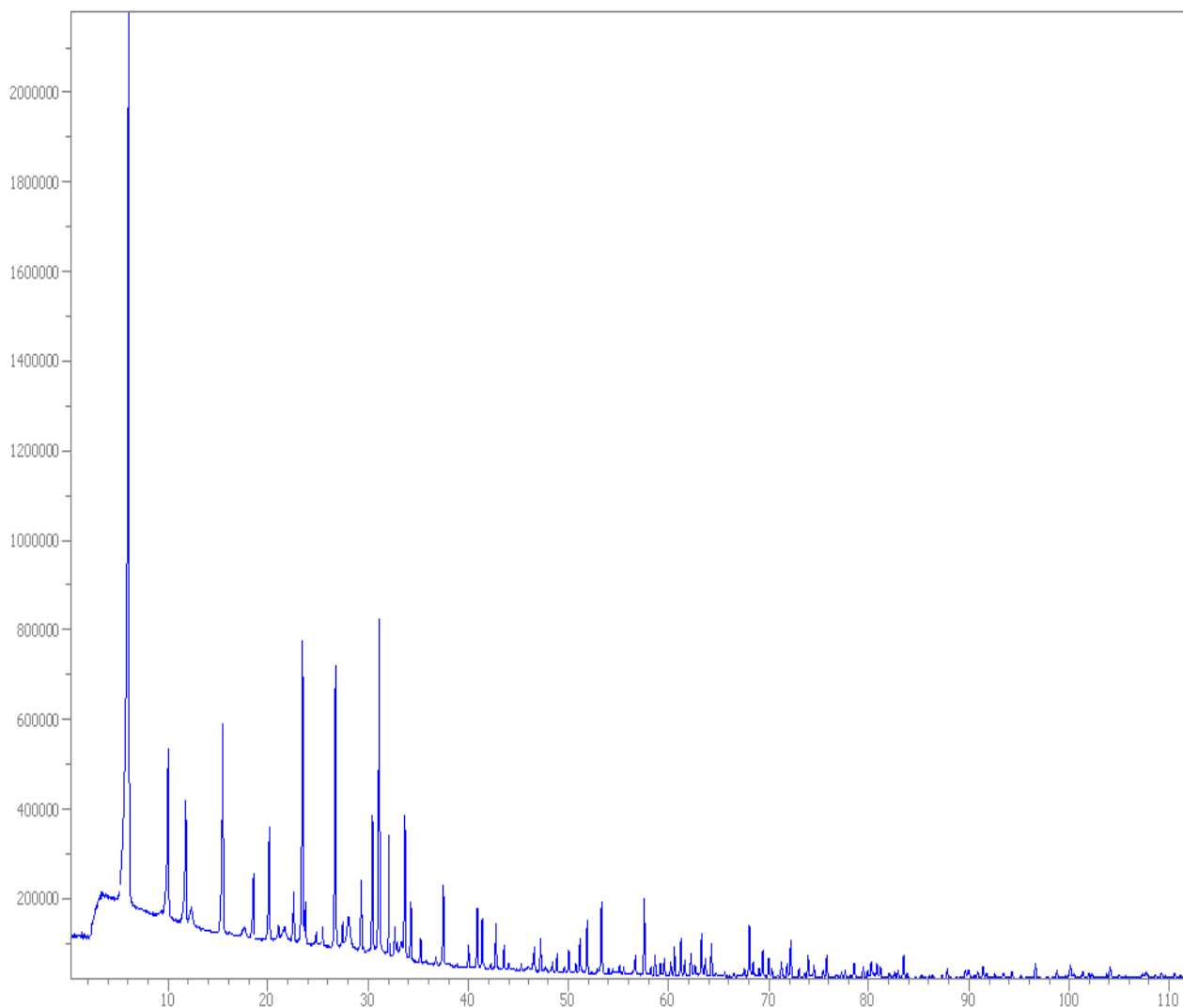
## a) Résultats

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre Phillips, de type PW 1009/80, avec goniomètre vertical et en utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre.



**Figure (II.4):** diagramme de diffraction des rayons X de la zéolite  $NaX$  (FEDZ003) synthétisée à partir de l'Aluminate de sodium pur.

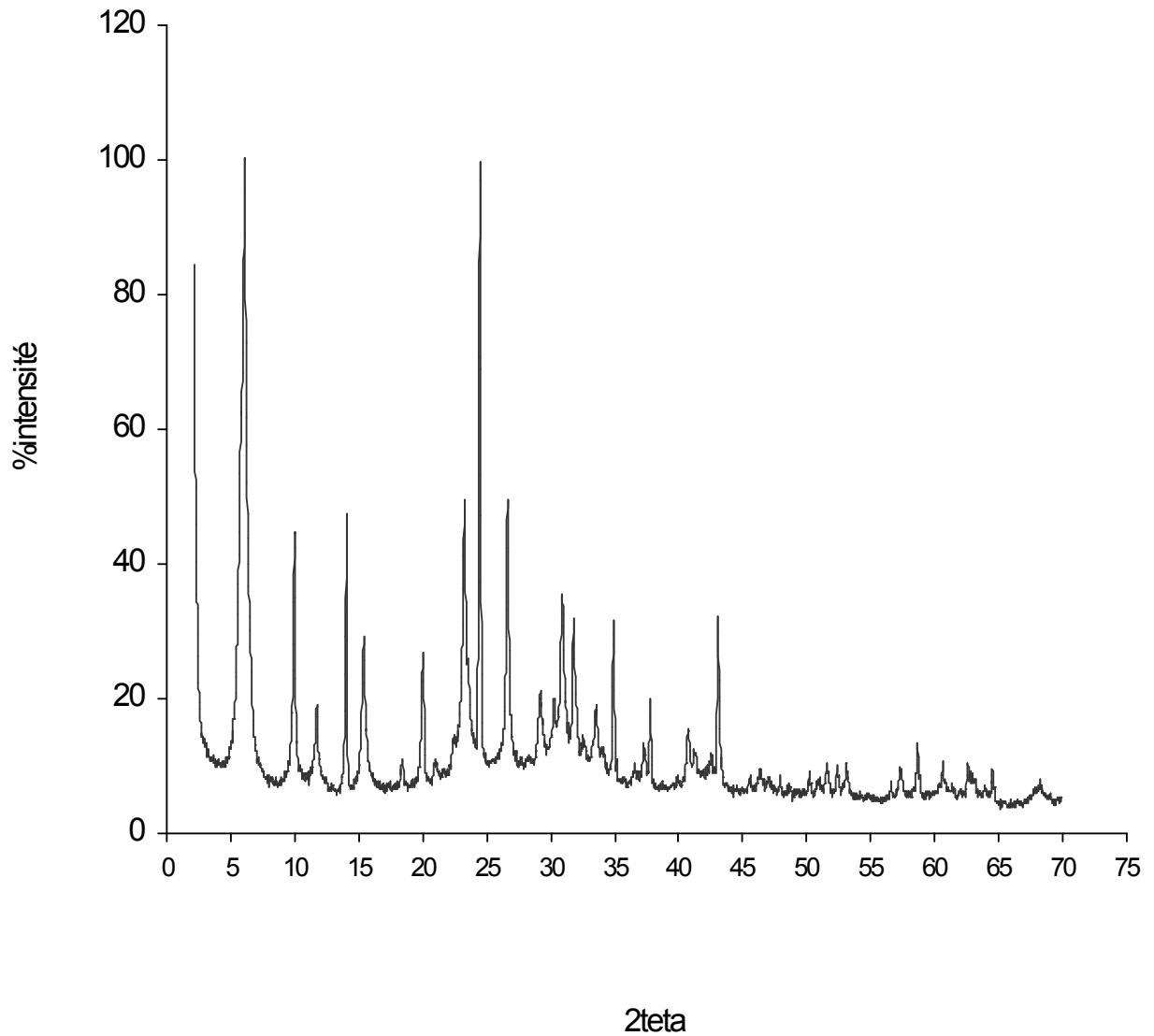
Le pourcentage de cristallinité est de 92,64 %.



**Figure (II.5 :** diagramme de diffraction des rayons X de la zéolite *NaX* (FEDZ004) à partir de l'Aluminate de sodium synthétisé au laboratoire.

***Le pourcentage de cristallinité est de 85,83 %.***

zeolithe NaX



**Figure (II.6) :** diagramme de diffraction des rayons X de la zéolite *NaX* (FEDZ005 )

Synthétisée à partir de Chlorure d'Aluminium anhydre pur.

***Le pourcentage de cristallinité est de 85,25 %.***

---

b) **discussion :**

L'analyse par diffraction des rayons X des solides obtenus montre un diffractogramme (**Figure. II.4**) *NaX* (FEDZ003) en accord avec celui donné dans la monographie d'Olson les raies très intenses à  $2\theta$  égale à  $6.12^\circ$ , signifient que le produit est très pur. Le degré de cristallisation, évalué à partir des diagrammes de diffraction des rayons X, est au alentour de 92,64 % et montre que les produits sont très bien cristallisés.

Pour les autres échantillons (*NaX* FEDZ004, *NaX* (FEDZ005) figurant sur les **figures (II.5 et II.6)**, il apparaît clairement que des pics n'appartenant pas à la faujasite sont présents. Une recherche de phase a montré que ces pics correspondent à un mélange de zéolithes. La phase majoritaire est celle de type FAU, les autres phases visibles mais minoritaires sont GIS, LTA, ANA, SOD. De nombreux essais de synthèse n'ont pas permis d'obtenir une zéolithe X pure [11].

La zéolithe qui a été retenu Pour la suite de nos travaux c'est celle qui présente un taux de cristallisation de 92,64 % (FEDZ003).

### **II.2.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge :**

Cette technique donne des informations importantes sur les structures zéolithiques. La spectroscopie infra-rouge dans le domaine des vibrations fondamentales des tétraèdres  $TO_4$  (T = Si ou Al) entre  $200\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$ , 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 de détecter la présence ou non des unités secondaires et polyhydriques de construction dans la charpente.

La région du spectre qui contient les vibrations fondamentales de la charpente et qui peut refléter la structure, est celle située entre  $1300\text{ cm}^{-1}$   $200\text{ cm}^{-1}$ . dans cette région, deux classes de vibration apparaissent :

- les vibrations internes du tétraèdre  $TO_4$  ( unité primaire de construction) présente dans tous les zéolithes ), se présentent sous forme de trois bandes : l'une de forte avec une intensité à **950-1250  $cm^{-1}$**  et les deux autres de moyenne intensité à **420-500  $cm^{-1}$**  et **600-720  $cm^{-1}$** . Ces bandes correspondent, à une élongation asymétrique -TO-O, une déformation de la liaison T-O et une élongation symétrique -OTO- .
- Les vibrations relatives aux liaisons externes entre les tétraèdres (sensibles à la topologie et à la forme de la charpente) se présentent sur le spectre sous forme de deux bandes : l'une de moyenne intensité, située entre **500 et 600  $cm^{-1}$** , indique la présence des D-R 5( double cycle à 4 et 6 tétraèdres) dans la charpente, l'autre entre **300 et 420  $cm^{-1}$** , correspondant au mouvement des cycle isolés S-R (cycles à 4,6 et 8 tétraèdres) formant les ouvertures des pores[12,13,14].

Il est nécessaire de noter que les modes d'élongations sont sensibles aux changements du rapport Si/Al et les bandes respectives se déplacent vers les basses fréquences lorsque ce rapport augmente.

Ces vibrations d'infra-rouge sont regroupées dans le tableau (II.3).

**Tableau (II.3) :** Principales vibrations IR concernant les zéolithes.

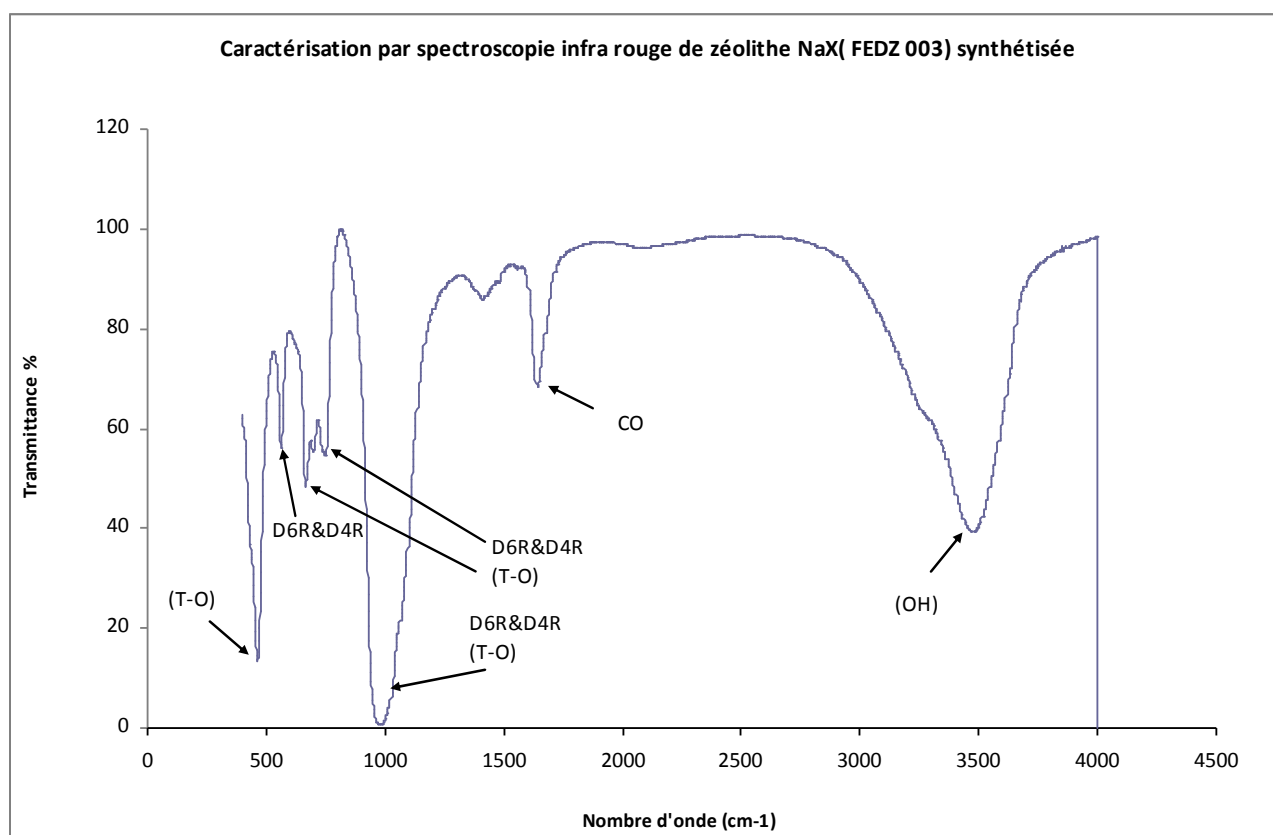
Vibrations internes (tétraèdres $TO_4$ )	Elong,asym	1250-950 $cm^{-1}$
	Elong,sym	720-650 $cm^{-1}$
	Défor,-T-O	500-420 $cm^{-1}$
Vibrations externes aux tétraèdres	Double cycle D <sub>4</sub> R, D <sub>6</sub> R	650-500 $cm^{-1}$
	Ouverture pores	420-300 $cm^{-1}$
	Elong,sym	750-820 $cm^{-1}$
	Elong,asym	1150-1050 $cm^{-1}$

L'échantillon (FEDZ003) est préparé selon la méthode dite de dispersion qui consiste à broyer le solide dans du KBr à raison de 0.1mg/100mg et à comprimer la pastille ainsi formée sous une pression de 6 à 10t/cm<sup>2</sup>.

L'interprétation des résultats ne peut être réalisée en deçà de 415 cm<sup>-1</sup> car dans cette région, le spectre du KBr se superpose à celui de l'échantillon.

L'appareil utilisé pour l'analyse de notre échantillon est du type ATI MAATTSON GENISI FTIR.

Le spectre caractéristique de la spectroscopie infra-rouge de l'échantillon (FEDZ003) est présenté sur la **figure (II.7)**.



**Figure (II.7) :** Caractérisation par spectroscopie infra-rouge de la zéolithe NaX (FEDZ003) synthétisée

---

### **Discussion :**

La caractérisation par spectroscopie infra-rouge (**Figure II.7**) révèle la présence de bandes intenses à **470, 567, 669, 754, 706 et 997  $\text{cm}^{-1}$**  caractéristique de la zéolithe NaX.

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 élongations symétriques et asymétriques des liaisons externes au tétraèdre, les bandes a **1650  $\text{cm}^{-1}$  et 3510  $\text{cm}^{-1}$**  sont attribuées aux groupes fonctionnels (C=O) du dioxyde de carbone de l'air et O-H de l'eau présent dans la zéolithe.

---

## Bibliographies de chapitre II

- [1] : C. Baerlocher, W-M. Meier et D-H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Type, Elsevier, 2001.
- [2] : J. Warzywoda, N. Bac et A. Sacco, Jr., Synthesis of large zeolite X crystals, Journal of Crystal Growth 204, 539-541, 1999.
- [3] F.R. Siegel, J. Geochem. Explor., 38, 265, (1990).
- [4] Eken-Saraçoğlu, N. and Çulfaz, M. 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. (1999).
- [5] C. A. Ríos Reyes, these doctorat, université Wolverhampton UK (2008).
- [6] A.FEDDAG, Thèse de M agister, Oran, Algerie, (1997).
- [7] A.P.deCarvalho, Q.L.Wang, G.Giannetto, D.Cardosa, M.Brotas de Carvalho, F. Ramoa Ribeiro, J.B. Nagy, J. El Hage-Ai Aswad, E.G.Derouane, M. Guisnet, J. Chim. Phys., 87 271. (1990).
- [8] Eberhart J.P., Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Ed Dunod (1989).
- [9] Nuffield, X-Ray Diffraction Methods, Eds John Willey & Sons Inc., (1966).
- [10] D.H.Olson. J.Phys.chem.74, 2758-2764 (1970).
- [11] AZIZ H.A., SMITH P.G., The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. Wat.Res. 26, 853-855. 1992.
- [12] Sohn J.R., Decanio SJ., Lunsford J.H. <c Determination of framework aluminium content in dealuminated Y-type zeolites: a comparison based on unit cell size and wavenumber of i.r. bands », Zeolites, 6, 225-227. (1986)
- [13] Flanigen E.M. << Structural analysis by infrared spectroscopy », in Rabo J.A. ed., Zeolite chemistry and catalysis, 80-117. (1976)

- 
- [14 ] Khabtou S., Chevreau T., Lavalley J.C. << Quantitative study of the distinct acidic hydroxyl groups contained in modified Y zeolites », *Microporous Materials*, **3**, 133-148. (1994)

---

## **CHAPITRE III : Application de la zéolithe NaX à l'élimination des métaux lourds plomb et nickel.**

### **Introduction :**

L'industrie a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour trois raisons : le transport de matières premières, l'alimentation en eau, qui permet de refroidir les installations, et les possibilités de rejets des effluents industriels. Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont hérité d'eaux résiduaires industrielles, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières, et de toutes les formes d'activité de production.

En effet, l'eau des fleuves, des rivières, des canaux, de la mer a longtemps été « l'exutoire » qui permettait d'évacuer ces déchets.

Les éléments à l'état de traces, présents sous une forme particulière dans les sols apparaissent sous l'effet de l'érosion. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent aux sources naturelles liées à l'érosion. L'eau est évidemment un élément particulièrement important pour les polluants en général et les métaux lourds en particulier car l'eau va entraîner des réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation...etc.

Les milieux aquatiques sont très sensibles à ces polluants même en traces par la coexistence de deux phénomènes de bioaccumulation et de biomagnification : les éléments en traces se concentrent au fur et à mesure par absorption dans la chaîne alimentaire (eau plancton poisson herbivore poisson carnivore homme...).

Les métaux lourds sont des micros polluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles (leur toxicité se développe par bioaccumulation). D'ailleurs, de petites quantités en proportion (mesurées en microgrammes par litre) sont souvent compensées par un effet volume compte tenu de l'importance des débits d'eau [1,2].

---

### **III.1 Source de métaux lourds dans notre environnement :**

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes: les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc. [3,4].

### **III.2. Les procédés d'élimination ou de récupération des métaux lourds :**

Le traitement des effluents contenant des métaux, a fait l'objet de nombreuses recherches et développement au cours de ces dernières années.

De même, la mise au point récente de nouveaux procédés de décontamination des sols, des sédiments des résidus miniers et de boues municipales et industrielles nécessite le développement efficace et économique permettant l'élimination ou le recyclage des métaux présents dans lixiviats génères [5].

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'élimination et/ou à la récupération des métaux présent dans les effluents industriels .Ces procédés peuvent être regroupés en sept catégories distinctes [6,7 ,8]. Précipitation et Co-précipitation [9], Adsorption et biosorption, cémentation [10, 11,12], séparation par membranes [13], extraction par solvant [14], échange ionique [15].

### III.3.Élimination du plomb et du nickel par zéolithe NaX (en système discontinu) :

#### Introduction :

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.-à-d. 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 [16].

Les eaux doivent respecter des valeurs inférieures ou égales aux limites ou être comprises dans les intervalles figurant dans le tableau (III-2) suivant :

**Tableau (III-2) :** valeurs relatives aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine [17].

ELEMENT	LIMITES DE QUANTITE	UNITE
Cadmium	5,0	µg/L
Cuivre	2,0	mg/L
Chrome	50	µg/L
Nickel	20	µg/L
Plomb	10	µg/ L
Zinc	5,0	mg/L
Mercuré	1,0	µg/L

---

### **III-3-1 Mode opératoire :**

Les réactions d'échange sont effectuées dans des flacons en polypropylène. Le volume de la solution est de 100ml, on introduit une quantité de 500mg de zéolithe X.

L'ensemble solution - zéolithe est soumis sous agitation pour homogénéiser les solutions à une température de 25°C. Pour la température 60°C, l'échange est effectué dans un système à reflux.

La zéolithe Na-X subit des échanges par le nitrate de plomb, le chlorure de nickel et le mélange des deux pour une durée de 2 heures. Des solutions salines sont préparées à cet effet, chacune ayant une concentration différente.

### **III-3-2-Produits et appareillages utilisés**

#### **Appareillage:**

- L'appareil d'absorption atomique utilisé est un SHIMADZU AA-6501F
- Les dosages du plomb et nickel s'effectuent à des longueurs d'ondes 283 et 232 nm respectivement
- Bain thermostat type HAAKE F3
- PH METRE PI Model PHJS-3F

#### **Produits:**

Les sels utilisés dans l'échange ionique sont:

- Nitrate de plomb de Merck:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- Chlorure de nickel de Merck :  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Eau bidistillée
- Zéolite NaX

La mesure du pH des solutions saline de plomb, nickel et leur mélange est réalisée avant et après chaque expérience.

---

### III-3-3-Méthode analytique:

Après chaque expérience, le filtrat de chaque solution de  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et du  $Pb^{2+}/Ni^{2+}$  est analysé par absorption atomique à flamme qui se révèle un bon moyen d'analyse tant par sa sélectivité que par sa sensibilité.

Cette méthode repose sur l'atomisation de l'élément à doser. Les atomes émettent des radiations lumineuses dont certaines ont des longueurs d'ondes spécifiques [18].

En spectroscopie de flamme l'élément à doser est en solution, puis vaporisé dans une flamme.

L'efficacité du procédé est déterminée par l'évaluation de la teneur résiduelle de ces derniers en (mg/l) et par le calcul du rendement d'élimination [19] de ces cations métalliques.

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

Où  $C_0$  est la concentration initiale en métal en (mg/l).

$C_e$  : concentration résiduelle (mg/l).

$M^{2+}$  : (Pb, Ni et Pb ou Ni) dans le mélange.

### III-3-4-Obtention de la courbe d'étalonnage du plomb $Pb^{+2}$ :

Le plomb a été dosé à 283 nm. Les solutions étalons considérés sont 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 ppm.

Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure III.3.1. L'évolution de la densité optique est linéaire, avec un coefficient de détermination en  $R^2$  égal à 0.99984

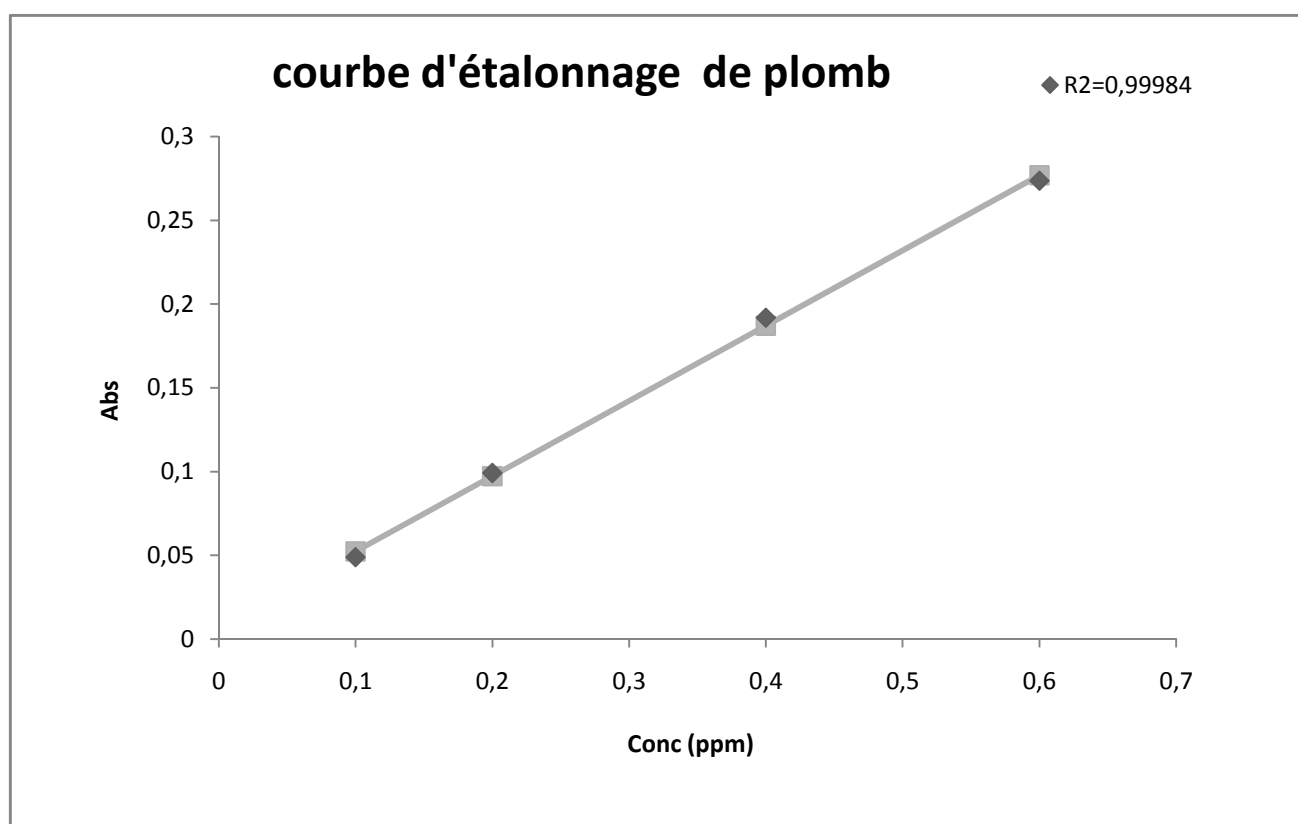


Figure III.3.1. La courbe d'étalonnage du plomb

### III-3-5-Obtention de la courbe d'étalonnage du nickel $Ni^{+2}$ :

Le nickel a été dosé à 232 nm. Les solutions étalons considérés sont 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1, 1.2 ppm.

Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure III.3.2. L'évolution de la densité optique est linéaire, avec un coefficient de détermination en  $R^2$  égal à 0.9968

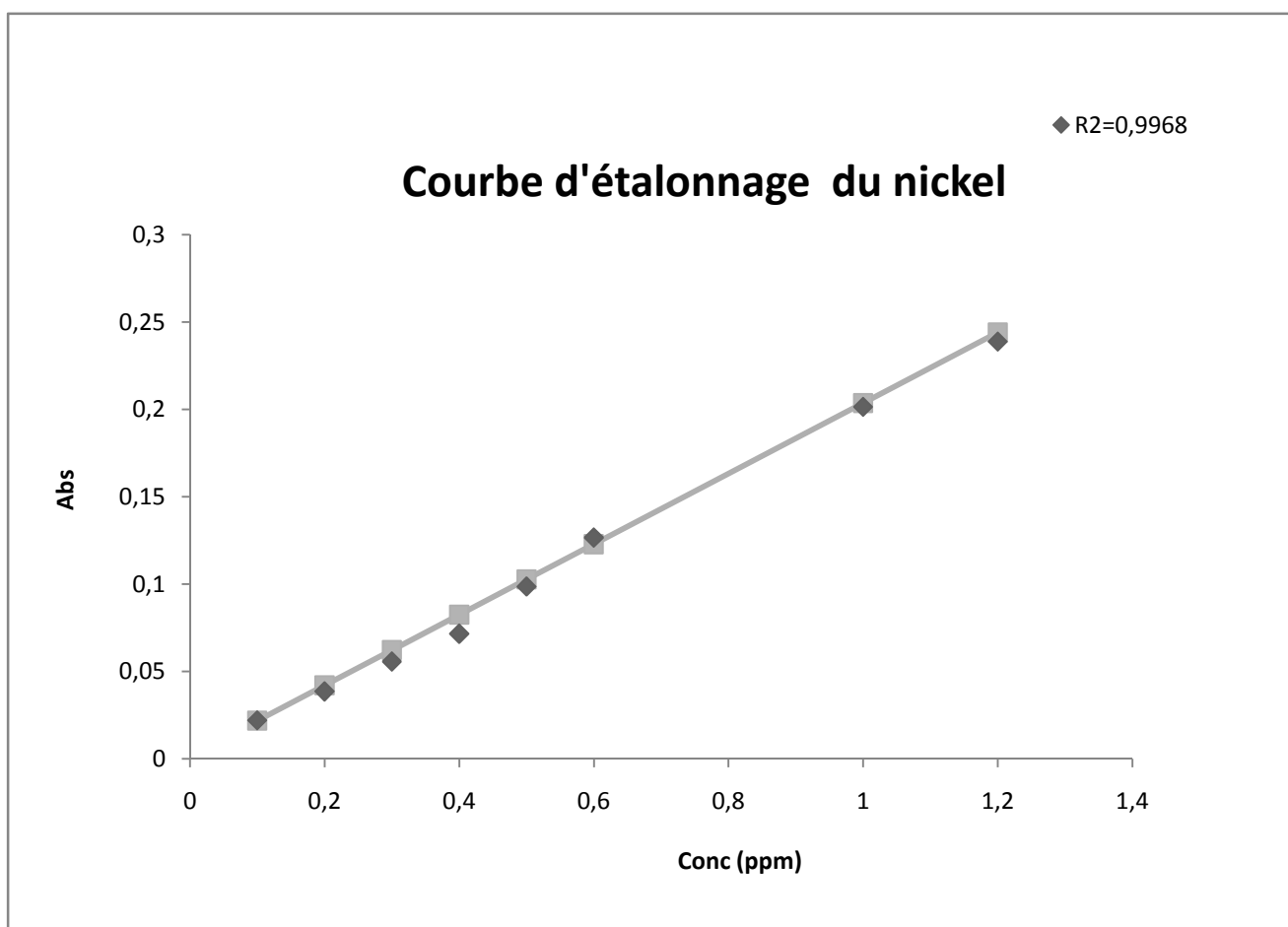


Figure III.3.2. La courbe d'étalonnage du nickel

### III. 3.6. Etude de l'effet de la masse de zéolithe et de la température sur l'élimination des métaux lourds (Ni, Pb) :

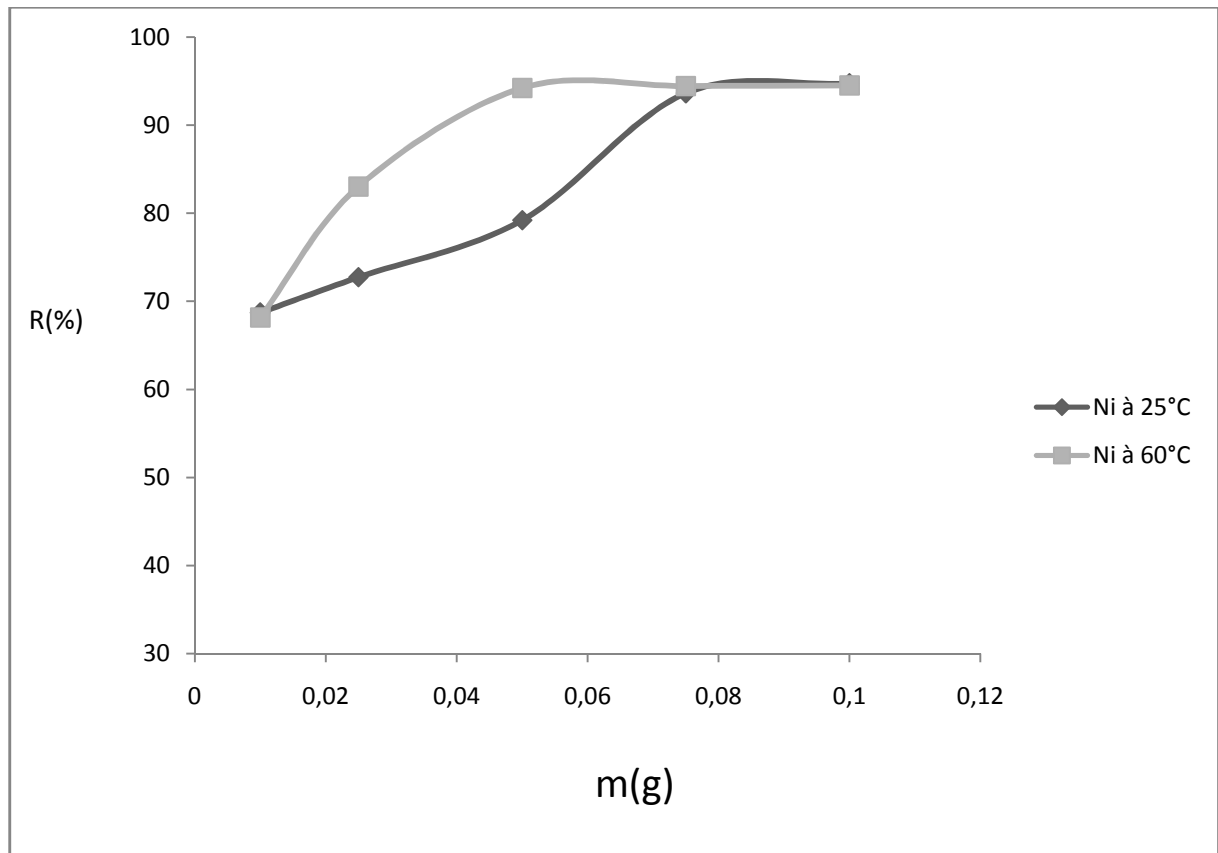
#### Mode opératoire :

La zéolithe Na-X subit des échanges par le nitrate de plomb, le chlorure de nickel et le mélange des deux pour une durée d'agitation de 2 heures. La concentration des solutions constante  $C=100$  mg/l. Le volume est de 100ml. [20,21]

Les résultats obtenus apparaissent sur les figures (III-6-1 à III-6-4) et montrent l'évolution de la teneur résiduelle du plomb ou nickel à la fois en fonction de la dose de zéolithe NaX et de la température. Ils montrent que la variation de la dose de zéolithe influe notablement sur les rendements d'élimination du métal.

**Tableau (III-6-1) : conditions opératoires considérés pour le nickel**

V solution (ml)	[Ni] initial (mg/l)	Masse de NaX (g)	pH initial	pH final	Temps d'agitation (h)	Température en (°C)
100	100	0.01	5.81	4.58	2	25 60
		0.025		4.61		
		0.05		4.65		
		0.075		5.6		
		0.1		7.27		



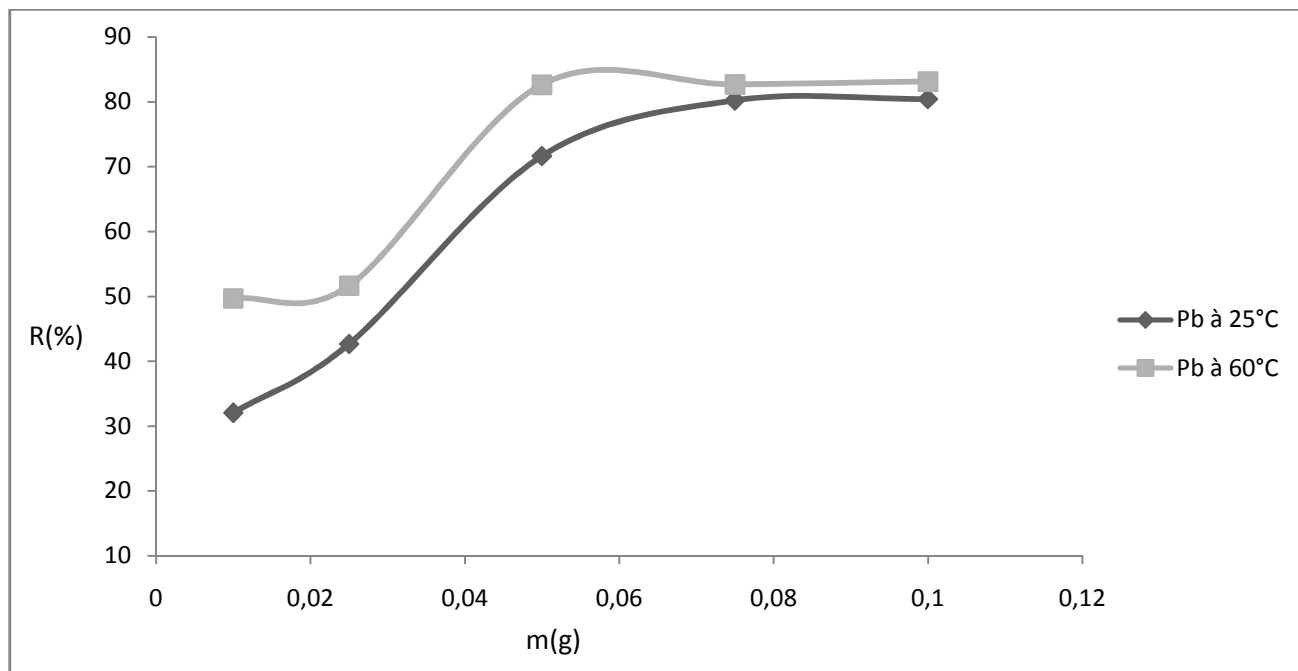
**Figure (III-6-1) :** Effet du masse de NaX et de température sur le taux d'élimination du Ni en système discontinu.

**Tableau (III-6-2) : conditions opératoires considérés pour le plomb**

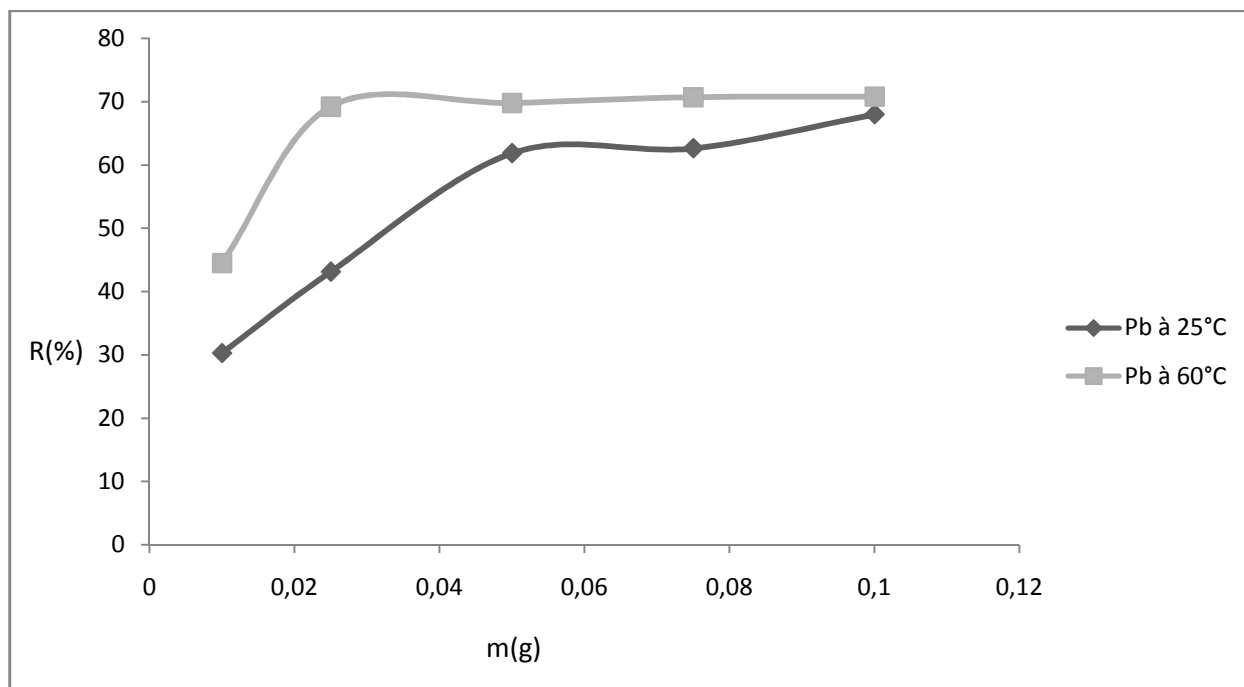
V solution (ml)	[Pb] initial (mg/l)	M de NaX (g)	pH initial	pH final	Temps d'agitation (h)	Température en (°C)
100	100	0.01	6.23	4.54	2	25 60
		0.025		4.72		
		0.05		5.13		
		0.075		5.08		
		0.1		7.35		

**Tableau (III-6-3) : conditions opératoires pour le mélange**

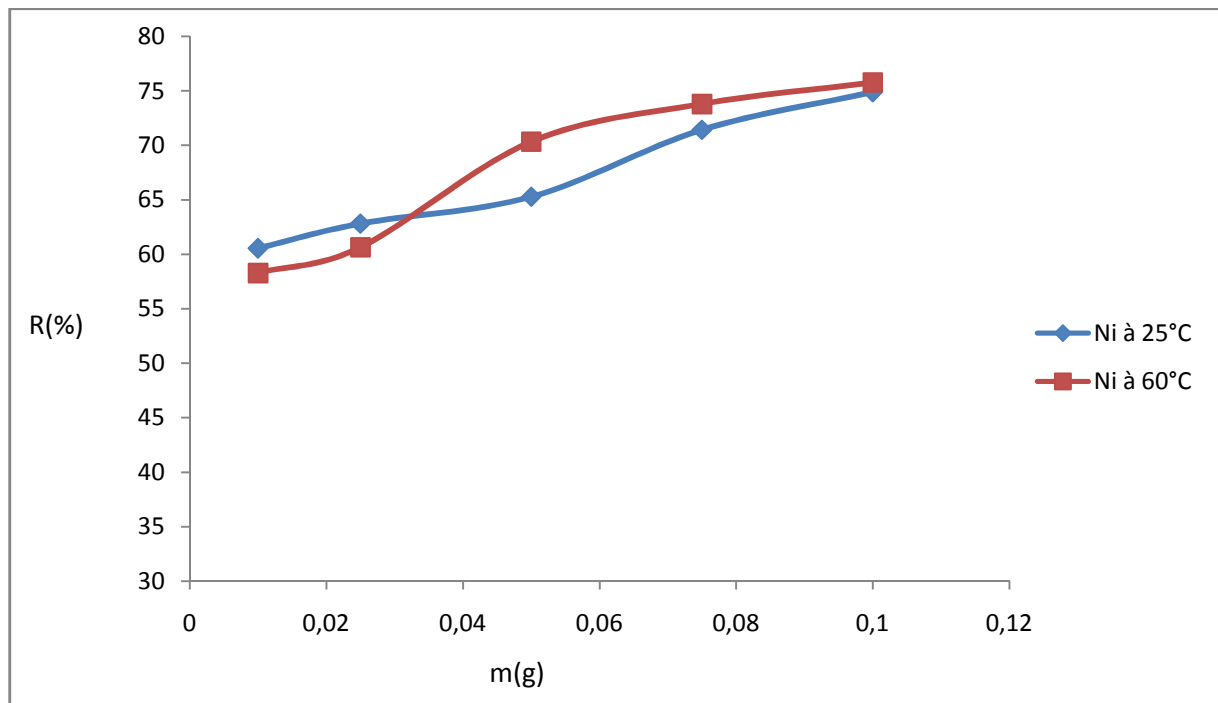
V solution (ml)	[mélange] initial (mg/l)	M de NaX (g)	pH initial	pH final	Temps d'agitation (h)	Température en (°C)
100	100	0.01	5.32	4.35	2	25 60
		0.025		4.38		
		0.05		4.64		
		0.075		4.75		
		0.1		4.98		



**Figure (III-6-2) :** Effet de la masse de NaX et de la température sur le taux d'élimination du Pb en système discontinu.



**Figure (III-6-3) :** Effet de la masse du NaX et de la température sur le taux d'élimination du Pb en présence du nickel en système discontinu.



**Figure (III-6-4) :** Effet de la masse de zéolithe et de la température sur le taux d'élimination du Ni en présence du plomb en système discontinu.

### III-3-6-1- Résultats pour l'élimination du plomb et nickel pris séparément en système discontinu :

L'allure de la courbe figure (III-6-1) montre une augmentation importante du taux d'élimination de nickel pour une variation de la masse de zéolithe entre 0,01g et 0,075g, suivi d'une faible augmentation de 93,64 à 94,73% entre 0,075 et 0,1g à une température ambiante.

Et une croissance rapide du taux d'élimination du nickel pour une masse de zéolithe comprise entre 0,01g et 0,05g à 60°C, suivi d'une faible augmentation entre 0,05 et 0,1g de NaX, la variation de température de 25°C à 60°C favorise l'élimination du nickel.

D'après la figure (III-6-2) on observe pour des petites quantités de zéolithe de l'ordre de 0,01g et 0,025g une augmentation du taux d'élimination du plomb, un écart très

---

important est observé entre 0,025g et 0,05g, pour se stabiliser aux alentours de 80% à partir d'une masse de 0,075g cette valeur est nettement inférieure à celle obtenue pour le nickel à la même température qui est l'ambiante.

L'équilibre est atteint pour une masse de zéolithe de 0,05g qui correspond à un taux d'élimination de 83,11% à température 60°C, pas de variation du taux d'élimination est observée pour des faibles quantités de zéolithe allant de 0,01 g à 0,025g.

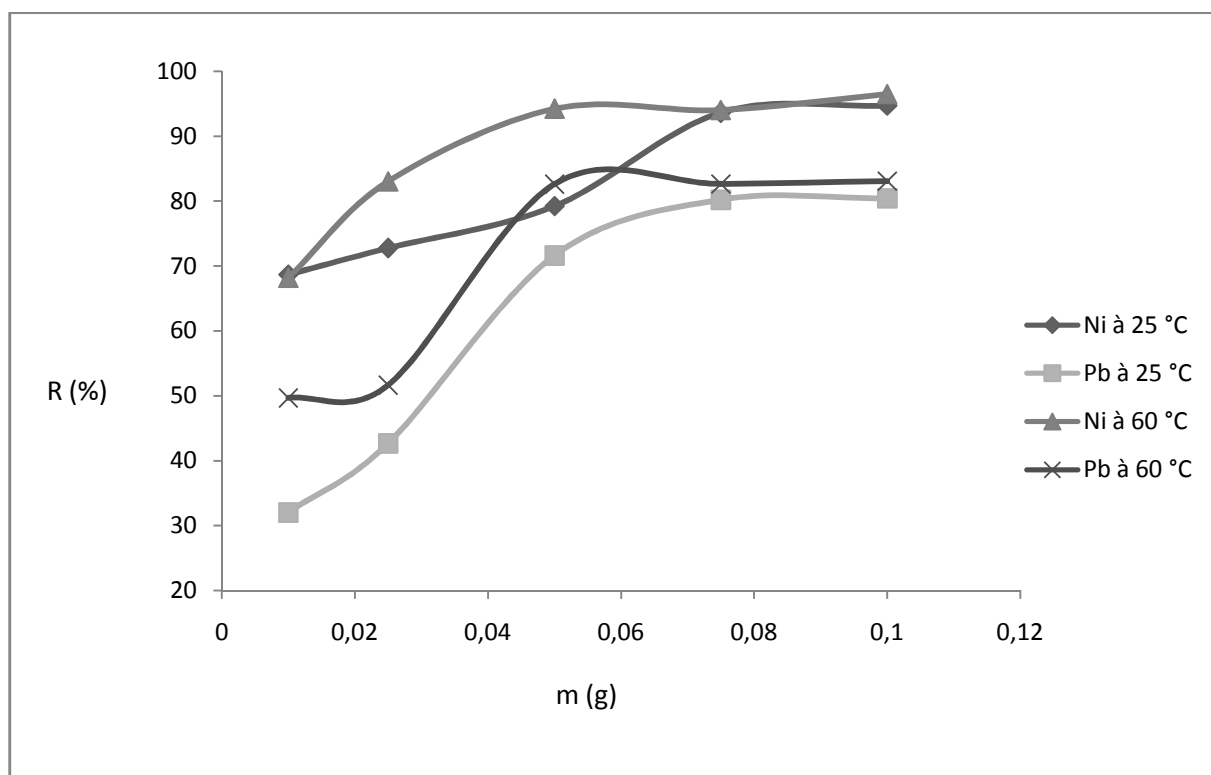
### **III.3.6.2. Résultats pour l'élimination du plomb en présence du nickel et inversement en système discontinu.**

L'allure de la courbe de **figure III.6.3** montre une croissance rapide du taux d'élimination du plomb, pour une variation de masse de zéolithe entre 0,01g et 0,05g jusqu'à atteindre une valeur constante de l'ordre de 67,99% au delà de 0,05g pour une température ambiante de 25°C.

Une augmentation rapide du taux d'élimination du plomb en présence du nickel pour une faible quantité de zéolithe entre 0,01g et 0,025g et atteint une valeur constante de l'ordre de 70,70% à température de 60°C au delà de cette masse on obtient un palier horizontal, ceci est probablement dû à la présence du nickel dans la solution.

D'après la courbe **figure III.6.4** qui montre une légère croissance du taux d'élimination du nickel en présence du plomb pour une variation de masse de zéolithe entre 0,01g et 0,05g et devient rapide pour atteindre un taux de 74,89% pour une quantité de 0,075g.

L'allure de la courbe pour une température 60°C montre pratiquement pas de variation du taux d'élimination pour une quantité comprise entre 0,01g et 0,025 et croit rapidement pour une masse de 0,05g. Le taux d'élimination du nickel est peu gêné par la présence du plomb dans la solution et qui atteint une valeur de 85,78%, qui est supérieur à celle du plomb pour une quantité de zéolithe de 0,05g.



**Figure récapitulative III.6.4** : Élimination des deux métaux présents séparément en discontinu à 25°C et à 60°C

D'après les courbes sur la **figure récapitulative III.6.4**, qui montrent une diminution du taux d'élimination que ce soit pour le nickel ou le plomb pour une quantité de zéolithe de 0,1g est dû probablement à l'influence du pH initial qui est de 5,32 et final de l'ordre de 4,5, légèrement acide, cette diminution pourrait s'expliquer par la migration des ions  $H^+$  de la phase solide vers la solution, cependant le processus d'élimination n'est pas favorable pour une zéolithe dont le rapport Si/Al est compris 1 et 1,5 qui peu entraîner une destruction partielle de la charpente sans oublier la gêne mutuelle des deux métaux.

---

### III.7. Etude de la cinétique d'échange

#### III.7.1. Processus de diffusion:

La vitesse de diffusion admet pour relation:

$$Q = 8\pi R^2 C_0 \sqrt{D \frac{t}{\pi}}$$

Où  $Q$  représente les ions entrant dans la zéolite par diffusion. La neutralité électrique fait que le flux ionique entrant par diffusion dans la zéolite est égal au flux ionique qui en sort, et donc la concentration en ions  $Na^+$  au temps  $t$ .

Si la relation  $[Na^+] = \text{constante} \sqrt{t}$  est vérifiée, on peut affirmer que la cinétique globale d'échange est régie par le phénomène de diffusion. Cette identification se fait pour des temps inférieurs à **20 minutes**.

Pour les temps supérieurs à **20 minutes**, si la relation  $F(t) = K (b-na\beta)^n t$  est vérifiée, l'hypothèse selon laquelle l'échange intra-cristallin détermine la cinétique globale sera confirmée.

#### III.7.1.1. Echange de la zéolite NaX avec les 2 métaux:

##### 1) Vérification du processus diffusif

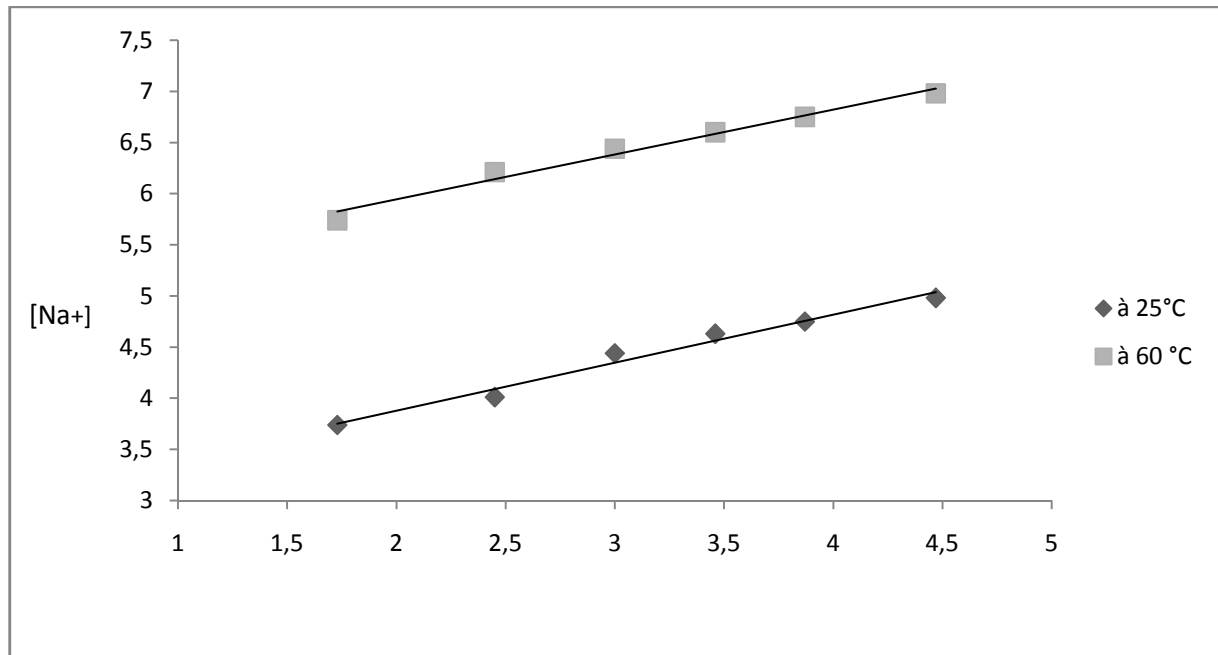
Concentration de l'ion sodium libéré au cours de l'échange  $Ni-NaX$  en fonction de la racine carrée du temps

---

### Tableau III.7.1 Concentration de l'ion sodium libéré au cours de l'échange

Ni-NaX en fonction de la racine carrée du temps

$[Na^+] \text{ m mole / l } T = 25^\circ\text{C}$	$\sqrt{t} \text{ (min}^{1/2}\text{)}$	$[Na^+] \text{ m mole / l } T = 60^\circ\text{C}$
3,74	1,73	5,74
4,01	2,45	6,21
4,44	3	6,44
4,63	3,46	6,6
4,75	3,87	6,75
4,98	4,47	6,98



**Figure III.7.1. Concentration de l'ion sodium libéré au cours de l'échange**

**Ni-NaX en fonction de la racine carrée du temps**

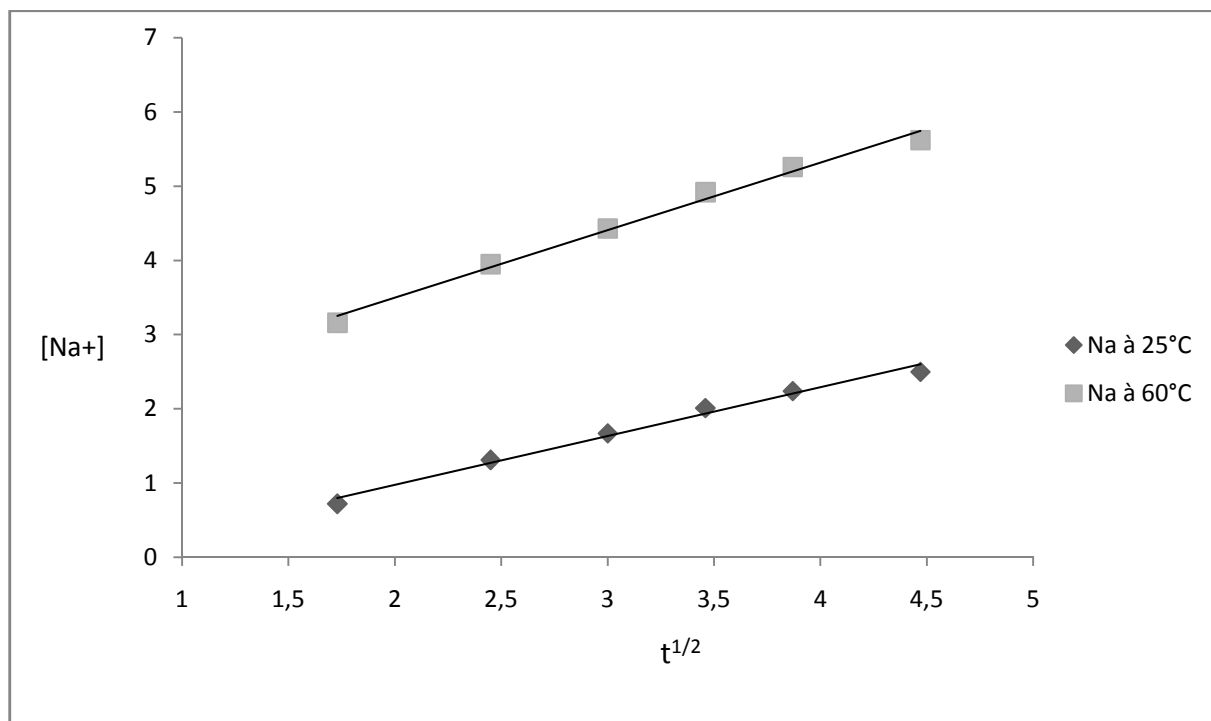
On remarque que  $[Na^+]$  est bien proportionnelle à la racine carrée de  $t$ , ce qui montre que la diffusion est bien le processus déterminant la vitesse d'échange.

---

**Tableau III.7.2 : Concentration de l'ion sodium libéré au cours de l'échange**

**Pb-NaX en fonction de la racine carrée du temps**

$[Na^+] \text{ m mole / l } T = 25^\circ\text{C}$	$\sqrt{t} \text{ (min}^{1/2}\text{)}$	$[Na^+] \text{ m mole / l } T = 60^\circ\text{C}$
0,72	1,73	3,16
1,31	2,45	3,95
1,91	3	4,43
2,12	3,46	4,92
2,36	3,87	5,26
2,48	4,47	5,62



**Figure III.7.2. Concentration de l'ion sodium libéré au cours de l'échange**

**Pb-*NaX* en fonction de la racine carrée du temps**

Ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle la diffusion est le processus déterminant la vitesse d'échange dans les 20 premières minutes.

2) Etude de l'étape d'échange intra-cristallin:

Tableau III.7.3 : Valeurs de  $F(t)$  en fonction du temps pour le système  $Ni-NaX$ .

$t$ (mn)		25	30	40	60	80
$F(t)$	$T = 25^{\circ}C$	1,6	1,7	1,8	2	2,2
	$T = 60^{\circ}C$	27,3	30,13	33,5	43,12	50,09

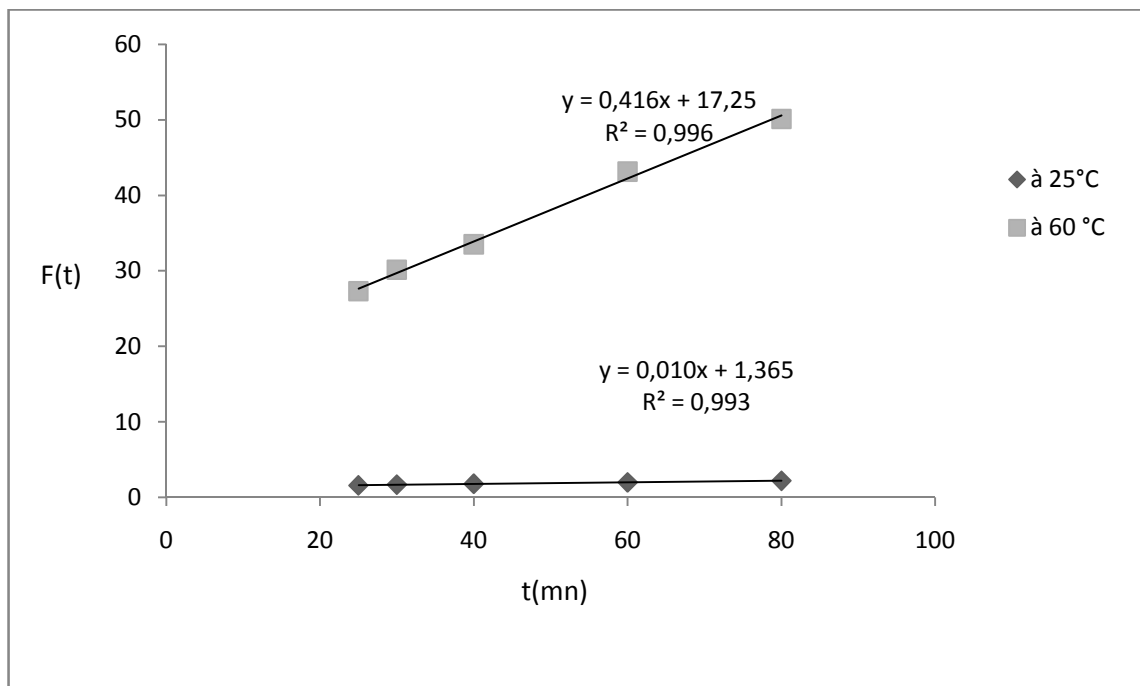
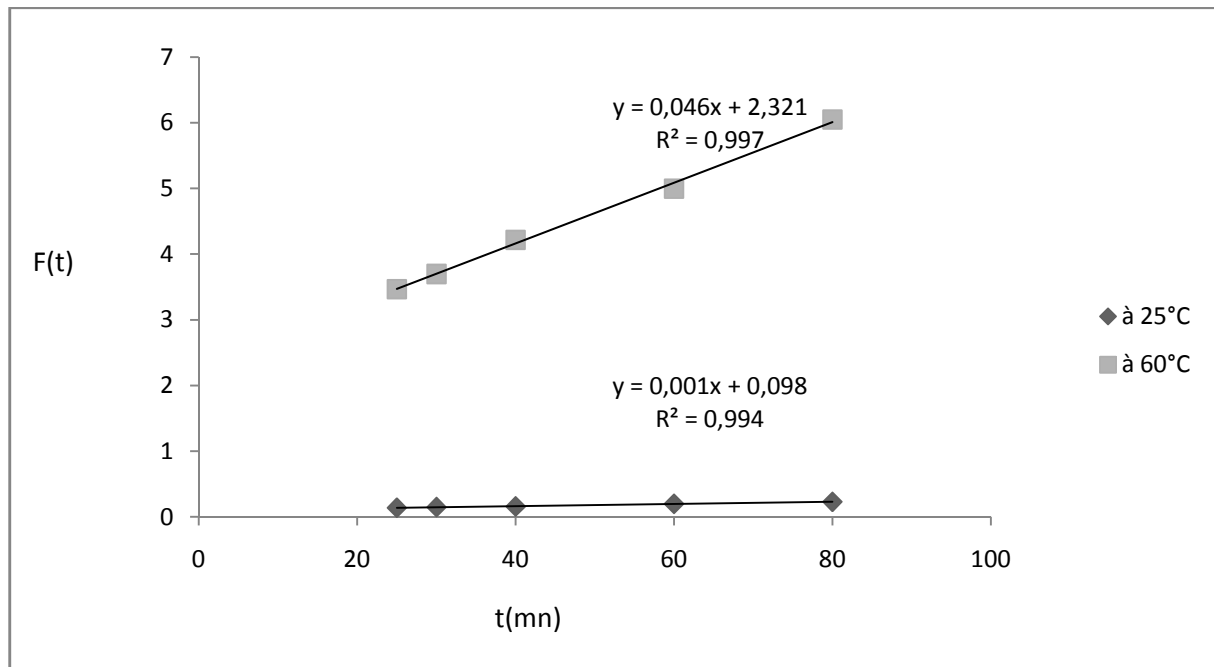


Figure III.7.3. Valeurs de  $F(t)$  en fonction du temps pour le système  $Ni-NaX$ .

**Tableau III.7.4: Valeurs de  $F(t)$  en fonction du temps pour le système Pb-NaX.**

$t$ (mn)		25	30	40	60	80
$F(t)$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	0,14	0,15	0,16	0,2	0,23
	$T = 60^{\circ}\text{C}$	3,47	3,7	4,22	5,0	6,05



**Figure III.7.4. Valeurs de  $F(t)$  en fonction du temps pour le système Pb-NaX.**

La variation linéaire de  $F(t)$  en fonction du temps pour les 4 échanges permet d'affirmer que la vitesse d'échange est déterminée par l'étape d'échange intra-cristallin après les 20 premières minutes.

---

## Bibliographies de chapitre III

- [1] S.P. Zhdanov and N.N. Samulevich, in Proc. 5th Int. Conf. Zeolite, L.V.C. Rees (Eds.), Hyden, London, p. 75, 1980.
- [2] J. F.R. Siegel, Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals, Springer, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [3] D.C. Adriano, Trace Elements in Terrestrial Environments, Springer, Berlin, Heidelberg, 2001.
- [4] F.R. Siegel, J. Geochem. Explor., 38 ,265(1990).
- [5] BROOKS C.S. Metal recovery from industrial wastes ; Lewis Publishers Inc.,Chelsea,Michigan, 1991.
- [6] CHMIELEWSKI A.P., URBASKI T.S., MIGDAL W..SEPARATION technologies for metals recovery from industrial wastes. Hydrometallurgy, 45,333-344 , 1997.
- [7] BALAIS J.F., SASSEVILLE J.Aspects économiques de la décontamination des boues dépuration municipales. Vecteur environnement, 30 ,25-39, 1997.
- [8] COUILLARD D., CHARTIER M., MERCIER G.Etude de l'élimination du Cd, Cu ,Mn et Zn par solubilisation biologique dans les sédiments lacustres fortement contaminés. Rev. Sci. Eau ; 7,251-268, 1994.
- [9] DUFRESNE D.Traitement des lixiviats concentrés en métaux lourds suite à la décontamination d'un sol par un procédé biologique et chimique. Mémoire de Maîtrise, INRS-Eau ,Université du Québec ,Saint-Foy, Quebec,182p, 1998.
- [10] AULENBACH D.B., CLESCRI N.L.,MEYER M.A.,VASUDEVAN C. ,BECKWITH E.,JOSGI S.Project Summary Removal of heavy metals using aluminium salts for phosphorus removal. Cincinnati, EPA Water Engineering Research Laboratory, EPA/600S2-85/003,4P,1985.

- 
- [11] AZIZ H.A., SMITH P.G. The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. *Wat.Res.* 26,8536-855, 1992.
- [12] HAYES P.C. *Process selection in extractive metallurgy*, Hayes Publishing Co., Brisbane, Australie, 1985.
- [13] APPLGATE L.E. Membrane separation processes. *Chem. Eng.*, 64-89, 1984.
- [14] MACUS Y., KERTES A.S. *Ion exchange and solvent extraction of metal complexes*; Wiley Interscience, Toronto, 1037 pages, 1969.
- [15] DUYVESTYEN S. Some recent developments in ion-exchange resins. *JOM*, 50(10), 62-63, 87, 1998.
- [16] Noble, R.D., Terry, P.A., *Principles of Chemical Separations with Environmental Application*, Cambridge University Press, UK (2004).
- [17] Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine. *J.O.* (France). du 6 février 2007.
- [18] dosage du nickel, du plomb, du cadmium, du chrome, de l'arsenic, du sélénium et du mercure dans le tabac entier (1999).
- [19] Hong Zheng, Lijie Han, Hong wen Ma Yan Zheng, Hengmei Zheng Dong Hong Liu Shuping Liang adsorption characterization of ammonium ion by zeolite 13X (2008).
- [20] H, Ma, Xiao, H, Tao, the absorbability of 13X zeolite on Pb in waste water an experimental study *Geosciences* 17 (2003).
- [21] H, Qi, H, Ma, H, Zhu, B, Siang, test study of removing nickel from waste water with 13X zeolite, *China Mining Mag* 12 (2003)

---

## Conclusion générale

Cette étude a eu pour objectif principal de révéler le mode de synthèse, et application des matériaux minéraux synthétiques tel que la zéolithe NaX dans l'élimination des métaux lourds susceptibles d'être présent dans les eaux usées industrielles.

Elle a permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance du mode de préparation de la zéolithe NaX stable thermiquement à partir de produits purs commerciaux et de montrer les domaines où cette dernière peut s'appliquer et d'indiquer son développement possible.

Cette étude a montré en particulier qu'il était possible de synthétiser la zéolithe NaX pure avec un taux de cristallisation de 92,64 % à partir des produits purs commerciaux sous formes de solutions alcalines aqueuses de silice et d'alumine. Le temps de cristallisation et la source d'aluminium peuvent être des paramètres physico-chimiques plus importants sur la synthèse des zéolithes type faujasite (NaX) et ceci par le suivi de l'évolution cristallographique du matériau par la méthode DRX dont le taux de cristallisation est inférieur à 90%.

La zéolithe NaX retenue pour la suite de nos travaux d'applications présente des bandes d'absorptions en infra-rouge conformes à une structure de faujasite type X.

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons étudié le comportement de notre matériau synthétisé vis à vis de solutions synthétiques de plomb et de nickel pris séparément pour différentes masses de zéolithe NaX dans un système discontinu (batch),

Le taux d'élimination du nickel et du plomb à 25°C est de 94,73 % nettement supérieur à celui du plomb qui est de 80,42% pour la même masse de matériaux (0,1 g)

Nous avons observé un taux d'élimination du nickel de 96,52 % nettement supérieur à celui du plomb qui est de 83,11 % pour la même masse de matériaux (0,1g) et une température de 60°C.

L'élévation de température de 25°C à 60°C permet d'augmenter le taux d'élimination pour les deux métaux.

---

Un taux de rétention respectivement obtenu pour le nickel et le plomb pris séparément est de 96,52%, 83,11% à 60°C pour une quantité de zéolithe de 0,1g.

Notre matériau a présenté une meilleure sélectivité pour nickel vis-à-vis du plomb dans le mélange avec un taux d'élimination respectivement de 75,78 % et 70,70 % pour une température de 60°C pour la même quantité.

Cependant, il apparaît clairement que quelque soit la dose de zéolithe NaX dans le système discontinu, notre matériau permet une bonne rétention des deux métaux.

En fin cette étude se voulait une source importante d'information sur la zéolithe NaX. Plusieurs données de caractérisation et d'application ont été conçues mais la complexité du sujet laisse entrevoir des perspectives intéressantes dans le domaine des améliorations des propriétés physico-chimique de la zéolithe NaX.