



Université Abderrahmane Mira de Bejaia

Faculté de Technologie

Département des Mines et Géologie

# Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines

Option : Valorisation des Ressources Minérales

*Présenté par*

**MOKRANI Hocine**

**DAOUDI Saad**

*Thème*

***Valorisation de la Zéolithe dans le domaine  
du traitement des eaux polluées  
(Cas des eaux de l'OUED SOUMMAM)***

Soutenu le 06/ 07 /2017 devant le jury composé de :

Présidente :	M <sup>r</sup>	DJEMAA	MAA U.A.M.B
Examinatrice :	M <sup>me</sup>	BEN ALLAOUA S.	MAB U.A.M.B
Promoteur :	M <sup>r</sup>	AKDIM A.	MAA U.A.M.B
Co-promoteur :	M <sup>r</sup>	AYADEN B.	MAA U.A.M.B

***Année Universitaire : 2016-2017***

## ***Remerciements***

*Au terme de ce modeste mémoire, nous tenons à rendre grâce à Dieu, qui nous a donné le courage et la force pour arriver au bout de nos études.*

*Nous tenons à exprimer notre gratitude à **Mr AKDIM.A** enseignant chercheur de l'université de Bejaia qui a accepté d'être notre encadreur et promoteur. Nous lui adressons nos plus vifs remerciements pour ses conseils, ses encouragements et sa patience tout le long de notre travail.*

*Nos remerciements et nos gratitudes vont au Pr Madani Khodir pour son accueil au sein du laboratoire BBBS.*

*On tient aussi à remercier les membres de jury dont M<sup>r</sup> DJEMAA le président, M<sup>me</sup> BEN ALLAOUA. S l'examinatrice pour avoir accepté d'évaluer notre travail et pour toutes leurs remarques et critiques.*

*Nos profonds et vifs remerciements s'adressent aussi à toutes l'équipe de BBBS sans exception pour leurs aides, leurs encouragements.*

*A nos amies qui nous ont aidés dans la réalisation de ce mémoire.*

*Enfin, nous remercions tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail.*

# Dédicaces

*A ma très chère mère.*

*A mon cher père.*

*A ma très chère femme.*

*A ma grand-mère.*

*A mes frères et ma petite sœur.*

*A tous mes amis.*

**M. Hocine**

# Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ma chère Mère ;

A mon cher père ;

A mes frères : **Abdenmour, Khaled**, et les autres ;

A mes chers Amis : **Ahmed**, et **Nacro** ;

A mon cher Ami et binôme **Hocine** pour tous les moments de joies et de peines qu'on a passés ensemble ;

A mes meilleurs amis tawwat de bejaia, les étudiants et les commerçants ;

A tous qui m'ont connu et aidé de près et de loin dans la réalisation de ce travail ;

A tous les proches que j'ai mentionnés et les autres que j'ai oubliés veuillez m'excuser.

**D. Saad**



Tables des matières .....	I
Liste des figures.....	VI
Liste des tableaux .....	VIII
Listes des formules .....	IX
Liste des abréviations .....	X
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES EAUX POLLUEES</b>	
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>2</b>
<b>I.1 GENERALITES SUR LA ZEOLITHE.....</b>	<b>2</b>
<b>I.1.1 Histoire de la zéolithe .....</b>	<b>2</b>
<b>I.1.2 Définition de la zéolithe .....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.3 Types des zéolithes .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.3.1 Zéolithe naturel.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.3.2 Zéolithe synthétique .....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.4 Nomenclature .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.5 Structure .....</b>	<b>7</b>
<b>I.1.5.1 La structure cristalline de la zéolithe .....</b>	<b>7</b>
<b>a. Structures en chaîne.....</b>	<b>7</b>
<b>b. Formes en forme de feuilles .....</b>	<b>7</b>
<b>c. Les structures-cadres .....</b>	<b>7</b>
<b>I.1.5.2 La structure du cadre des cristaux des zéolithes .....</b>	<b>8</b>
<b>I.1.6 Géologie et types de gisements.....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.6.1 Géologie.....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.6.2 Types de gisement .....</b>	<b>12</b>
<b>a. Système hydrologique fermé .....</b>	<b>12</b>
<b>b. Système hydrologique ouvert .....</b>	<b>12</b>
<b>c. Métamorphisme d'enfouissement .....</b>	<b>12</b>
<b>d. Hydrothermal.....</b>	<b>12</b>
<b>e. Sédimentaire marin.....</b>	<b>13</b>
<b>f. Zones d'altération .....</b>	<b>13</b>

<b>I.1.7 Propriétés des zéolithes</b>	13
<b>I.1.7.1 Propriétés physiques</b>	13
<b>I.1.7.2 Propriétés chimiques</b>	15
<b>I.1.7.3 Propriétés d'adsorption et la capacité a l'échange d'ion</b>	16
<b>I.1.7.4 Propriétés minéralogiques</b>	17
<b>I.1.7.5 Propriétés morphologiques</b>	18
<b>I.1.7.6 Caractéristiques thermiques</b>	18
<b>I.1.7.7 Caractéristiques des zéolithes dans les milieux acides</b>	19
<b>I.1.7.8 Propriétés superficielles</b>	20
<b>I.1.8 Utilisation (applications des zéolithes)</b>	21
<b>I.2 TRAITEMENT DES EAUX</b>	21
<b>I.2.1 Définition</b>	21
<b>I.2.2 Différents types de pollution des eaux</b>	22
<b>I.2.2.1 Pollution physique</b>	22
a. Pollution mécanique	22
b. Pollution thermique	23
c. Pollution radioactives	23
<b>I.2.2.2 Pollution chimique</b>	23
a. Pollution organique	23
➤ Hydrocarbures	23
➤ Phénols	24
b. Pollution minérale	24
➤ Métaux lourds	24
➤ Cyanure	24
➤ Pollution par le phosphore	25
<b>I.2.2.3 Pollution microbiologique</b>	25
<b>I.3 TRAITEMENT DES EAUX PAR SUBSTANCE MINERALES</b>	25
<b>I.3.1 Les argiles</b>	25
<b>I.3.2 Le charbon actif</b>	25

<b>I.3.3 La silice poreuse et ses dérivées.....</b>	<b>26</b>
<b>I.3.4 Les phosphates de calcium.....</b>	<b>26</b>
<b>I.3.5 Les zéolithes.....</b>	<b>27</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>28</b>

## **CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES**

<b>II.1 PRESENTATION DE LA ZEOLITHE DE TINEBDAR.....</b>	<b>29</b>
<b>II.1.1 Présentation de gisement de Tinebdar.....</b>	<b>29</b>
<b>II.1.1.2 Situation géologique et administrative.....</b>	<b>29</b>
<b>II.1.1.3 Aperçu géologique et géographique.....</b>	<b>29</b>
<b>II.2 PRESENTATION DE L'EAU USEE.....</b>	<b>31</b>
<b>II.2.1 Présentation de d'oued Soummam.....</b>	<b>31</b>
<b>II.2.1.1 Situation géographique.....</b>	<b>31</b>
<b>II.3 MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>32</b>
<b>II.3.1 Matériels.....</b>	<b>32</b>
<b>II.3.1.1 La diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>32</b>
<b>a. Principe.....</b>	<b>32</b>
<b>b. Préparation de la pastille.....</b>	<b>33</b>
<b>II.3.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....</b>	<b>33</b>
<b>a. Principe de la méthode en Transmission.....</b>	<b>33</b>
<b>b. La préparation de pastille.....</b>	<b>34</b>
<b>II.3.1.3 La fluorescence X.....</b>	<b>35</b>
<b>a. Principe de l'analyse par fluorescence X.....</b>	<b>35</b>
<b>II.3.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>35</b>
<b>a. Principe.....</b>	<b>36</b>
<b>II.3.1.5 La spectroscopie d'absorption atomique.....</b>	<b>36</b>
<b>a. Principe de la SAA.....</b>	<b>36</b>
<b>b. Les lampes à cathode creuse.....</b>	<b>37</b>
<b>c. Le nébulisateur.....</b>	<b>37</b>
<b>d. La flamme.....</b>	<b>37</b>

<b>II.3.1.6 Multimètre .....</b>	<b>38</b>
<b>a. Prise de mesure.....</b>	<b>38</b>
<b>II.3.1.7 La turbidimètre .....</b>	<b>39</b>
<b>II.3.1.8 pH mètre .....</b>	<b>39</b>
<b>II.3.1.9 Concasseur .....</b>	<b>40</b>
<b>b. Le principe de fonctionnement .....</b>	<b>40</b>
<b>II.3.2 Méthodes .....</b>	<b>40</b>
<b>II.3.2.1 La préparation mécanique.....</b>	<b>40</b>
<b>a. Le concassage .....</b>	<b>40</b>
<b>b. Le tamisage .....</b>	<b>40</b>
<b>II.3.2.2 L'activation de la zéolite par NaOH .....</b>	<b>41</b>
<b>a. La préparation de solution de NaOH .....</b>	<b>41</b>
<b>b. La procédure de l'activation .....</b>	<b>42</b>
<b>c. Le procédé de traitement .....</b>	<b>42</b>

### **CHAPITRE III : DISCUSSION DES RESULTATS**

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>44</b>
<b>III.1 CARACTERISATION DE L'EAU POLLUEE AVANT TRAITEMENT.....</b>	<b>44</b>
<b>III.1.1 Mesure des paramètres .....</b>	<b>44</b>
<b>III.1.2 Analyse spectrométrie d'absorption atomique .....</b>	<b>45</b>
<b>III.2 CARACTERISATION DE LA SUBSTANCE MINERALE .....</b>	<b>45</b>
<b>III.2.1 Diffraction au rayons X.....</b>	<b>45</b>
<b>III.2.2 Analyse par spectrométrie IR.....</b>	<b>46</b>
<b>III.2.3 Fluorescence X .....</b>	<b>48</b>
<b>III.3 ACTIVATION DE LA SUBSTANCE MINERALE.....</b>	<b>49</b>
<b>III.3.1 Microscope à balayage électronique .....</b>	<b>49</b>
<b>III.3.2 Spectroscopie d'absorption atomique .....</b>	<b>50</b>
<b>III.4 CARACTERISATION DE L'EAU APRES TRAITEMENT .....</b>	<b>51</b>
<b>III.4.1 Mesure des paramètres .....</b>	<b>51</b>

<b>III.4.1.1 La variation de pH .....</b>	<b>51</b>
<b>a. La dilution 1/10 .....</b>	<b>52</b>
<b>b. La dilution 1/20.....</b>	<b>52</b>
<b>c. La dilution 1/40.....</b>	<b>52</b>
<b>III.4.1.2 La variation de la turbidité .....</b>	<b>53</b>
<b>a. La dilution 1/10 .....</b>	<b>53</b>
<b>b. La dilution 1/20.....</b>	<b>53</b>
<b>c. La dilution 1/40.....</b>	<b>54</b>
<b>III.4.1.3 La variation de la conductivité électrique .....</b>	<b>54</b>
<b>a. La dilution 1/10 .....</b>	<b>55</b>
<b>b. La dilution 1/20.....</b>	<b>55</b>
<b>c. La dilution 1/40.....</b>	<b>55</b>
<b>III.4.1.4 La variation de TDS .....</b>	<b>55</b>
<b>a. La dilution 1/10.....</b>	<b>56</b>
<b>b. La dilution 1/20.....</b>	<b>56</b>
<b>c. La dilution 1/40.....</b>	<b>56</b>
<b>III.4.2 Spectrométrie d'absorption atomique.....</b>	<b>57</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>59</b>
<b>CONCLUSION GENERAL .....</b>	<b>60</b>
<b>LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	

<b>Figure I.1 :</b> La vue schématique de la structure cristalline de la structure zéolithe 4A et b typique de la zéolithe montrant des cages et canaux tridimensionnels .....	7
<b>Figure I.2 :</b> Différents types de liaisons de tétraèdres dans les unités de construction secondaires des structures-cadres des groupes zéolithes .....	9
<b>Figure I.3 :</b> La relation observée entre la surface spécifique et le rayon des pores de la zéolithe .....	14
<b>Figure I.4 :</b> Interconnexion des tétraèdres entre eux par des atomes d'oxygène .....	16
<b>Figure I.5 :</b> Procédé typique d'échange d'ions dans un mélange de chlorure d'ammonium et de toutes les zéolites de sodium .....	17
<b>Figure I.6 :</b> Nature de la pollution de l'eau .....	22
<b>Figure II.1 :</b> la situation géographique de l'Oued Soummam .....	31
<b>Figure II.2 :</b> la spectroscopie infrarouge .....	33
<b>Figure II.3 :</b> La préparation de la pastille .....	34
<b>Figure II.4 :</b> Cathode creuse : source pour la spectrométrie d'absorption atomique .....	37
<b>Figure II.5 :</b> le multimètre .....	38
<b>Figure II.6 :</b> turbidimètre utilisé .....	39
<b>Figure II.7 :</b> le pH mètre .....	39
<b>Figure II.8 :</b> le concasseur .....	40
<b>Figure II.9 :</b> la tamiseuse .....	41
<b>Figure II.10 :</b> la préparation de solution NaOH .....	42
<b>Figure II.11 :</b> les solutions recueillis après le traitement avant filtration a 0.45 µm .....	43
<b>Figure III.1 :</b> Diffractogramme de diffraction par rayon X de la tranche granulométrie .....	46
<b>Figure III.2 :</b> Spectre IR de la zéolithe .....	47

<b>Figure III.3 :</b> Pourcentage des complexes de la zéolithe .....	48
<b>Figure III.4 :</b> le pourcentage des éléments présent dans la zéolithe .....	49
<b>Figure III.5 :</b> Zéolithe avant activation .....	50
<b>Figure III.6 :</b> Zéolithe après activation .....	50
<b>Figure III.7 :</b> Le taux des métaux lourds qui se sont libérés .....	51
<b>Figure III.8 :</b> la variation du pH en fonction de la variation de temps, la fraction et la dilution (F : la fraction, D : la dilution, T : le temps). ....	52
<b>Figure III.9 :</b> la variation de la turbidité en fonction de la variation de temps, la fraction et la dilution (F : la fraction, D : la dilution, T : le temps).....	53
<b>Figure III.10 :</b> la variation de la conductivité électrique en fonction de la variation de temps, la fraction et la dilution (F : la fraction, D : la dilution, T : le temps) .....	54
<b>Figure III.11 :</b> la variation de la TDS en fonction de la variation de temps, la fraction et la dilution (F : la fraction, D : la dilution, T : le temps).....	56
<b>Figure III.12 :</b> la concentration du Fe dans les différents échantillons après traitement de l'eau .....	57
<b>Figure III.13 :</b> la concentration du Pb dans les différents échantillons après traitement de l'eau .....	58
<b>Figure III.14 :</b> la concentration du Zn dans les différents échantillons après traitement de l'eau .....	58

<b>Tableau I.1 :</b> Quelque zéolithe en fonction de leurs teneurs en silice .....	5
<b>Tableau I.2 :</b> Exemple sur les propriétés physiques de la zéolithe-clinoptilolite .....	15
<b>Tableau I.3 :</b> Composition chimique et des minéraux de ses zéolithes de types naturels et synthétiques (en% en poids) .....	15
<b>Tableau II.1 :</b> Position du gisement suivant les coordonnées Lambert et les coordonnées UTM .....	29
<b>Tableau III.1 :</b> les paramètres de mesure utilisé pour caractériser l'eau .....	44
<b>Tableau III.2 :</b> Résultats d'analyse de l'eau avant traitement mesuré par la SAA.....	45
<b>Tableau III.3 :</b> Bandes identifiées par IR pour l'échantillon de zéolithe .....	48
<b>Tableau III.4 :</b> Résultats des analyses par la fluorescence X.....	48
<b>Tableau III.5 :</b> Résultats de l'analyse de NaOH après activation .....	50



<b>Formule (I) :</b> La loi de Bragg.....	32
<b>Formule (II) :</b> Le facteur de transmission T .....	34
<b>Formule (III) :</b> Le pourcentage de transmission (transmittance).....	34
<b>Formule (IV) :</b> la conversion en absorbance .....	34

**ANA** : Zéolithe de type Analcime ;

**CAN** : Zéolithe de type Cnacrinite ;

**FAU** : Zéolithe de type Faujasite Naturelle ; de type Na-X Et de type Na-Y

**NAT** : Zéolithe de type Natrolite ;

**PHI** : Zéolithe de type Phillipsite ;

**SOD** : Zéolithe de type Sodalite ;

**CHA** : Zéolite de type Chabazite ;

**MOR** : Zéolithe de type Mordenite ;

**HEU** : Zéolithe de type Clinoptilolite ;

**MFI** : Zéolithe de type ZSM-5 ;

**BEA** : Zéolithe de type B ;

**UCP** : Unité De Construction Primaire ;

**UCB** : Unité De Construction Secondaire ;

**CEC** : Capacité d'Echange Cationique ;

**IZA-SC** : Structure Commission of the International Zeolite Association ;

**R<sub>p</sub>** : Rayon des Pores ;

**ASS** : Air de Surface Spécifique ;

**BET** : Brunauer, Emmett Et Teller ;

**DRX** : diffractométrie de rayons X ;

**HSZ** : High-silica zeolites ;

**LSZ** : low-silica zeolite ;

**TOT** : Tétraédrique Octaédrique Tétraédrique ;

**HDTMA** : hexa-décyl-tri-méthyl-ammonium ;

**SDMBA** : Stearyl-di-méthyl-benzyl-ammonium ;

**DSDMA** : Die-stearyl-di-methyl-ammonium ;

**COV** : Composés Organiques Volatiles ;

**ERI** : Eaux Résiduaire Industries ;

**MES** : Matière En Suspension ;

**DCO** : Demande Chimique En Oxygène ;

**DBO** : Demande Biologique En Oxygène ;

**NTK** : Azote Totale Kjeldahl ;

**REPE** : Réutilisation Des Eaux Polluées Epurées ;

**UV** : Ultra-Violet ;

**RN** : Route Nationale ;

**UTM** : Universal Transverse Mercator ;

**IR-TF** : Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier ;

**FX** : Fluorescence X ;

**SAA** : Spectroscopie d’Absorption Atomique ;

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage ;

**Kbr** : Bromure de Potassium ;

**Znse** : Sélénure de Zinc ;

**Caf<sub>2</sub>** : Fluorure de Calcium ;

**AXIL** : Analysis Of X-Ray Spectre By Itérative Least-Squares Fitting ;

**TDS** : Taux de Particules Dissoutes ;

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé ;

# INTRODUCTION GENERALE

# INTRODUCTION GENERALE

---

L'eau est l'un des éléments le plus indispensables dans notre vie, vue l'insuffisance des ressources naturelles en eau utilisable, et l'augmentation de taux de pollution. L'humanité se retrouve face à une obligation de revalorisation et de recyclage des eaux utiliser quotidiennement.

Cette pollution est le résultat d'une utilisation fréquente (l'industrie, l'agriculture et autres). Elle peut être physique, chimique ou biologique. Ces eaux sont chargées de diverses matières, organique ou non : pesticides, détergents, métaux lourds, matières en suspension et d'autres substances toxiques qui présentent un réel danger pour la faune et la flore terrestre et aquatique, et principalement pour la santé humaine.

Il existe à l'heure actuelle une vaste gamme de méthodes et techniques de traitement visant à éliminé les divers polluants présents dans ces eaux contaminées. Chacune d'elle utilise divers procédés pour y parvenir à un résultat de purification optimum et selon l'usage désirer.

Parmi ces procédés on a le phénomène d'adsorption, il est actuellement considéré comme une technique simple et efficace pour le traitement des eaux. Alors les recherches sont orientées vers l'utilisation des matériaux naturelles tels que le charbon activé, les minéraux argileux, les biomatériaux, les zéolites et certains déchets industriels solides.

Les zéolites naturelles sont des minéraux aluminosilicatés hydratés d'une structure poreuse ayant des propriétés physico-chimiques précieuses, tel échange de cations, tamisage moléculaire, catalyse.... La zéolite est utilisée dans nombreuse applications environnementales tels que le traitement des eaux au pour but d'élimination d'ammonium et les métaux lourds.

L'objectif de notre travail, est d'étudier la capacité d'adsorption de la zéolithe naturel activé en utilisant les eaux de l'OUED SOUMMAM, aussi d'analyser l'efficacité du traitement afin de pouvoir déterminer le traitement le plus adéquat, pour cela nous nous intéressons aux résultats obtenus par la TDS, Conductivité, Turbidité, pH avant et après traitement. Une étude par SAA est utilisée pour confirmer les résultats obtenus par ces paramètres.

# CHAPITRE I

## INTRODUCTION

Le traitement des eaux polluées est devenu parmi les préoccupations majeure de l'être humain vu son importance pour la survie de chaque espèce vivante sur cette terre. Différentes méthodes de traitement sont mises au point afin de subvenir au besoin quotidien des gens parmi les plus utilisées la décantation, filtration, déphosphoration, adsorption...etc. [1]

Parmi les procédés les plus utilisés celui de l'adsorption qui a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente une option pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux. Parmi les matériaux poreux les plus utilisés aujourd'hui les charbons actifs et les zéolithes. Ces dernières font l'objet d'une grande attention de la part des scientifiques, et deviennent des adsorbants stratégiques en termes d'énergie et de développement durable grâce à leur microporosité, leur structure qui est un élément clé pour la mise en œuvre de toutes ces applications industrielles. [1]

### I.1 GENERALITES SUR LA ZEOLITHE

#### I.1.1 Histoire de la zéolithe

Zéolithe nom avec lequel le minéralogiste chimiste suédois **Axel Fredrik CRONSTED** nomma sa découverte en 1756 [2, 3], après la constatation que ce nouveau minéral a la capacité de libérer de l'eau sous la forme de vapeur quand il est chauffé. Ce nom se compose de deux mots qui viennent du grec ancien qui signifient : « *zeo* » = « *bouillir* » et « *lithos* » = « *Pierre* », le mot Zéolithe signifie donc « *Pierre qui bouille* ». Ce minéral fut appelé par la suite « *stilbite* » et il représenta la première zéolithe connue au monde. [4]

Avec toute l'importance et l'intérêt que représente cette découverte, c'est qu'avec quelque décennie plus tard que sa véritable valeur fut estimée. C'est en 1840 que **DAMOUR** [5] fit la découverte que les cristaux de la zéolithe pouvaient être déshydratés par un processus réversible et que cette déshydratation n'induisait aucun changement dans la morphologie de ces matériaux. En 1858, **Eichhorn** [6] mit en évidence la réversibilité du phénomène d'échange d'ions dans les minérales. [4]

En 1862, **Deville** [7] établit la première synthèse hydrothermale de la zéolithe. En 1896, **Friedel** [8] développa l'idée que la structure des zéolithes déshydratées est constituée de sous structures ouvertes après avoir vu que de nombreux liquides comme l'alcool, le benzène, et le chloroforme peuvent y être enfermés. En 1930, les premières structures de zéolithes furent déterminées par **Taylor** [9] et **Pauling** [10] [12]. Au milieu des années 1930,

on commença à trouver des ouvrages qui décrivent les procédures d'échanges d'ions, les propriétés d'adsorption, de tamisage moléculaire, et les propriétés structurales de zéolithes naturelles et synthétiques. Pendant cette période et jusqu'aux années quarante, **Barrer** commença un travail innovant sur l'adsorption et la synthèse de zéolithes. Il établit en 1945 [12], la première classification fondée sur la taille moléculaire des zéolithes connues à l'époque et présenta en 1948 [13], la première synthèse de zéolithes y compris la synthèse d'une mordenite analogue de la naturelle. En 1950, au laboratoire de l'entreprise **Union Carbide**, **Dr. Robert M. Milton** synthétisa la faujasite X de manière reproductible avec une grande pureté. Une année après, **Dr. Donald W. Breck** rejoignit le groupe de **Milton** et synthétisa, en 1954, la faujasite Y [14]. En 1959, l'**Union Carbide** commercialisa la zéolithe HY comme catalyseur pour l'isomérisation des paraffines [14, 15, 4]

### I.1.2 Définition de la zéolithe

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent [16]. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux [17].

Il existe de nombreuses structures de zéolithes qui se différencient par l'agencement des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ . L'International Zeolite Association (2007) référence à ce jour 176 structures cristallines identifiées par un code à trois lettres. Les zéolithes constituent une importante famille de minéraux : une cinquantaine d'espèces ont été identifiées dans la nature et plus de cent-cinquante zéolithes ont été synthétisées à ce jour [18].

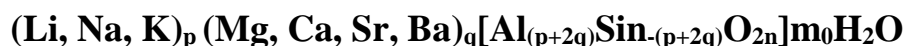
Elles possèdent une structure ouverte, leur charpente minérale présente des canaux et des cavités de dimensions régulières, comparables à la taille de nombreuses molécules organiques et communiquant avec le milieu extérieur. La porosité parfaitement contrôlée et la présence de charges dues à la présence de l'aluminium dans la charpente confère à ces matériaux des propriétés particulières qui donnent lieu à des applications très diverses (échange ionique, séparation, adsorption, catalyse). En raison de la forte demande de zéolithes stables et à grandes ouvertures de pores, leur synthèse est un défi à relever par les spécialistes de la synthèse hydrothermale [19].



### I.1.3 Types des zéolithes

#### I.1.3.1 Zéolithe naturel

Les zéolithes dans la nature sont souvent formées sous forme de cristaux dans de petites cavités de roches basaltiques au cours des années ou comme des tufs ou des verres volcaniques altérés par l'interaction avec de l'eau salée. Ces zéolithes naturelles sont formées dans un certain nombre d'environnements géologiques tels que les déserts alcalins, les sédiments lacustres, les étangs de cendres et les sédiments marins à température relativement basse, dans des conditions naturelles. Ils se cristallisent également dans des roches métamorphiques géologiquement jeunes dans les régions montagneuses. Dans les années 1950, les géologues ont découvert que des dépôts de tufs volcaniques de l'ordre de million de tonnes constitués principalement de matériaux zéolitiques ne sont pas courants [21, 22, 42]. De tels cristaux zéolitiques, grâce à leurs structures uniques, se remplissent d'eau qui peut être chassée par chauffage. En tant que tel, les cristaux séchés possèdent une structure en forme de nid d'abeilles constituée d'ouvertures ou de pores de l'ordre de quelques atomes de largeur (2-10 Å) [24, 25]. La formule la plus générale des zéolithes naturelles est décrite ci-dessous : [23, 26, 27, 20].



Où  $p$  est le nombre d'ion métallique monovalent,  $q$  est le nombre d'ions métalliques divalents,  $n$  est la moitié du nombre d'atomes d'oxygène et  $m_0$  est le nombre de molécules d'eau.

Les zéolithes naturelles telles que la clinoptilolite et la Chabazite ont des applications dans divers domaines diversifiés tels que le traitement de l'eau, l'application d'engrais pour l'amendement du sol et la croissance des plantes en établissant une meilleure conservation des nutriments. La clinoptilolite a été largement acceptée pour son utilisation dans l'agriculture, la modification du sol et les additifs alimentaires en raison de sa teneur plus élevée en silice résistant aux acides (à savoir,  $\text{Si}/\text{Al} = 1-5$ ) [28]. Cependant, de telles zéolithes sont contaminées par d'autres minéraux (Ex :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Quartz, autres zéolithes et verre amorphe) et peuvent donc ne pas convenir à plusieurs applications commerciales importantes où l'uniformité et la pureté sont essentielles [23, 20].

### I.1.3.2 Zéolithe synthétique

Ces zéolithes sont synthétisées par des procédés chimiques, ce qui se traduit par un état plus uniforme et plus pur par rapport aux types naturels en termes de structures en treillis, de tailles de pores et de cages dans leurs cadres. Les principales matières premières utiles pour la synthèse des zéolithes synthétiques peuvent être des produits chimiques purs riches en silice et en alumine, des minéraux disponibles sur terre ou des sous-produits d'industries [29, 30, 60]. Le type de zéolithes formé est fonction de la température, de la pression, de la concentration des solutions réactives, du pH, du processus d'activation et de la période de vieillissement et des teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des matières premières [32, 23]. Sur la base du rapport molaire Si/Al les zéolithes peuvent être classées comme "zéolithes à faible teneur en silice", "zéolithes de silice intermédiaires" et "zéolithes à haute teneur en silice", comme indiqué dans le **tableau I.1**. En général, pour les zéolithes, une augmentation de ce paramètre (c-à-d, Si/Al de 0,5 à l'infini) [87] peut entraîner une augmentation significative de divers paramètres (à savoir la résistivité acide, la stabilité thermique et l'hydrophobicité), à l'exception de quelques paramètres (À savoir, l'hydrophilie, la densité du site acide et la concentration cationique) qui diminuent [87, 23, 34, 40, 36]. En général, les zéolithes synthétiques présentent des avantages importants par rapport aux zéolithes naturelles de leurs homologues [32, 23, 37-41, 20].

**Tableau I.1** : classification des zéolithes en fonction du rapport Si/Al [23]

Degré de Zéolithe	Rapport molaire Si/Al	Certains des noms minéraux communs et leurs codes-cadres
Teneur faible en silice	2	Analcime (ANA), Cancrinite (CAN), Na-X (FAU), Natrolite (NAT), Phillipsite (PHI), Sodalite (SOD)
Teneur moyenne (intermédiaire) en silice	2-5	Chabazite (CHA), faujasite (FAU), mordenite (MOR), Na-Y (FAU)
Teneur élevé en silice	>5	ZSM-5(MFI), zéolithe-b (BEA)

### I.1.4 Nomenclature

Il n'y a pas eu de développement de méthode de nomenclature systématique pour les zéolithes. Ainsi, les premiers matériaux synthétiques découverts par **Milton, Breck** et leurs collaborateurs de l'entreprise Union Carbide sont indexés par des lettres de l'alphabet latin c'est à dire les zéolithes A, B, X, Y, L. L'utilisation de lettres grecs a été lancée avec Mobile pour les zéolithes alpha, beta, et omega. La plupart des zéolithes synthétiques ayant la même topologie structurale que celle des zéolithes minérales naturelles portent le même nom que ces dernières, comme par exemple la mordenite, chabazite, erionite et offretite synthétiques.

L'atlas des zéolithes [45] (1<sup>ère</sup> édition en 1978 ; 2<sup>ème</sup> édition en 1987 ; 3<sup>ème</sup> édition en 1992 ; et 4<sup>ème</sup> édition en 1996) établi par l'IZA (International Zéolithe Association) attribue un code de trois lettres pour désigner chaque « type de réseau » ou « topologie » connue pour ces matériaux. On définit sous le terme de « topologie » la façon avec laquelle sont connectés les atomes des tétraèdres du réseau les uns avec les autres dans la symétrie la plus élevée possible indépendamment de la composition chimique. En d'autres termes, ce terme définit la taille et la forme des pores, la dimension des canaux dans le système, le volume et l'arrangement des cages et le type de sites cationiques disponibles [20].

Les codes attribués les plus connus sont : FAU pour les matériaux ayant la topologie de la faujasite, les zéolithes X et Y, MOR pour la topologie de la mordenite, MFI pour les topologies de la ZSM-5 et les silicates, LTA pour la zéolithe A, et AFI pour la topologie des alumino-phosphate  $\text{AlPO}_4^{5-}$ . L'ajout de nouvelles structures dans l'Atlas des zéolithes doit être examiné et accepté par l'IZA [20].

La variété des topologies de zéolithes et de leur composition chimique confère à ces dernières une large variété de propriétés pour des applications dans l'échange ionique, l'adsorption sélective et la séparation des mélanges gazeux ainsi qu'en catalyse. Tout cela contribue à faire des zéolithes des matériaux très répandus dans le monde industriel [20].

## I.1.5 Structure

### I.1.5.1 La structure cristalline de la zéolithe

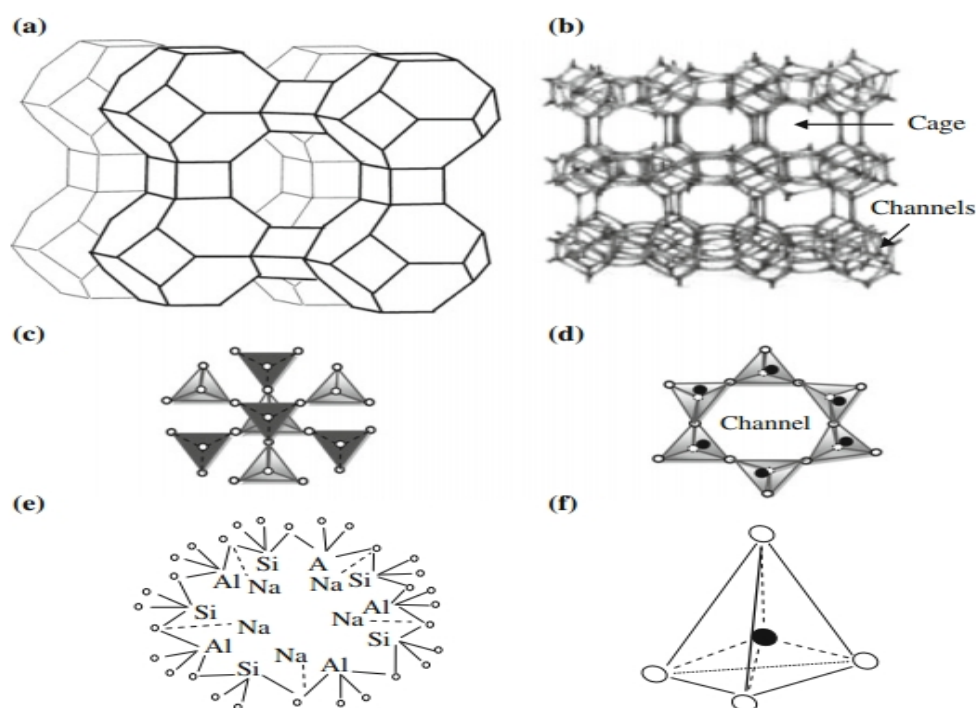
Les zéolithes, en tant que minéraux du groupe tectosilicate, c'est-à-dire des réseaux tridimensionnels de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  interconnectés, ont essentiellement trois variations structurelles différentes [23, 42, 20] :

**a. Structures en chaîne :** les cristaux apparaissent comme des cristaux prismatiques aciculaires ou aiguilleux [23].

**b. Aspect en forme de feuilles :** les cristaux apparaissent comme aplatis, platy ou tubulaires généralement avec de bons clivages avec des extrémités comme des coins [23].

**c. Les structures-cadres :** les cristaux semblent plus égaux dans les dimensions [23].

En conservant les structures ci-dessous, les zéolithes naturelles ont une structure en nid d'abeilles tridimensionnelle unique, qui crée un cadre ouvert et à charge négative à travers lequel les liquides et les gaz peuvent être échangés ou adsorbés.



**Figure I.1 :** **a** La vue schématique de la structure cristalline de la structure zéolithe 4A et **b** typique de la zéolite montrant des cages et canaux tridimensionnels [23]. **c** Structure tectosilicate basique de la zéolite où sombre (c.-à-d. Vertex in) et lumière (c.-à-d. Vertex out) pour ajouter un effet tridimensionnel (3-D) et une orientation vers le bas du tétraèdre pour le partage des sommets entre deux anneaux de la zéolite Structure dans sa vue 2-D sur un plan d'image, **d** Structure tétraèdre à anneau simple et cadre d'un minéral zéolitique et **e**  $[\text{SiO}_4]$  4. Et  $[\text{AlO}_4]$  5. Dans un anneau de zéolite de sodium et **f** Représentation picturale d'une vue en 3-D d'un tétraédrique avec des atomes Si ou Al centralement situés, exposés par des lignes pointillées dessinées pour représenter la partie dans le corps du minéral [23].

### I.1.4.2 La structure du cadre des zéolithes

Chacun des tétraèdres de silicium et d'aluminium (voir la **figure I.2**), présent dans une zéolithe, est connu sous le nom d'unité de construction primaire (UCP). Alors que les formes géométriques simples (c'est-à-dire les formes annulaires, désignées par R sur la **figure I.2**), sont créées par interconnexion entre deux ou plusieurs tétraèdres. Par conséquent, les liens formés sont appelés unités de construction secondaires (UCB). Pour clarifier ce fait, ces unités représentées sur la **figure I.2 (a-g)** ont été imaginées comme anneaux simples et doubles, respectivement. On peut remarquer à partir de ces chiffres que chaque anneau est composé de quatre, cinq, six ou huit numéros de plusieurs tétraèdres Si et/ou Al interconnectés, représentés par de petits cercles (voir **figure I.2(c, d, f)**, où ces tétraèdres ont été représentés par des formes tétraédriques réelles) [21, 23, 20].

On remarque que chaque UCB se compose des lignes représentant des ponts d'oxygène (-O-), tandis que les points d'intersection de ces lignes représentent les positions des atomes de silicium ou d'aluminium. En conséquence, -[Si-O-Al]- des liens sont formés qui peuvent développer une géométrie spécifique des pores de surface dans le cadre de la zéolithe. En outre, les cavités régulières de forme et de taille discrètes peuvent être placées entre les liaisons de différents UCB, qui peuvent accueillir différents cations (à savoir Na, K, Ca, Li et Mg) comme échange d'ions ou tamis moléculaire [21, 20].

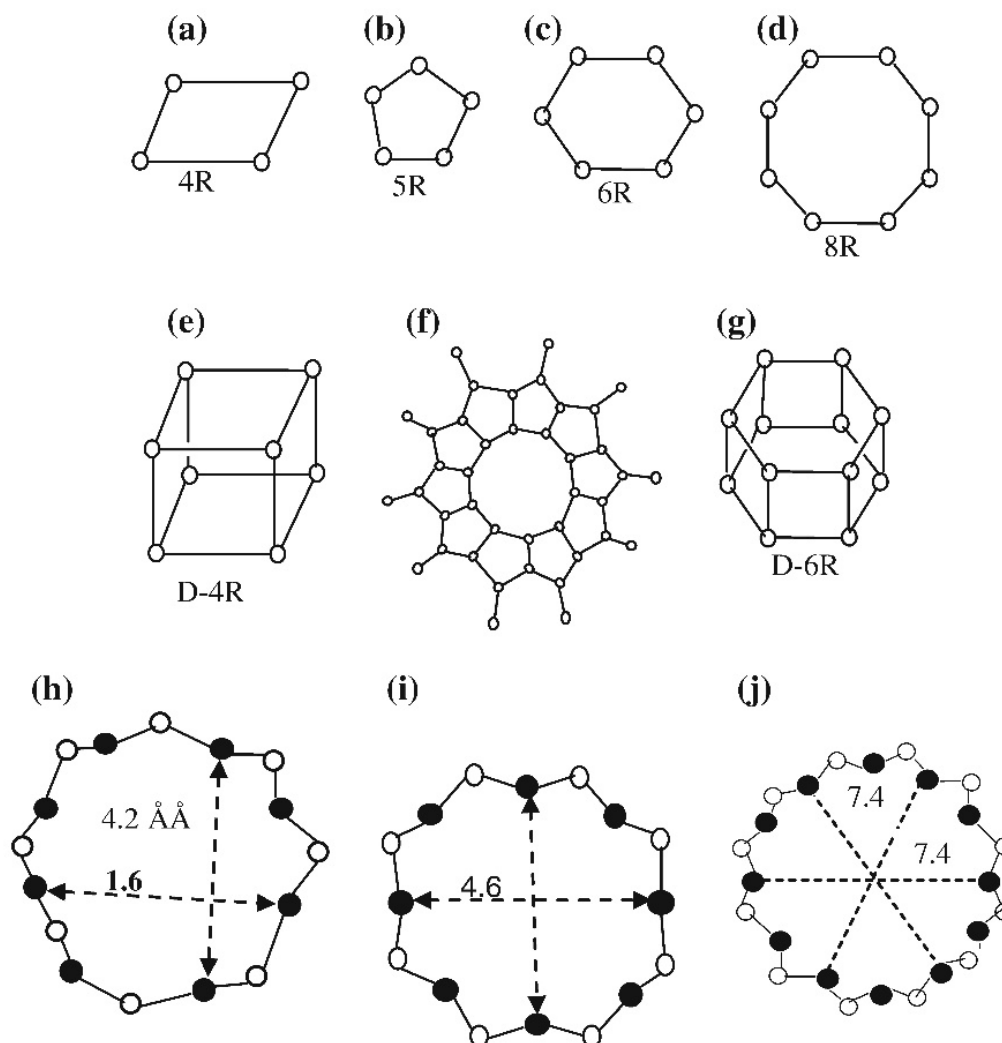
Par exemple, la forme et la dimension des canaux et/ou des pores de certaines zéolithes communes sont représentées sur la **figure I.2(h, i, j)** [23]. Il a été établi que les rapports Si/Al ont un effet considérable sur d'autres propriétés (CEC, dimension du canal, volume vide et gravité spécifique). La **figure I.2(h)** représente la zéolithe, anis analogue (ANA) à 8 anneaux qui a des canaux irréguliers en forme de cube, de taille (Å) : 4.2 1.6 [23].

La **figure I.2(i)** représente le Heulandite (groupe Clinoptilolite : HEU), anneau à 8 chaînons, [001], qui a des cristaux monocliniques et des canaux bidimensionnels de taille (Å) 4,6×3,6, 4,7×2,8 et 7,5×3,1, variable En raison de la flexibilité considérable du cadre. La **figure I.2(j)** représente la zéolithe Faujasite : anneau FAU-12 qui possède des canaux tridimensionnels de taille 7.4 Å [23, 43, 44, 20].

Sur la base de ces variations dans le cadre des zéolithes, un « code de structure » a été assigné à chacun d'eux, dans un souci de simplicité dans leur identification. En fait, 191 types de codes de structure (c.-à-d. Code de type de cadre, FTC, nomenclature) ont été proposés par la Commission de structure de l'Association internationale de zéolithe (IZA-SC) [5]. Il est

remarquable que plusieurs zéolithes présentent des similitudes dans leurs structures qui peuvent être regroupées pour former un groupe iso-structurel de zéolithes [23].

En outre, la structure du cadre de travail de la zéolithe peut être corrélée avec son rapport Si/Al. On a observé que, en général, avec une augmentation du rapport Si/Al, la structure de la zéolithe se transforme des bagues de 4, 6 et 8 chaînons en cycles à 5 chaînons [21].



**Figure I.2 :** Différents types de liaisons de tétraèdres dans les unités de construction secondaires des structures-cadres des groupes zéolithes. a, c, d groupe Analcime, b groupes Heulandite et Mordenite, groupe Phillipsite, groupe Pentasil et g Chabazite [23]. Variation des formes et des dimensions des canaux des zéolithes communes. h Analcime-8R, i Clinoptilolite-8R et j Faujasite-12R [23]

## I.1.6 Géologie et types de gisements

### I.1.6.1 Géologie

Les zéolites naturelles sont connues depuis longtemps en tant que minéraux bien cristallisés, présents en remplissage de vacuoles, de géodes et de fissures dans les roches magmatiques et métamorphiques. Mais c'est seulement en 1933 qu'une publication a fait état pour la première fois de l'existence de minéraux zéolitiques comme produits d'altération de cendres volcaniques vitreuses au sein de roches sédimentaires. Ces minéraux étaient alors reconnus comme l'un des groupes les plus importants de silicates authigènes dans les roches sédimentaires d'origine volcanique, d'où le terme de "zéolites sédimentaires" [44].

De nombreux travaux scientifiques ont montré que les minéraux zéolitiques se rencontrent dans divers contextes géologiques, dans des roches de nature et d'âge variables, et qu'ils peuvent se former à partir de différents matériaux initiaux, dans des conditions physico-chimiques également variables [44].

Dans la très grande majorité des cas, les zéolites proviennent de la transformation du verre volcanique, aluminosilicatés et amorphe, thermodynamiquement instable, en présence d'une phase aqueuse (réactions de dissolution-précipitation), à différents stades d'évolution d'un dépôt (syngenèse, diagenèse, épigenèse). De ce fait, les roches pyroclastiques (turfs et brèches, cendreuses et/ou ponceuses, de types écoulements ou retombées aériennes ignimbrites non soudée ...) et épicastiques (ou volcano-sédimentaires), situées dans des zones volcaniques ou des bassins sédimentaires, constituent les formations géologiques les plus favorables au développement des zéolites par altération du verre volcanique. La nature pyroclastique du matériel précurseur peut être démontré grâce à la présence de textures reliques typiques (fantômes d'échardes vitreuses et de débris ponceux) et de minéraux accessoires caractéristiques (sphène ou zircon par exemple) [44].

Les zéolites peuvent toutefois également se former à partir de matériaux autres : argiles smectitiques, silice biogénique, feldspaths, néphéline, quartz, mica, glauconie, et minéraux zéolitiques eux-mêmes [47].

Celles qui présentent un intérêt économique sont parmi les espèces les plus couramment rencontrées dans la nature en tant que constituants essentiels de certaines roches. Il s'agit de l'analcime et de la clinoptilolite, qui sont de loin les plus abondantes, et de la chabazite, l'érierite, la feroerite, la heulandite, la laumontite, la mordenite et la phillipsite [44].

Les principaux paramètres physico-chimiques qui contrôlent la genèse et la stabilité des zéolites, déduits des données de terrain et des études expérimentales, sont la texture et la composition de la roche hôte, la salinité de la solution interstitielle (qui varie de manière drastique au cours de l'altération), le temps de réaction, la température, la pression, le pH, le rapport d'activité Si/Al, les activités de  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et la pression partielle d'eau [47]. Certains de ces paramètres étant intimement liés entre eux, il est parfois difficile de préciser leur importance relative [44].

Néanmoins, il apparaît que la pression, la température et le temps sont les trois paramètres physiques qui conditionnent le plus fortement l'altération zéolitique, et que le pH du milieu est un paramètre chimique déterminant dans la mesure où il contrôle la vitesse des réactions [47]. A pH 9,5 par exemple (cas de nombreux lacs désertiques), la formation d'importantes quantités de zéolites ne nécessite que quelques milliers d'années. D'une manière générale, la vitesse de dissolution du verre augmente avec la salinité et l'alcalinité du milieu

Les conditions les plus favorables au développement d'une altération rapide et intense du verre volcanique, et à la genèse des zéolites, sont réunies quand le matériel pyroclastique parental est vitreux et très finement divisé et quand le pH, la teneur en silice des solutions (qui favorise la coordinance tétraédrique de l'aluminium) et l'activité des ions alcalins et alcalino-terreux sont élevés dans le milieu [44].

D'autre part, certains paramètres influent sur l'apparition de telle ou telle espèce zéolitique. L'augmentation de la température, de la force ionique et de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  favorise la cristallisation des zéolites les moins hydratées telles que la phillipsite ou la mordenite [47].

Dans la nature, on rencontre couramment une ou plusieurs espèces zéolitiques associées à d'autres minéraux authigènes ou d'altération, qui sont le plus souvent les minéraux de la silice, les minéraux argileux de type smectites, les carbonates et l'adulaire (feldspath potassique).

Dans les roches sédimentaires contenant du verre volcanique, la séquence des réactions impliquant les zéolites et d'autres phases authigènes peut s'expliquer par la cinétique des réactions irréversibles de dissolution et de croissance. L'altération du verre, qui conduit à une sursaturation de la solution interstitielle, peut produire dans un premier temps des phases métastables (gels aluminosilicatés, smectites, zéolites de type chabazite, clinoptilolite, ériomite, mordenite et phillipsite) qui sont transformées ensuite en tectosilicate plus stables (analcime et feldspaths) et phyllo-silicates de type illite et chlorite [92].



### **I.1.6.2 Types de gisement**

On reconnaît aujourd'hui six principaux types de gisements [48] :

#### **a. Système hydrologique fermé**

Il s'agit de systèmes fermés dans lesquels l'eau est confinée, ne pouvant se déplacer librement à l'intérieur et vers l'extérieur de ceux-ci. Typiquement, ce sont des gisements formés dans les lacs salés et alcalins, à partir de dépôts pyroclastiques (retombées aériennes) vitreux et cendreuse, et caractérisés par un degré de pureté élevé. La zonalité des minéraux authigènes y est typiquement horizontale et concentrique et l'épaisseur des niveaux zéolitiques varie de quelques centimètres à quelques mètres. Les espèces zéolitiques qui ont les pores les plus grands, c'est-à-dire la chabazite et l'érieronite, y sont plus communes que dans les autres types de gisements [44].

#### **b. Système hydrologique ouvert**

Dans ces systèmes, les eaux de percolation, météoriques et souterraines, se déplacent librement à travers les roches encaissantes. Au cours de cette migration, leur composition chimique se modifie (augmentation du pH et de la force ionique) du fait de la dissolution des matériaux volcaniques vitreux et réactifs. Dans les zones où l'eau reste relativement peu minéralisée, le verre s'altère en montmorillonite, et les zéolites (clinoptilolite, mordenite, chabazite et phillipsite principalement) se forment dans les zones où elle est plus alcaline.

#### **c. Métamorphisme d'enfouissement**

Les zéolites (clinoptilolite, heulandite, analcime et laumontite notamment) et les minéraux associés (prehnite, pumpellyite et albite principalement) se rencontrent couramment dans d'épaisses séquences volcano-sédimentaires marines affectées par un métamorphisme de faible intensité. La succession verticale des assemblages minéraux traduit un degré d'hydratation décroissant, et une température et une pression de formation croissantes avec la profondeur [44].

#### **d. Hydrothermal**

Les minéraux zéolitiques sont courants dans les zones ayant subi une altération hydrothermale, notamment dans les champs géothermiques anciens et actuels et dans les dépôts de sources chaudes. Les zéolites qui présentent un intérêt économique (clinoptilolite et mordenite) sont situées dans les zones les plus superficielles et de plus basse température.

**e. Sédimentaire marin**

Les zéolites de type clinoptilolite et phillipsite se forment à basse température en contexte sédimentaire marin, respectivement par altération de téphra (cendre) à chimisme acide (rhyolitique) et basique (basaltique). Elles peuvent remplacer jusqu'à 80 % des sédiments marins initiaux. Ces zéolites n'apparaissent pas en équilibre avec l'eau de mer et représentent probablement des phases transitoires qui donnent naissance finalement à des feldspaths et à du quartz. La phillipsite est plus courante dans les sédiments d'âge miocène à récent, et la clinoptilolite dans ceux d'âge tertiaire inférieur et crétacé [44].

**f. Zones d'altération**

Des zéolites telles que l'analclime, la chabazite, la phillipsite et la natrolite peuvent se former, le plus souvent aux dépens de matériaux volcaniques, dans des sols salés et alcalins. Les solutions percolantes, alimentées par les eaux météoriques, y sont de type carbonaté sodique du fait de l'évapotranspiration [44].

Les dernières recherches relatives aux conditions de formation des zéolites naturelles ont permis d'en améliorer la connaissance en ce qui concerne [49, 44] :

- L'identification de l'altération zéolitique des dépôts pyroclastiques dans les systèmes hydrologiques fermés et ouverts
- La détermination des températures de formation des zéolites par des études des isotopes de l'oxygène ;
- Les relations entre dissolution et précipitation d'espèces telles que la clinoptilolite et la heulandite, à l'aide d'études en microscopie électronique à balayage ;
- La datation absolue des espèces minérales par la méthode K-Ar.

**I.1.7 Propriétés des zéolithes**

Les zéolithes possèdent divers propriétés et caractéristiques parmi elles [20] :

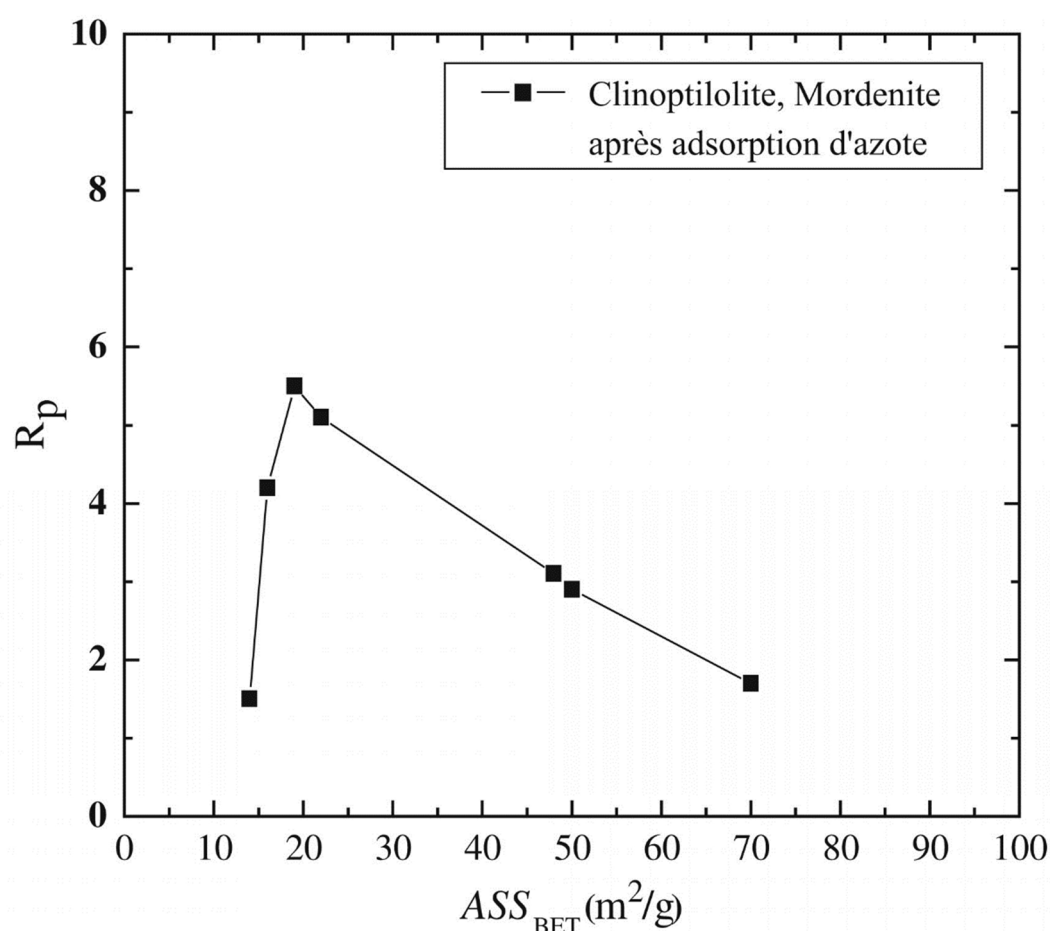
**I.1.7.1 Propriétés physiques**

Les propriétés physiques les plus générales des zéolithes sont la densité apparente et la gravité spécifique (c'est-à-dire entre 2 et 2,4), ce qui peut être en corrélation avec leur porosité et la capacité d'échange cationique (CEC) [42, 50, 36, 40, 20].

La propriété physique la plus courante des zéolithes est sa surface spécifique [26, 59], Une autre propriété physique importante des zéolithes est leur volume vide qui peut être directement corrélé avec la CEC du produit synthétisé et qui dépend à son tour de la surface

spécifique. En outre, la CEC et la superficie des zéolithes se révèlent subir des variations significatives avec une augmentation de la molarité et le temps de réaction [26, 51].

Une autre propriété physique importante des zéolithes est leur rayon des pores  $R_p$ . Ce paramètre aide à étudier les propriétés d'adsorption des zéolithes comme adsorbant.  $R_p$  peut être corrélée avec la  $ASS_{BET}$  de l'aire de surface spécifique (voire **figure I.3**), qui peut être déterminée par une technique d'adsorption d'azote (c'est-à-dire en utilisant la méthode BET et la relation,  $R_p = 2V_p / ASS_{BET}$ , où  $V_p$  est le volume des pores) [52]. On suppose que les pores sont de forme cylindrique pour les zéolithes naturelles ; Clinoptilolite et Mordenite, pour lesquels  $ASS_{BET}$  se situe généralement entre 11-16 m<sup>2</sup> / g, respectivement [20].



**Figure I.3 :** La relation observée entre la surface spécifique et le rayon des pores de la zéolithe [23]

Un exemple d'une note commerciale de la zéolithe naturelle, connue sous le nom de Clinoptilolite, qui est utilisée dans les engrais fabriqués par **St. Cloud**, États-Unis, est citée dans le **tableau I.2** pour présenter une large gamme de variations dans diverses propriétés physiques des zéolithes [23, 53, 20].

**Tableau I.2 :** Exemple sur les propriétés physiques de la zéolithe-clinoptilolite [23]

Densité granulométrique (g / cc)	Teneur en clinoptilolite (%)	CEC (meq/g)	Densité de charge de surface (meq./Å <sup>2</sup> )	Si/Al	Diamètre de la taille du pores (Å)	Volume poreux (%)	Surface totale (m <sup>2</sup> / g)
2.38–2.81	75–85	0.8–1.2	$10 \times 10^{-23}$	1-5	4-7	52	800

### I.1.7.2 Propriétés chimiques

Les zéolithes sont constitués d'oxyde d'aluminium, oxyde de calcium, oxyde de fer, oxyde de magnésium, oxyde de potassium, oxyde de silicium et oxyde de sodium dans leur structure avec des molécules d'eau et/ou des cations dans les pores et les cages [32, 29, 55, 53-54]. Les chercheurs ont suggéré que, pour qu'un matériau soit zéolé, le rapport de (Si+Al)/O devrait être égal à 0,5 [69, 53, 54]. La capacité d'échange de cations (CEC), les propriétés d'adsorption, le pH et la perte sur l'immersion acide des zéolithes sont certaines des propriétés chimiques qui dépendent de la composition chimique des produits synthétisés. Le **tableau I.3** présente la composition chimique typique d'une zéolithe naturelle et ses constituants cristallins, une zéolithe synthétique de qualité commerciale, une zéolithe à cendres volantes et leur comparaison [44, 54, 20].

On peut remarquer à partir des données présentées dans le **tableau I.3** que la composition chimique des zéolithes naturelle est relativement riche en silice avec un rapport Si/Al égal à 4 [40], alors que les zéolithes de cendres volantes (c'est-à-dire synthétisée par **Ojha et al.** [54] et **Park et al.** [47]) est très proche de la note commerciale Zéolithe synthétique 13X avec un rapport Si/Al égal à 1,5 [43, 44, 54].

**Tableau I.3 :** Composition chimique des minéraux de ses zéolithes (citer) de types naturels et synthétiques (en% en poids) [23].

Matière	Oxyde (%)						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
<b>Cendres volantes</b>	52,1	32,1	5,5	2,1	0,75	1,9	1,3
<b>Mullite</b>	27,8	71,5	-	-	-	-	-
<b>Quartz</b>	> 99	-	-	-	-	-	-
<b>Zéolithes naturelles</b>	64,0	16,1	2,8	0,3	0,2	3,5	3,7
<b>Zéolithe à cendres volantes</b>	43,6	29,5	3,6	1,9	0,7	20,5	0,91
<b>Zéolithe-13X (commerciale)</b>	48,26	31,85	3,2	0,08	0,38	15,7	0,07

-Remarque : Ce n'est pas vérifier à 100%

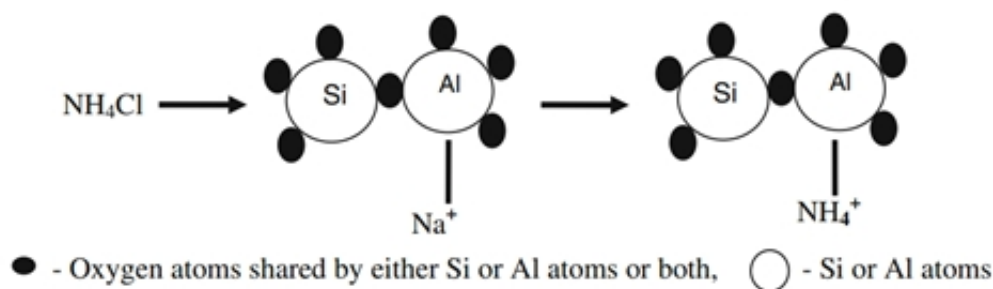
### I.1.7.3 Propriétés d'adsorption et la capacité a l'échange d'ion

Les zéolithes génèrent généralement des cations (à savoir  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$ ) pendant le processus de synthèse ou par interaction avec le milieu environnant en raison de leurs caractéristiques d'échange d'ions ou d'adsorption [32, 57, 51, 59-61]. En fait, les cations sont nécessaires pour équilibrer la charge négative développée sur les surfaces des pores dans les zéolithes. Cela peut être attribué au remplacement de l'atome de Si par l'atome d'Al dans certains des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et sa conversion dans le tétraèdre  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  qui est interconnecté à d'autres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tétraèdres par un atome d'oxygène commun représenté ci-dessus à la **Figure I.4 a,b** ci-dessous :



**Figure I.4 :** Interconnexion des tétraèdres entre eux par des atomes d'oxygène [20].

Le procédé d'échange d'ions peut être décrit avec l'exemple d'exposition d'une zéolithe de sodium à un échantillon d'eau usée ou à une solution fraîche contenant d'autres cations métalliques (par exemple  $\text{NH}_4^+$ ). En effet, les ions sodium de la zéolithe peuvent être échangés par des ammoniums pourvu qu'ils ne soient pas exclus des pores de la zéolithe en raison de la plus grande taille moléculaire. Sur la base des résultats des chercheurs précédents, un processus d'échange d'ions typique du traitement des eaux usées par application de zéolithe à température ambiante est simulé ci-dessous en permettant à la solution de chlorure d'ammonium de passer à travers un échantillon de zéolithe, comme représenté sur la **Figure I.5**. On remarque que le  $\text{Na}^+$  de la zéolithe peut facilement être échangé avec le  $\text{NH}_4^+$  par ce processus d'échange d'ions [20].



**Figure I.5 :** Procédé typique d'échange d'ions dans un mélange de chlorure d'ammonium et de toutes les zéolites de sodium [23]

Les cations de métaux lourds tels que Rb, Cs, Ag, Cd, Pb, Zn, Ba, Sr, Cu, Hg, Co et Cr ont une affinité vis-à-vis des zéolithes, bien que leur sélectivité par les zéolithes pour l'échange dépend de la taille moléculaire hydratée des cations, leurs concentrations relatives dans le milieu associé au procédé et le rapport molaire Si/Al du cadre zéolitique [63, 64, 65, 41, 66, 67, 20].

Sur la base de ces propriétés, on a également trouvé que les zéolithes adsorbent des gaz et les séparent pour des applications industrielles utiles. Les gaz les plus courants sont les CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, HCHO, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, He, H<sub>2</sub>, Kr, Xe, CH<sub>2</sub>OH, Freon et Formaldéhyde [65, 41, 67, 68].

#### I.1.7.4 Propriétés minéralogiques

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a été un outil utile pour vérifier la présence de minéraux (à savoir Mullite, Hématite, Magnétite et Quartz- ) comme principales phases cristallines dans les cendres volantes et ses zéolithes, en plus de la Présence d'une phase cristalline amorphe [69, 65]. En outre, les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des zéolithes, ont été trouvés comme un outil utile pour démontrer la forme et la granulométrie des minéraux constitutifs [23, 70].

La DRX des minéraux zéolitiques disponibles naturellement présente des variations dans leurs caractéristiques minéralogiques et donc leurs propriétés (à savoir, le type de structure, la taille des dimensions des pores, les dimensions des canaux, la densité de charge de surface et l'électronégativité), facteurs décisifs liés aux zéolithes et à leurs applications industrielles [69, 71, 72, 73, 20].

### I.1.7.5 Propriétés morphologiques

La taille et la forme des cristaux de minéraux peuvent être déterminées en interprétant les micrographies MEB des zéolithes [23]. Les zéolithes naturelles qui sont constitués d'une morphologie fibreuse comprennent Natrolite, Tetranatrolite, Paranatrolite, Mesolite, Scolecite, Thomsonite, Erionite et Mordenite. La clinoptilolite a été signalée comme étant des plaques et des lattes idiomorphes (automorphe), d'une longueur de plusieurs micromètres et d'une épaisseur de 1-2  $\mu\text{m}$ , alors que la plupart des cristaux présentent une symétrie monoclinique caractéristique et beaucoup sont en forme de coffin. Certaines zéolithes apparaissent comme des agrégats fibreux tandis que d'autres, comme des cristaux robustes et non fibreux [23, 30, 40, 73, 74, 75, 20].

Des pores de surface tridimensionnels de petits cristaux de zéolithes A, X et Y peuvent être observés dans les images du MEB [62, 23], alors que des cristaux unidimensionnels peuvent être observés dans les zéolithes tel que la Mordenite [23, 30, 76]. On a signalé que la morphologie initiale en forme de boule de zéolithe Na-P1 se transforme en grains en forme d'étoile ou d'autres formes de cristaux après dissolution et cristallisation continues [23, 24].

### I.1.7.6 Caractéristiques thermiques

Les propriétés thermiques à savoir la résistance à la température, la stabilité thermique, la conductivité thermique et la capacité calorifique des zéolithes ont été étudiées pour évaluer la perte d'eau ou le craquage induit thermiquement à des températures plus élevées [53]. La stabilité thermique des zéolithes a été notée pour augmenter avec leur cristallinité. Un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  plus élevé et la CEC des zéolithes peuvent directement ajouter à leur résistance à la température. Des zéolithes à haute teneur en silice (HSZ) sont thermiquement et chimiquement stables jusqu'à environ 1000 °C alors que les zéolithes de silice pure sont stables dans tous les acides minéraux. Les HSZ ont des rapports Si/Al supérieurs à 50, tandis que le rapport pour la silice faible est inférieure à 2-5 [77, 20].

La capacité thermique et la conductivité de chaleur de la zéolithe 4A ( $\text{Na}_{96} \text{Al}_{19} 6\text{Si}_{96} \text{O}_{384}$ , identifiée populairement comme Linde A, ou zéolithe de Na) a été rapportée pour la gamme de température de 35 à 300 °K, pour démontrer que la stabilité thermodynamique des zéolithes dépend de la solidité des liaisons Si-O et Al-O dans leur cadre structurelle [77]. On a également observé qu'une telle stabilité des zéolithes augmente par une augmentation de son contenu en Al. Une autre conductivité thermique de la zéolithe Na-X peut être affectée par sa

taille de particules (2  $\mu\text{m}$  à 800 nm), la plage de température (5-390 °K) et le degré d'emballage et la distribution des vides. [23, 78, 20].

Par ailleurs, la capacité calorifique des zéolithes a été rapportée comme un outil utile pour démontrer l'interdépendance de leur stabilité thermodynamique et de leur transition de phase avec leur structure, sous une température variable [23].

#### I.1.7.7 Caractéristiques des zéolithes dans les milieux acides

Les zéolithes sont constituées de différents atomes d'électronégativité différente. Cependant, leur électronégativité intermédiaire (La moyenne géométrique des atomes composant après la redistribution des électrons dans le composé) est établie comme démontré par le principe de **Sanderson** d'égalisation électronique (lorsque deux atomes ou plus sont initialement différents dans l'électronégativité se combinent chimiquement, ils s'adaptent à la même générosité électrique dans le composé) [79, 20].

La force acide des zéolithes c'est par rapport à la stabilité de leur cadre et à la présence de sites de protons  $\text{H}^+$  dans la structure cristalline des zéolithes peuvent être directement corrélée avec leur électronégativité intermédiaire. Dans le but d'établir l'effet de la variation de la liaison et de la structure du minéral zéolithique sur sa force acide, un modèle applicable pour les angles de liaison entre les différents éléments [23, 80].

Cependant, l'angle entre les liaisons Si-O-Al dans la structure des cristaux de zéolithe joue un rôle important contre sa corrosion superficielle en milieu acide. Le taux élevé de TOT a été observé dans les zéolithes à haute teneur en silice, alors qu'il a été démontré qu'il était faible dans le cas de zéolithe à faible teneur en silice. En outre, la liaison O-H pourrait devenir instable en raison des rayonnements infrarouges, à une fréquence de flexion inférieure, dans une structure de zéolithe. La probabilité d'instabilité de la liaison  $-\text{[Si-O-Al]}-$  s'est révélée plus correspondante à une plus grande valeur d'angle,  $\theta$  (127 °) entre la liaison en question [23, 79, 20].

De même, les longueurs de liaison Si-O et Al-O dépendent également de l'angle de celui de  $[\text{Si-O-Al}]$ . Il a été démontré que plus la liaison des fréquences requise pour étirer la liaison OH est basse, plus la force acide des zéolithes est grande. Pour un exemple, on a signalé que la fréquence de flexion de Mordenite est supérieure à celle des zéolithes de Faujasite [23, 79].



### I.1.7.8 Propriétés superficielles

Les propriétés de la surface (à savoir l'hydrophobicité, l'hydrophilie et la liaison aux molécules réactives) des zéolithes à charge négative de surface peuvent être modifiées par la fonctionnalisation organique de leurs surfaces internes et externes, ce qui peut améliorer leur affinité pour absorber l'eau et d'autres cations. Les zéolithes d'une taille de pore particulière sur leur surface externe peuvent permettre la pénétration de molécules de plus petite taille ou de forme à leurs pores internes par diffusion. Les cations organiques ont été trouvés de taille trop grande pour entrer dans les pores internes et par conséquent ils sont adsorbés dans les pores de surface des zéolithes. De plus, le rapport Si/Al est un paramètre important qui peut influencer cette adsorption par des zéolithes [23, 79, 20].

Afin de modifier les caractéristiques de la surface, les zéolithes peuvent être traitées avec des agents tensioactifs à longue chaîne, tels que le chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA), le chlorure de stéaryle-diméthyl-benzylammonium (SDMBA) et le diestéaryl-diméthyle-chlorure d'ammonium (DSDMA), en conséquence, ils ont été trouvés pour remplacer des cations inorganiques comme  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  de la surface externe des zéolithes [8, 61]. De plus, la modification de surface des zéolithes synthétiques : A, X, Y et la zéolithe naturelle, la Clinoptilolite a été signalée par action de tensioactifs cationiques (à savoir les chlorures HDTMA, SDMBA et DSDMA) à la surface des zéolithes [23, 41, 81, 20].

Une telle modification entraîne une altération des propriétés de surface tellement que les zéolithes hydrophiles (c'est-à-dire avec  $\text{Si/Al} < 10$ ) sont converties en zéolithes hydrophobes (c'est-à-dire avec  $\text{Si/Al} > 10$ ) qui peuvent absorber des diamètres moléculaires (Cations organiques) plus gros que de l'eau [21, 23]. Dans cette optique, il a été rapporté que les capacités d'adsorption des différentes zéolithes modifiées en surface peuvent augmenter avec l'augmentation de leur rapport Si/Al [23]. Cela peut être attribué à l'augmentation correspondante de leur taille de pores uniforme et de leurs capacités d'adsorption qui peuvent suivre l'ordre croissant [23, 81]. La capacité d'adsorption des zéolithes peut devenir un outil pour prouver la supériorité d'une zéolithe par rapport à l'autre du point de vue de l'application, par exemple, l'élimination des pesticides de l'environnement [23, 81, 20].

### **I.1.8 Utilisation (applications des zéolithes)**

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées selon leurs caractères d'utilisation. Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles [82] :

- Leur caractère hydrophile est employée dans le séchage des gaz.
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation.
- La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tel que l'adoucissement de l'eau.
- Leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques.
- Dans l'industrie pétrochimique, elles sont notamment utilisées pour capter des composés organiques volatiles (COV) dans des fumées [82].

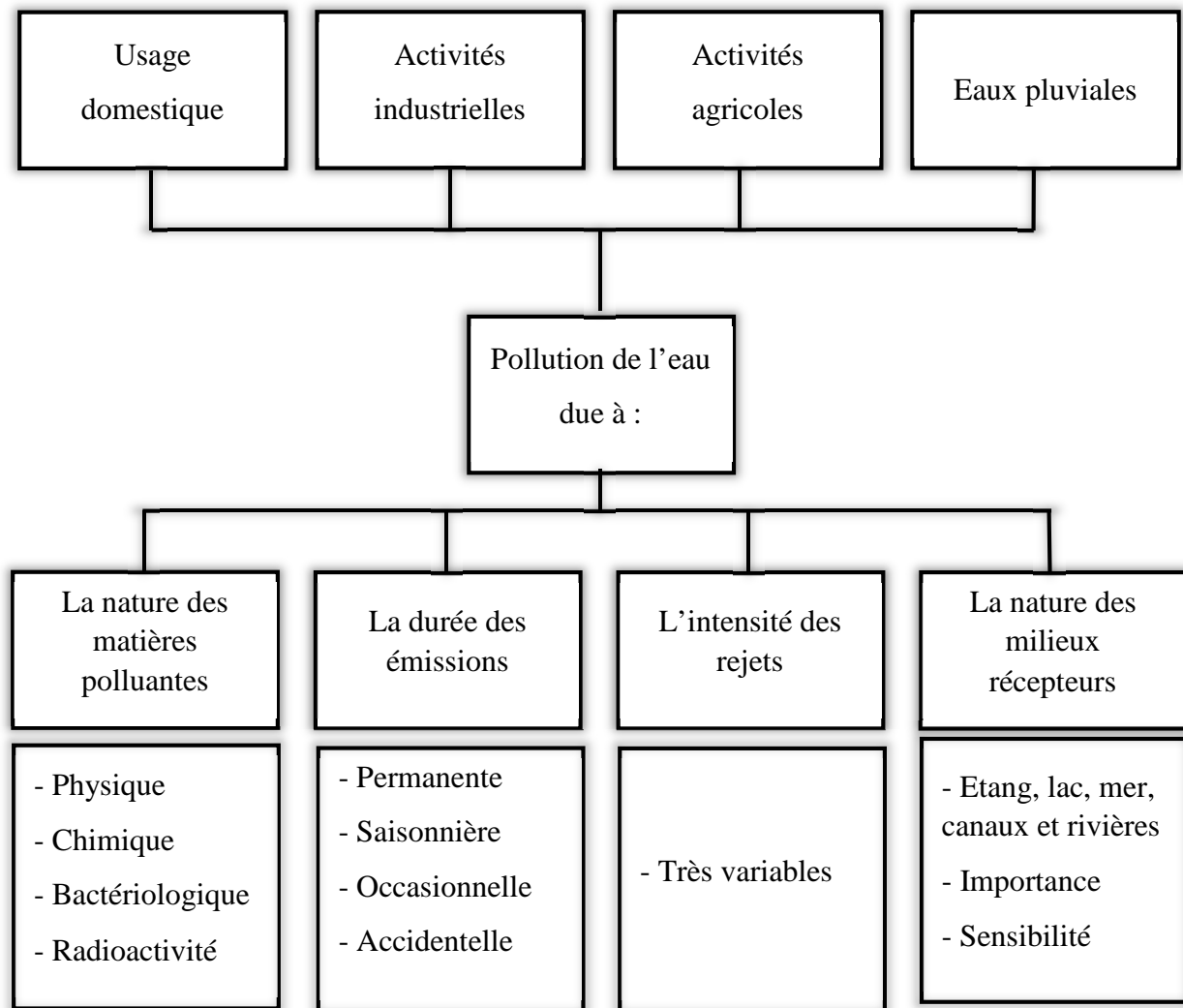
## **I.2 TRAITEMENT DES EAUX**

### **I.2.1 Définition**

La pollution de l'eau ou la contamination peut être définie comme la dégradation de celle-ci, modifiant ses propriétés physique, chimique et biologique par des déversements, rejets et dépôts direct ou indirect, de corps étrangers ou de matière indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques et les déchets industriels.

Ces substances polluantes peuvent avoir différentes origines [83] :

- Urbaine (activités domestiques, eaux d'égouts, eaux de cuisines...)
- Industrielles (chimie, pharmacie, pétrochimie, raffinage...)
- Agricole (engrais, pesticides ...)
- Pluviales



**Figure I.6 :** Nature de la pollution de l'eau.

Source : Direction de l'environnement wilaya de Bejaia 1990.

## I.2.2 Différents types de pollution des eaux

### I.2.2.1 Pollution physique

C'est une pollution due aux agents physiques (tout éléments solides entraîné par l'eau). Elle est d'origine domestique ou industrielle.

On peut la répartir en trois classes : mécanique, thermique et radioactive [84], [85].

#### a. Pollution mécanique

Elle résulte des décharges des déchets et des particules solides apportés par les ERI ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont soit des éléments grossiers, du sable ou bien de MES [84].

**b. Pollution thermique**

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries...) ont une température de l'ordre de (70°C à 80°C). Elle diminue jusqu' à (40°C à 45°C) lorsqu'elle contacte les eaux des milieux aquatiques entraînant un réchauffement de l'eau qui influe sur la solubilité de l'oxygène [84].

En outre tout changement de température cause des effets significatifs sur la survie des organismes aquatiques. Un abaissement important de température ralentit la plupart des réactions chimiques vitales voire les arrêter. Au contraire, des augmentations de température peuvent tuer certaines espèces mais également favoriser le développement d'autres organismes causant ainsi un déséquilibre écologique [85].

**c. Pollution radioactives**

C'est celle occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouvent leur source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ces formes (l'installation de centrales, l'exploitation d'uranium, traitement des déchets radioactifs) [84]. Les éléments radioactifs s'incorporent dans les molécules des organismes vivants. Plus on s'élève dans la chaîne alimentaire plus les organismes sont sensibles aux rayonnements [85].

**I.2.2.2 Pollution chimique**

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle. On distingue deux catégories de la substance chimique polluante [86] :

- Organique (hydrocarbures, pesticides, détergents et phénols)
- Minérales (métaux lourds, cyanures, azote et phosphore)

**a. Pollution organique**

C'est les effluents chargés de matières organiques fermentescibles (biodégradables), fournis par les industries alimentaires et agroalimentaires (laiteries, abattoirs, sucreries...). Ils provoquent une consommation d'oxygène dissous de ces eaux, en entraînant la mort des poissons par asphyxie et le développement (dépôts de matières organiques au fonds des rivières) de fermentation anaérobique (putréfaction) génératrices de nuisances olfactives [86].

**➤ Hydrocarbures**

La pollution par les hydrocarbures résulte de plusieurs activités liées à l'extraction du pétrole, à son transport et en aval à l'utilisation de produits finis (carburants et lubrifiants), ainsi

qu'aux rejets effectués par les navires (marées noires). Les effets des hydrocarbures dans le milieu marin sont considérables. Ils dépendent largement de leur composition. En fait leurs activités peuvent s'exercer selon plusieurs modalités très différentes [87].

#### ➤ **Phénols**

Ils désignent un ensemble de composés hydroxylés du benzène. La présence du phénol dans l'eau a pour origine les polluants industriels (usine chimique, cokeries, industries pétrochimique, raffineries...), ainsi que les revêtements bitumineux des canalisations et des réservoirs, la décomposition des produits végétaux et la dégradation des pesticides. Ces produits s'oxydent faiblement, se fixent peu, se filtrent facilement et ils sont souvent biodégradables ; alors ils ne se trouvent qu'en faible quantité. Leur inconvénient principal est qu'ils donnent à l'eau un goût extrêmement désagréable et très persistant marqué chlorophénol lorsqu'ils sont en présence de chlore.

Les poissons accumulent les phénols jusqu'à 30 mg/kg, ils sont alors impropres à la consommation. Les phénols peuvent être séparés des eaux résiduaires par extraction liquide-liquide, oxydé par le chlore ou l'ozone ou bien détruits par un traitement biologique [88].

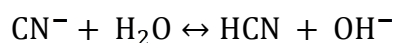
### **b. Pollution minérale**

#### ➤ **Métaux lourds**

Les métaux lourds déposés sur les sols peuvent atteindre les cours d'eau par ruissellement au cours des événements pluvieux. En effet les eaux polluées urbaines sont une des principales voies d'apport de ces métaux vers les écosystèmes aquatiques [89]. A l'entrée des stations d'épuration, une large partie des métaux contenue dans les eaux se trouve complexé avec la matière organique dissoute. Les métaux lourds qui peuvent être présents dans les eaux résiduaires sont : cadmium (Cd), cuivre (Cu), molybdène (Mo), nickel (Ni), zinc (Zn), plomb (Pb), cobalt (Co), titane (Ti) et mercure (Hg) [90].

#### ➤ **Cyanure**

Les cyanures sont des poisons à action rapide qui peuvent se rencontrer sous plusieurs formes : liquides, solides et gazeuses. Bien que les cyanures se recentrent naturellement dans beaucoup d'aliments et plantes. L'industrie rejette d'autre composé cyanogènes (installation de cyanuration, galvanoplastie, traitement de minerais...). L'ion  $\text{CN}^-$  est toxique en raison de l'acide cyanhydrique qui se produit en présence d'eau selon l'équilibre [90] :



### ➤ Pollution par le phosphore

Le phosphore a pour origine les industries du traitement de surfaces des métaux, les laveries industrielles des fabrications, engrais agroalimentaires [88].

Le phosphore est un élément nutritif, il est à l'origine du phénomène d'eutrophisation c'est-à-dire la prolifération excessive d'algues et de plancton dans les milieux aquatiques [86].

#### I.2.2.3 Pollution microbiologique

L'eau peut contenir des microorganismes pathogènes (virus, bactéries, parasites). Ils sont dangereux pour la santé humaine, et limitent donc les usages que l'on peut faire de ces eaux (industrie, utilisation domestique...) [91].

## I.3 TRAITEMENT DES EAUX PAR SUBSTANCE MINÉRALES

Il existe plusieurs substances minérales déjà utilisés dans le but d'éliminer les substances nocives issues des effluents industriels, Parmi eux on distingue les minéraux ci-dessous :

### I.3.1 Les argiles

L'argile est une roche sédimentaire riche en feldspath, composée par une diversité de minéraux spécifiques. Ses composants majeurs sont l'oxyde d'aluminium (environ 40%), l'oxyde de silice (environ 46%) et l'eau (environ 14%). Leur structure feuilletée est sous forme des phyllosilicates d'aluminium constitués de couches d'octaèdres  $\text{Al}(\text{OH})_6$  et de couches de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations par échange ionique [93, 94]. De nombreux travaux ont montré que les cations s'approprient plus que les anions à cet échange ce qui prouve la prédominance des charges négatives sur la surface des particules argileuses. La capacité d'échange cationique dépend de la liaison adsorbat-adsorbant, du temps de contact et surtout de la surface développée. Grâce à leurs propriétés d'adsorption et leur capacité d'échange cationique intéressante, plusieurs types d'argiles sont utilisés dans l'épuration des effluents industriels tels que la montmorillonite, vermiculite [101], la bentonite [102], la kaolinite et la smectite [100].

### I.3.2 Le charbon actif

Le charbon actif est une poudre noire constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse. Le charbon actif fait partie d'une gamme de solides présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante variant de 500 à 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux carbonylés (bois, charbon, noix de coco,

résidus pétroliers, etc...) suite à des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés.

Des études sur la capacité d'adsorption du charbon actif vis-à-vis des métaux lourds [95, 94], ont montré que le charbon actif sous ses diverses formes, peut adsorber des métaux lourds ayant une concentration initiale inférieure à 10 mg/l. En raison de son coût qui reste relativement élevé, les industriels ont des réserves sur son emploi comme produit pour le traitement de leurs effluents inorganiques ouvrant ainsi la voie à la découverte d'autres adsorbants dérivant de plusieurs sources tel que les déchets agroalimentaires et les phosphates naturelles et synthétiques. L'adsorption sur le charbon actif est actuellement l'un des procédés les plus utilisés pour éliminer les composés organiques ainsi que quelques métaux lourds.

### **I.3.3 La silice poreuse et ses dérivées**

La silice de formule chimique  $\text{SiO}_2$ , peut provenir naturellement de l'écorce terrestre où peut être synthétisée, sous différentes formes, comme décrit dans la littérature. L'une des caractéristiques les plus importantes de la silice est surtout sa porosité. Cette dernière caractéristique a surtout lieu quand les particules discrètes formant la silice sont compactées et cimentées entre elles, laissant des espaces vides et des interstices, connus comme étant les espaces poreux. De nombreuses études ont été réalisées sur l'élimination des métaux lourds par des silices modifiées. [97]

### **I.3.4 Les phosphates de calcium**

De nombreuses études ont été réalisées pour évaluer le pouvoir de rétention des phosphates naturels et les apatites synthétiques vis-à-vis des métaux lourds contenus dans les sols et les eaux. Les propriétés de rétention de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P, de la structure cristallographique et de la surface spécifique. Ainsi, en fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphate de calcium.

L'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_6(\text{OH})_2$  de rapport atomique Ca/P égale à 1,67 a été largement étudiée grâce à ses propriétés physico-chimiques intéressantes, notamment la capacité d'adsorption et l'échange ionique. Elles sont capables d'immobiliser différentes espèces inorganiques et organiques, le processus de rétention des métaux nocifs par les apatites qu'elles soient naturelles ou synthétiques fait intervenir les mécanismes suivants :

- Le processus d'échange ionique à la surface ;

- La complexation des ions à la surface en faisant intervenir les groupements P-OH ;
- La précipitation de quelques composés amorphes métal-phosphate.

La détermination d'un tel mécanisme responsable de la rétention est encore difficile, mais il apparaît qu'une combinaison de plusieurs procédés peut avoir lieu simultanément.

L'étude de la rétention des ions métalliques sur les apatites est conditionnée par plusieurs paramètres à savoir le pH, la température, la concentration initiale du métal, le temps de contact, les rapports molaires métal/Ca et P/métal et la surface spécifique de l'adsorbant [98].

### **I.3.5 Les zéolithes**

Il existe de nombreuses zéolites naturelles identifiées dans le monde. La clinoptilolite, la mordenite, le phillipsite, la chabazite, la stilbite, l'analcime et la laumontite sont des formes très courantes, alors que l'offretite, la paulingite, la barrerite et la mazzite sont beaucoup plus rares. Parmi les zéolites, la clinoptilolite est la zéolite naturelle la plus abondante et est largement utilisée dans le monde. Dans la structure de la zéolite, on trouve trois composants relativement indépendants : le cadre d'aluminosilicate, les cations échangeables et l'eau zéolitique [99].

Le bloc de construction primaire du cadre de la zéolite est le tétraèdre dont le centre est occupé par un atome de silicium ou d'aluminium, avec quatre atomes d'oxygène sur les sommets. La substitution de  $\text{Si}_4^+$  par  $\text{Al}_3^+$  définit la charge négative du cadre, qui est compensée par des cations monovalents ou divalents situés avec de l'eau. Le cadre aluminosilicate est le composant le plus conservé et stable et définit le type de structure. Les molécules d'eau peuvent être présentes dans des vides de grandes cavités et liées entre des ions de cadre et des ions échangeables par des ponts aqueux [99].

Les zéolites naturelles sont des matériaux importants à faible coût pour le traitement de l'eau et des eaux usées. En raison de la nature de l'échange de cations, les zéolites naturelles présentent une performance élevée dans l'adsorption des cations en solution aqueuse comme l'ammonium et les métaux lourds [99].



## CONCLUSION

Les zéolithes sont identifiées par leur propriété la plus critique, connue sous le nom de capacité d'échange de cations (CEC), qui détermine sa pertinence pour diverses applications industrielles. En dehors de cela, diverses caractéristiques d'attribution (à savoir le diamètre des pores et le volume des pores) des pores ou des canaux, la gravité spécifique et les compositions de particules (à savoir chimiques et minéralogiques), les formes et la taille des particules (la morphologie) des zéolithes doivent être évalué de manière critique pour fixer leur adéquation à une application spécifique. Les pores de la zéolithe ajoutent à leurs valeurs comme tamis moléculaire pour la séparation des types particuliers de fluides et de gaz. De plus, les formes et les tailles des particules, la minéralogie et la morphologie des zéolithes peuvent varier beaucoup en fonction des complexités impliquées dans la chimie de leur synthèse. En tant que tel, les granulométries peuvent être groupées séparément sous forme de tailles méso-poreuses (10-60  $\mu\text{m}$ ) et de tailles microporeuses ( $<10 \mu\text{m}$ ) [70], qui peuvent avoir des corrélations directes et/ou indirectes avec la CEC, gravité spécifique et autres propriétés des zéolithes. En général, la gravité spécifique des zéolithes a été rapportée pour varier de 2 à 3 [20]. Afin de présenter une image simplifiée de certaines zéolithes, leur comparaison par rapport aux autres et pour déterminer la supériorité d'une zéolithe particulière par rapport à d'autres.

# CHAPITRE II

## II.1 PRESENTATION DE LA ZEOLITHE DE TINEBDAR

### II.1.1 Présentation de gisement de Tinebdar

#### II.1.1.2 Situation géologique et administrative

Le gisement se situe sur le territoire de la commune de Tinebdar, daïra de Sidi-Aich, wilaya de Bejaia. Il est localisé sur la rive gauche (ouest) d'oued Remila, soit à 1700 m de la piste au nord de la route nationale RN 26 reliant EL-Kaseur Sidi-Aich.

On y accède à partir de la route nationale N 26 par l'intermédiaire d'une route asphaltée et mal entretenue qui mène vers la briqueterie de Remila localité situées plus en nord, dont la Zaoouia de Sidi-Aich.

Le gisement étudié est mitoyen d'une carrière d'argile en exploitation dans la région.

Les coordonnées Lambert et UTM des points de délimitation du gisement sont celles du périmètre d'exploration accordé. Elles sont données dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II.1** : Position du gisement suivant les coordonnées Lambert et les coordonnées UTM

<i>N° borne</i>	<i>Cordonnées Lambert</i>		<i>Cordonnée UTM</i>	
	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>A</b>	681700	374200	654753.339	4057270.964
<b>B</b>	681760	374185	654813.309	4057255.793
<b>C</b>	681709	373943	654761.622	4057013.887
<b>D</b>	681392	373745	654444.004	4056816.735
<b>E</b>	681400	373800	654452.159	4056871.724
<b>F</b>	681500	37400	654552.739	4057071.484

#### II.1.1.3 Aperçu géologique et géographique

La région d'étude fait partie du tell septentrional. Ce dernier est caractérisé par une tectonique complexe. Les formations autochtones sont plissées et faillées. Elles sont surmontées par des nappes de charriage juxtaposées dans tous les sens. Au nord de la Soummam les hauts reliefs du massif calcaire de Chellata prolongent ceux du Djurdjura et passent vers l'Est au massif argilo-gréseux d'Akfadou. Dans la zone intermédiaire, l'oued Soummam a creusé une large vallée. Les défilés de Takerietz et de Sidi-Aich délimitent deux petites plaines alluviales dans lesquelles l'oued décrit de nombreux méandres.

Au sud de la vallée le paysage est essentiellement marneux. Il est fortement raviné et présente de nombreux talwegs. Les reliefs mamelonnés s'élèvent jusqu'à plus 1100 m d'altitude.

Le gisement de Tinebdar a fait l'objet d'une étude géologique détaillée au moyen de sondage mécaniques carotté, les dépôts marins du miocène inférieur sont prédominants dans la région d'étude. Ils sont représentés par des argiles compactes, grises et gris jaunâtre, à plasticité moyenne. Le gisement de tuf se trouve inter-stratifié dans ces marnes. Ce sont des formations volcaniques constituées de tufs andésitiques de couleur blanche et disposée en grosse lentille au sein des sédiments marins du miocène inférieur à moyenne.

La coupe lithologique du gisement est comme suite :

- De 0 à 0,50 m : Terre végétale et limons.
- De 0,50 à a 3 m : Tufs altérés de couleur gris blanchâtre a jaunâtre.
- De 3 m jusqu'à la fin : Tufs volcaniques

Ils sont compacts et homogènes, de couleur blanche à légèrement verdâtre et ils présentent une texture microcristalline vers le sommet à cristalline pour les niveaux de base. Les micas noirs sont présents en différentes proportions d'un niveau à l'autre de la série.

La structure du gisement est simple, il s'agit d'un monoclinal à pendage nord. Il présente également une inclinaison générale vers le Nord-Est. Il est affecté par quelques failles sans rejets. Nous signalons un important glissement dans sa terminaison Nord dentale. Ce dernier a isolé un îlot de tufs au sein des argiles grises du miocène marin. Des acteurs ouverts favorisent le dépôt d'oxydes de fer qui donne localement une teinte jaunâtre à rouille à la formation.

La formation volcanique est caractérisée par une grande homogénéité latérale et verticale. Ils sont exempts de stériles internes. Les stériles externes de couverture sont représentés par la couche végétale.

Les caractéristiques géologiques, hydrogéologiques et morphologiques du gisement sont favorables pour son exploitation à ciel ouvert. Le taux de découverte est faible, elle est estimée à une puissance moyenne de 1,20 m pour tout le gisement, elle est essentiellement représentée par des limons argileux et éboulis rocheux à proximité des affleurements de tufs qui bordent la partie sommitale du gisement.

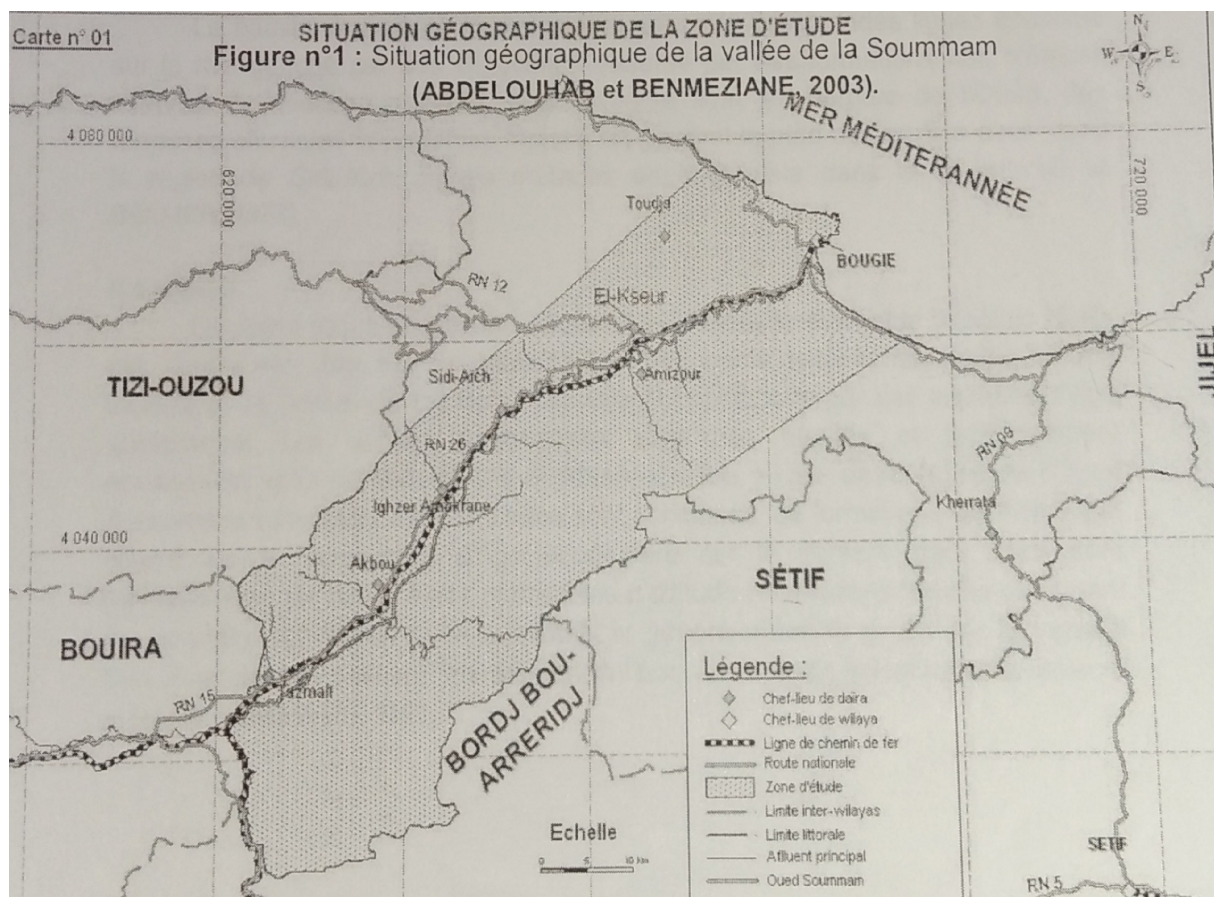
Le gisement est à sec et ne renferme aucune venue d'eau souterraine. Des précautions doivent cependant être prises pour le drainage des eaux superficielles. La partie inférieure du gisement doit être sécurisée par rapport aux berges de l'Oued Remila dont les écoulements et les crues sont importants en période hivernale.

## II.2 PRESENTATION DE L'EAU USEE

### II.2.1 Présentation de d'oued Soummam

#### II.2.1.1 Situation géographique

L'oued Soummam forme l'un des cours d'eau les plus importants du pays et draine un bassin versant vaste de 9125 km<sup>2</sup> [103]. Il est formé par confluence de l'oued Sahel et de l'oued Boussellam et se jette dans la mer méditerranée près de la ville de Bejaia après un parcours de 80 km environ, orienté du sud-ouest au nord Est. Le bassin versant de la Soummam se compose des plateaux de Bouira et de Setif ainsi que de la vallée de la Soummam. Au nord, il est limité par le massif montagneux du Djurjura, la mer méditerranée et les chaînes côtières de la basse Kabylie. Au sud, il est limité par les contreforts des monts du Hodna. [104].



**Figure 1 : la situation géographique de l'Oued Soummam [104].**

## II.3 MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

### II.3.1 Matériels

L'analyse des résultats de la caractérisation des matériaux est élaborés par diverses techniques expérimentales permet de déterminer leurs propriétés structurales et texturales. Les techniques que nous avons utilisées sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (IR-TF), la fluorescence des rayons X, et la spectrométrie d'adsorption atomique (SAA).

#### II.3.1.1 La diffraction des rayons X (DRX)

Complément indispensable de l'analyse chimique élémentaire dans le cadre de l'identification de composés, la diffraction X permet la caractérisation fine des matériaux cristallisés massifs ou sous forme de poudre : métaux, minéraux, céramiques, composés pharmaceutiques, complexes organométalliques, matériaux métallo-organiques...etc. [107].

##### a. Principe

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et principalement par les électrons. Dans les solides cristallins. Où les particules sont disposées de façons périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction. [107].

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférence constructives ou cohérence. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en égale à n fois (n=nombre entier) leur longueur d'onde :

$$2d \sin \theta = n \dots\dots\dots(I)$$

Avec :

: longueur d'onde de rayonnement utilisé ;

: l'angle de réflexion ;

d : distance réticulaire entre deux plans atomique adjacents d'une même famille.

n : l'ordre de réflexion.

Cette relation à partir des valeurs de l'angle d'incidence de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristique du matériau analysé. [107]

**b. Préparation de la pastille**

Une fois la poudre est broyée, et à l'aide d'une pastilleuse nous avons réalisées une pastille de 13 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur environ.

**II.3.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, elle permet de détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présente dans le matériau. [105]



**Figure II.2 : la spectroscopie infrarouge [106]**

**a. Principe de la méthode en Transmission**

Les mesures de transmission sont intuitives et simples. Cependant, la majorité des échantillons sont trop épais pour être directement mesurés et nécessitent une préparation préalable. Ces méthodes de préparation sont dans la plupart des cas destructrices. Les échantillons sous forme liquide ou pâte sont généralement les plus faciles à mesurer. Les échantillons gazeux nécessitent une cellule à gaz possédant une longueur de trajet suffisante pour détecter le(s) composant(s) cible(s). Les échantillons solides (à l'exception des films minces) sont ceux qui nécessitent la plus grande préparation préalable (la méthode la plus connue étant celle de la pastille de KBr). Lors des mesures en transmission, on mesure la quantité d'énergie  $I$  sortant de l'échantillon par rapport à la quantité d'énergie initiale  $I_0$  du faisceau IR. [106]



On définit ainsi le facteur de transmission  $T$  par :

$$T = \frac{I}{I_0} \dots \dots \dots (II)$$

On définit le pourcentage de transmission (transmittance) :

$$\%T = 100 * \frac{I}{I_0} \dots \dots \dots (III)$$

La mesure de la transmittance n'est pas une fonction linéaire de la concentration. Cependant, la transmittance peut être convertie en temps réel en absorbance par tous les instruments FTIR selon la relation suivante :

$$A = \log \left( \frac{I}{I_0} \right) = \log T \dots \dots \dots (IV)$$

La mesure en transmission nécessite l'utilisation de supports transparents en infrarouge tels que les sels de métaux alcalins (bromure de potassium KBr, sélénure de zinc ZnSe ou encore fluorure de calcium CaF<sub>2</sub>). [106]

### b. La préparation de pastille

La préparation de pastille nécessite du sel de KBr, finement broyé et déshydraté, dans lequel on mélange environ 1% de l'échantillon à analyser (finement broyé également).



**Figure II.3 :** La préparation de la pastille (M.H, le 30/04/2017)

Ensuite, à l'aide d'un moule à pastiller et d'une presse, la poudre est soumise à une pression d'environ 10 tonnes pendant quelques dizaines de secondes. Sous l'effet de la pression, on obtient une pastille homogène et translucide que l'on pourra analyser directement. [106]



### II.3.1.3 La fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Le principe de l'analyse consiste au bombardement d'un échantillon par un rayonnement  $\gamma$  ou X, issu d'une source radioactive ou d'un générateur de rayons X, l'ionisation par effet photoélectrique conduit à l'émission de rayons X, qui lui sont propres, et d'électrons Auger. Les spectres des raies X observés sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (les transitions conduisant à l'émission de rayons X sont régies par les règles de sélections :  $l=\pm 1$  et  $j=0, \pm 1$ , où  $l$ : nombre quantique orbital et  $j$ : nombre quantique magnétique). Les aires de ces raies X permettent de déterminer leur teneur. Les spectres de rayons X enregistrés sont traités par un programme de déconvolution AXIL (Analysis of X-Ray Spectre by Itérative Least-Squares Fitting). Ce programme est basé sur la méthode des moindres carrés non linéaires en utilisant l'algorithme de Marquardt.[108]

#### a. Principe de l'analyse par fluorescence X

Le principe de l'analyse repose sur la comparaison de l'aire d'une raie X d'un élément d'un échantillon standard de concentration connue avec celle de la même raie X de l'élément de l'échantillon [108]. L'identification des éléments présents dans un échantillon est appelée analyse qualitative et se traduit par l'identification des différentes raies X du spectre d'énergie, tandis que la détermination de la teneur des éléments correspond à l'analyse quantitative qui est réalisée à partir de la mesure de l'aire des raies X. La précision des mesures peut varier de quelques ppm jusqu'à quelques %. L'analyse du spectre peut se faire de deux manières : [108]

- Analyse dispersive en longueur d'onde (WD-XRF).
- Analyse dispersive en énergie (ED-XRF). [108]

### II.3.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode d'analyse qui donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie, la microstructure des particules.

Elle est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électron et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électron secondaire ou celui des électrons rétrodiffusés est utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de l'ordre 0.01 micron. [109]

**a. Principe**

Le principe consiste à effectuer un balayage sur une aire carrée de surface réglable de l'échantillon, à l'aide du spot d'un oscillographe cathodique en balayage synchrone, avec un signal lié à la détection d'une émission de l'échantillon. On note que l'image est formée point par point et ligne par ligne [110].

**II.3.1.5 La spectroscopie d'absorption atomique****a. Principe de la SAA**

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique qui s'est largement développée ces dernières années mais dont le phénomène de base était connu depuis très longtemps. L'absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome appartenant à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie, sous la forme d'un rayonnement électromagnétique, qui correspond à une longueur d'onde spécifique [108].

Pour un atome à l'état libre, le passage de l'état fondamental à l'état excité est conditionné à la fourniture d'un quantum d'énergie correspondant à la différence d'énergie entre le niveau excité  $E_n$  et le niveau fondamental  $E_0$  [108].

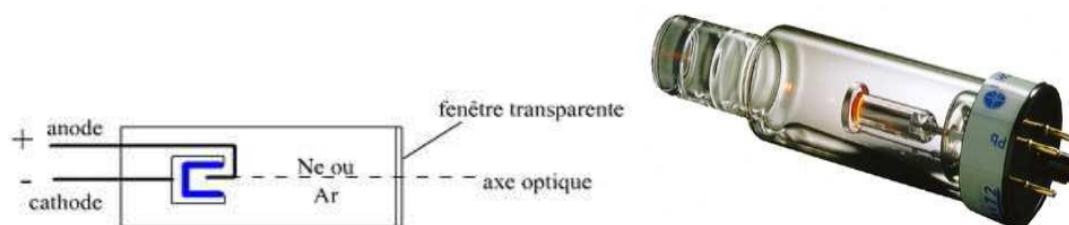
En spectrométrie d'absorption atomique (SAA) on utilise un générateur de photons dont la fréquence correspond à l'élément à doser. Une population d'atomes, générée par un atomiseur à partir de l'échantillon, est éclairée par ce rayonnement lumineux de longueur d'onde donnée. Les atomes absorbent cette énergie incidente pour passer du niveau fondamental au niveau énergétique excité et le nombre de photons absorbés dans ce rayonnement incident peut être relié à la concentration par relation :  $A = KC$  [108].

$A$  = absorbance,  $C$  = concentration de l'élément considéré dans la solution à analyser,  $K$  = coefficient spécifique à chaque élément [108].

On peut déterminer les concentrations des échantillons en comparant les quantités de rayonnement absorbé par ces derniers avec la quantité de radiation absorbé par les standards. La Lecture de l'instrument peut être calibrée de façon à afficher les concentrations de l'échantillon directement [111].

**b. Les lampes à cathode creuse**

Elle existe pratiquement pour tous les éléments métalliques, notamment les métaux lourds. Dans une lampe à cathode creuse commerciale (**figure II.4**), la cathode possède une forme cylindrique creuse, fermée sur un côté. La lampe est scellée et contient un gaz rare (Argon ou Néon) à une pression de quelques mbar. Pour une intensité électrique de 10 mA (à environ 500 V) on a une émission d'électrons hautement énergétiques à la cathode qui provoque une ionisation du gaz de remplissage (Argon ou Néon), les cations formés bombarderont ensuite la cathode ce qui provoquera l'éjection d'un atome de métal excité, le retour à l'état fondamental de ce dernier s'accompagnera d'une émission d'énergie sous forme d'une radiation spécifique [108].



**Figure II.4 :** Cathode creuse : source pour la spectrométrie d'absorption atomique [113]

**c. Le nébulisateur**

En général, les échantillons destinés à une analyse par spectrométrie atomique sont pour la plupart dissouts en milieu aqueux et introduit dans l'atomiseur par un nébulisateur, celui-ci aspire l'échantillon liquide à travers un capillaire par un flux de gaz à haute pression qui s'écoule autour de l'extrémité du tube (effet Bernoulli). Ce mécanisme de transport du liquide est appelé aspiration. La vitesse très élevée du gaz provoque la rupture du liquide en fines gouttelettes de dimension variées, qui sont alors entraînées dans l'atomiseur [112]

**d. La flamme**

En SAA par flamme, les solutions d'échantillon sont généralement nébulvisatés grâce à un capillaire et une venturi dans une chambre de pulvérisation et l'aérosol produit est conduit, accompagné de la combustion résultant du mélange gaz et oxydant, dans un brûleur approprié. Il faut noter que seulement 10% de la solution se retrouvent dans la flamme et qu'après des phénomènes complexes de vaporisation, dissociation, recombinaison, on obtient une proportion plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement. Les solutions étalons préparées doivent avoir une composition (une matrice) aussi voisine que possible que celle des échantillons afin de maîtriser au mieux les phénomènes physico-chimiques

(nébulisation, vaporisation, réactions chimiques) qui interviennent dans l'obtention des atomes libres à l'état fondamental [111].

### II.3.1.6 Multimètre

C'est un appareil consiste à mesurer le pH, la conductivité électrique, la salinité et le taux des particules dissout dans l'eau par la technologie dynamique à constante de cellule électrolytique du EC500.



**Figure II.5 :** le multimètre (M.H, le 19/06/17)

#### a. Prise de mesure

- Appuyez sur le bouton ON. (Puis “SELF CAL” apparaîtra sur l’écran pendant les diagnostics).
- Relâchez et maintenez enfoncée la touche MODE/HOLD pour faire défiler le mode de mesure souhaité.
- Introduisez l’électrode dans l’échantillon en vous assurant que les électrodes sont complètement immergées.
- Remuez doucement la solution avec l’électrode pour enlever les bulles d’air en mode
- Conductivité, TD ou Salinité.
- Dans les modes Conductivité, TDS ou Salinité, le mesureur passe automatiquement à la gamme appropriée puis affiche la lecture.

### II.3.1.7 La turbidimètre

La turbidité est la mesure de l'aspect plus ou moins trouble de l'eau, c'est l'inverse de la limpidité. Techniquement, la turbidité correspond à la propriété optique de l'eau permettant à une lumière incidente d'être déviée (diffraction) ou être absorbée par des particules plutôt que transmise en ligne droite [112].



Figure II.5 : turbidimètre utilisé (M.H, le 20/06/17)

### II.3.1.8 pH mètre

Le pH des solutions a été contrôlés à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique muni d'une électrode combinée, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la mesure de la température.



Figure II.6 : le pH mètre (M.H, le 25/05/2017)

### II.3.1.9 Concasseur

Le concassage a été effectué par un concasseur à mâchoire de laboratoire :

#### b. Le principe de fonctionnement

L'échantillon est concassé sous haute pression par deux mâchoires de broyage dans une chambre de concassage. La mâchoire fixe se trouve entre deux supports latéraux. Une deuxième mâchoire, entraînée par un excentrique, entraîne l'échantillon dans la chambre de concassage et l'écrase contre la mâchoire fixe. Les échantillons sont donc broyés par très haute pression développée entre les deux mâchoires. L'échantillon broyé ressort vers le bas par une fente dont l'ouverture est réglable de l'extérieur. Lors du broyage discontinu, le matériau broyé est récupéré dans un tiroir.



Figure II.7 : le concasseur (M.H, le 27/04/2017)

### II.3.2 Méthodes

#### II.3.2.1 La préparation mécanique

##### a. Le concassage

C'est la première étape qui consiste à réduire la taille des blocs de sellons les dimensions souhaitées.

##### b. Le tamisage

Cette phase permettra l'obtention des différentes fractions de zéolithe à utiliser pour le traitement. Cette opération est effectuée grâce à une colonne des tamis (5mm, 4mm, 2mm, 1mm



et 63  $\mu\text{m}$ ) emboîtés les uns sur les autres dans un ordre de progression croissante des mailles du bas en haut.



**Figure II.8 :** la tamiseuse (M.H, le 27/06/2017)

### II.3.2.2 L'activation de la zéolite par NaOH

#### a. La préparation de solution de NaOH

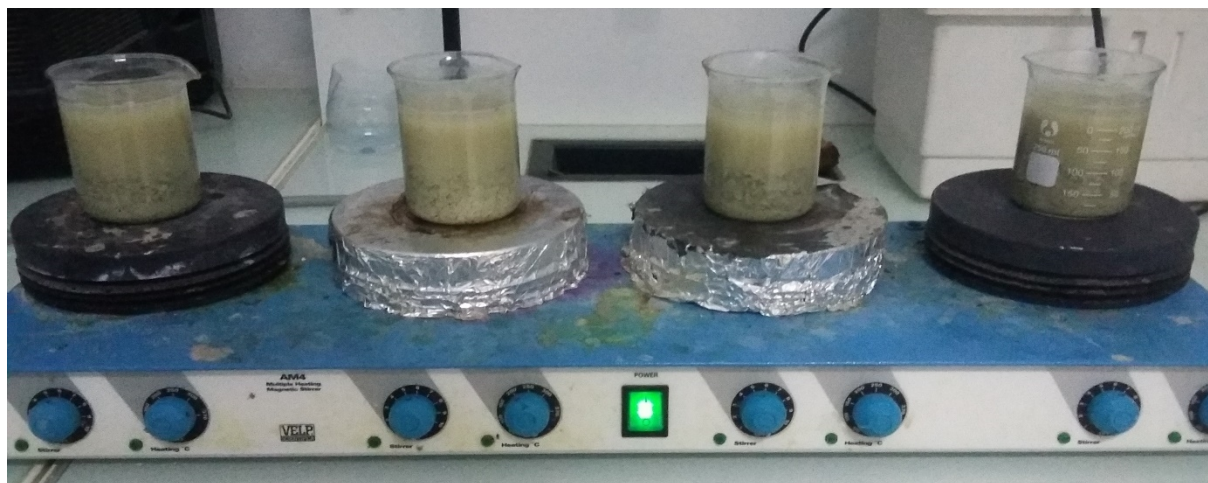
Dans une fiole 1000 ml, on dissout 10g d'hydroxyde de sodium solide, laisser sous agitation jusqu'à dissolution totale du NaOH, rajoute de l'eau distillé jusqu'au traits de jauge, pour obtenir une solution homogène de NaOH de molarité de 5 M.



**Figure II.9 :** la préparation de solution NaOH (M.H, le 20/05/2017)

**b. La procédure de l'activation**

Pour activé 250g de zéolithe naturelle (pour toutes les fraction) on utilise 500 ml de solution de NaOH à 5M sous une agitation tout le long du processus a une température de 70°C pendant 6 heures. La zéolithe activée est ensuite bien lavée avec de l'eau distillée puis séchée à 110°C pendant 12 heures dans une étuve. [115]



**Figure II.10 :** le procédé de l'activation (M.H, le 25/05/2017)

**NB :** L'activation de la zéolithe et une approche permettant de libérer le minéral de tous les cations préalablement adsorbés naturellement, ce procédé est considéré comme étant un lavage nécessaire pour libérer les sites chargés d'une zéolithe pour une future utilisation

**c. Le procédé de traitement**

Une quantité d'eau a été prélevée de l'Oued Soummam au niveau de l'exutoire, elle a été bien filtrée. A partir de la solution nous avons préparé 3 dilutions filles à des dilutions différentes 1/10<sup>ème</sup>, 1/20<sup>ème</sup>, 1/40<sup>ème</sup>.

Les dilutions obtenues feront l'objet d'un traitement à base de zéolithe. L'incorporation de la zéolithe à l'eau tient compte de deux paramètres essentiels. La fraction du minéral (1mm, 2mm, 4mm) et le temps d'agitation (1h, 2h, 4h), ainsi nous obtiendrons une matrice de 27 combinaisons dont D1, D2 et D3 respectivement pour les dilutions 1/10<sup>ème</sup>, 1/20<sup>ème</sup> et 1/40<sup>ème</sup>, F1, F2 et F3 pour les fractions 1mm, 2mm et 4mm.



De la combinaison entre les trois paramètres (fraction, dilution et temps) résulte les matrices suivantes :

D <sub>1</sub>	F <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	F <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	F <sub>1</sub>	T <sub>3</sub>
D <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>
D <sub>1</sub>	F <sub>3</sub>	T <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	F <sub>3</sub>	T <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	F <sub>3</sub>	T <sub>3</sub>
D <sub>2</sub>	F <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	F <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	F <sub>1</sub>	T <sub>3</sub>
D <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>
D <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	T <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	T <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	T <sub>3</sub>
D <sub>3</sub>	F <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	D <sub>3</sub>	F <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	F <sub>1</sub>	T <sub>3</sub>
D <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	D <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>
D <sub>3</sub>	F <sub>3</sub>	T <sub>1</sub>	D <sub>3</sub>	F <sub>3</sub>	T <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	F <sub>3</sub>	T <sub>3</sub>

Après avoir matérialisé les combinaisons proposées, les suspensions ont été soigneusement enflaconné et rangé pour une sédimentation souhaitée, après un temps de sédimentation (t=72h), la solution été filtrée par passage par un filtre de 0.45 µm.



**Figure 11 :** les solutions recueillis après le traitement avant filtration a 0.45 µm (M.H, le 02/06/2017)

# CHAPITRE III

## INTRODUCTION

Dans cette partie du mémoire nous allons présenter les résultats obtenus lors de la caractérisation de l'eau polluée (eau de l'oued Soummam) avant traitement, la caractérisation de la substance minérale (zéolithe), l'activation de la zéolithe et enfin caractérisation de l'eau après traitement. Les résultats obtenus seront présentés et interprétés.

### III.1 CARACTERISATION DE L'EAU POLLUEE AVANT TRAITEMENT

Avant de procéder au traitement de l'eau de l'Oued Soummam nous l'avons analysé en mesurant ses paramètres (ph, conductivité, TDS, Turbidité) ainsi que le taux de métaux lourds dissout afin de déterminer son niveau de pollution.

Les résultats des deux analyses sont donnés comme suit :

#### III.1.1 Mesure du : pH, Conductivité, TDS et Turbidité

Différents paramètres sont essentiels pour juger si une matière est contaminée ou pas, parmi ses paramètres on le pH, taux de particules dissoutes (TDS), turbidité et enfin la conductivité.

**Tableau III.1** : les paramètres de mesure utilisés pour caractériser l'eau.

	<i>pH</i>	<i>TDS</i> (ppm - mg/l)	<i>Turbidité</i> (FTU)	<i>Conductivité</i> ( $\mu$ s/cm)
<i>Eau Polluée</i>	6.31	690	9.46	990

On remarque que :

- ) Le pH est de valeur de 7.31 donc neutre, ce qui est conforme au pH des rivières [115].
- ) Le totale de solides dissouts (TDS) est de 690ppm ce taux est de montions acceptable selon l'organisation mondiale de la santé (OMS) [125].
- ) L'eau a une turbidité de 9.46 FTU ce qui veut dire qu'elle est légèrement trouble, la turbidité nous permet de préciser les informations visuelles d'une eau (couleur), elle est causée par les particules en suspension, ces particules proviennent principalement par le charriage et l'érosion de part et d'autre de l'oued (échantillonnage effectué en période des hautes eaux) [124].

- J) La conductivité nous renseigne sur la capacité de l'eau à conduire le courant électrique dans notre cas elle est de 990  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ce qui s'explique par la présence d'un degré de minéralisation de l'eau, cet aspect reflète la mosaïque minérale de la géologie de la région [116, 104].

### III.1.2 Analyse spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

**Tableau III.2 :** Résultats d'analyse de l'eau avant traitement mesuré par la SAA.

	<i>Fe(mg/l)</i>	<i>Pb(<math>\mu\text{g}/\text{l}</math>)</i>	<i>Zn(mg/l)</i>
<i>Eau Polluée</i>	5.452	0.9574	1.4159

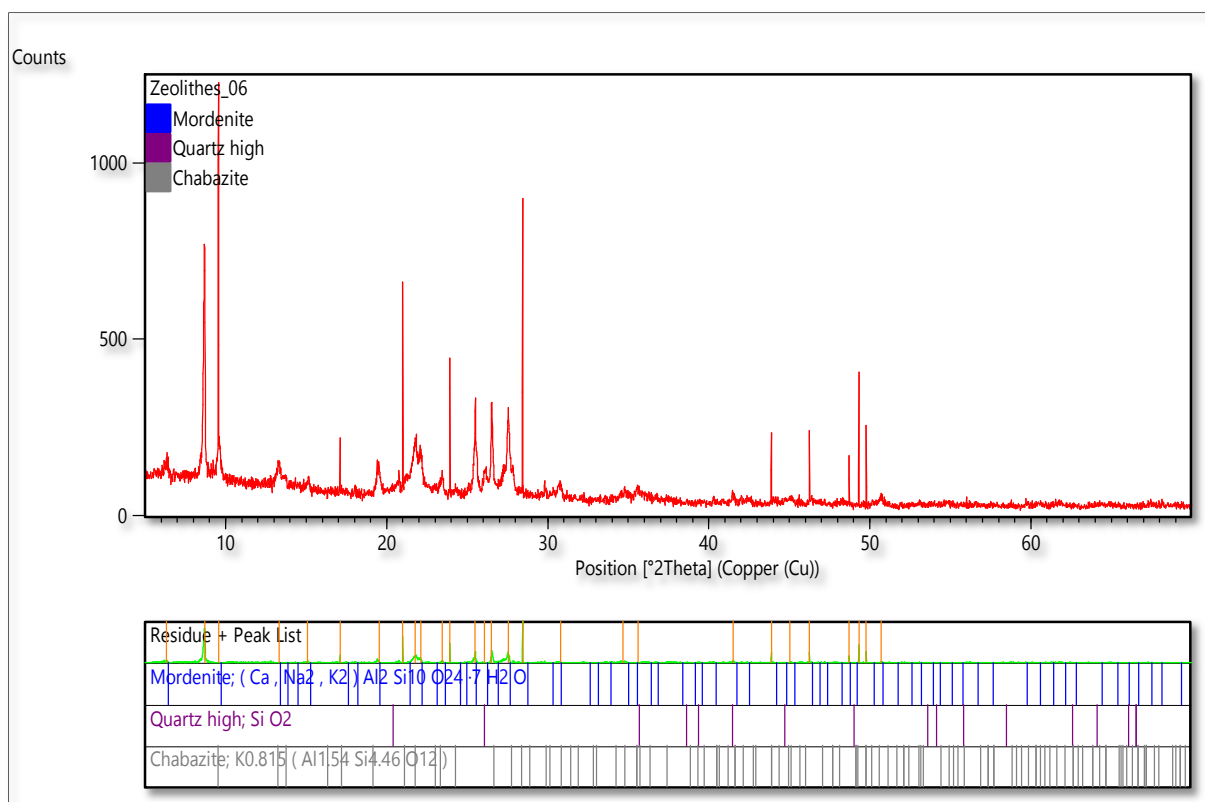
Le dosage des éléments (Fe, Zn, Pb) est réalisé sur un échantillon d'eau brute qui a subi seulement une décantation et une filtration, et le résultat est mentionné dans le tableau III.2.

On constate selon le résultat d'analyse que les concentrations des métaux lourds, pour le Fer est de 5.452 mg/l, pour le Pb est de 0.9574  $\mu\text{g}/\text{l}$  et enfin pour le Zn c'est 1.4159 mg/l, elles sont toutes au-dessus de la norme, ce qui confirme la contamination des eaux de l'oued Soummam, cela pourra être expliqué par la densité industrielle des zones d'activité Akbou, Tazmalt, Sidi Aïch,... et les conséquences générées par le versement des eaux usées dans l'oued.

## III.2 CARACTERISATION DE LA SUBSTANCE MINÉRALE

### III.2.1 Diffraction au rayons X

Cette méthode d'analyse a pour but d'identifier les différentes phases cristallographiques par comparaison avec des spectres de composés références dans une base de données, et nous donne aussi des informations détaillées sur la structure des minéraux. Le résultat de l'analyse par DRX est représenté dans le diffractogramme ci-dessous :

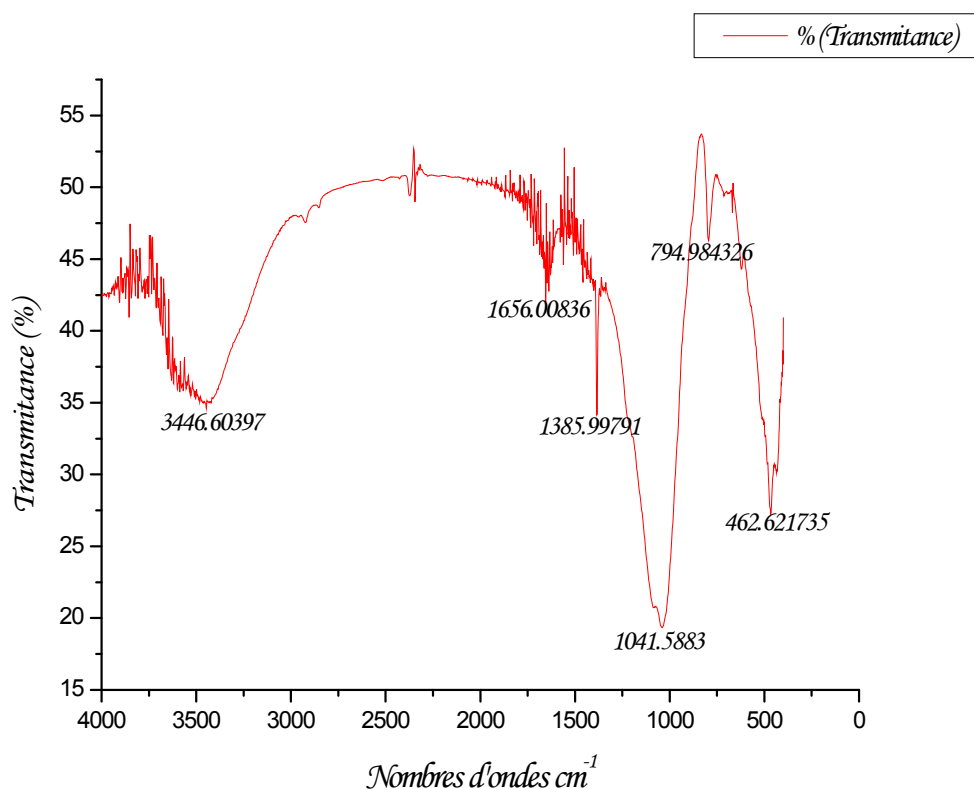


**Figure III.1** : Diffractogramme de diffraction par rayon X de la tranche granulométrie

Le résultat de l'analyse minéralogique par la diffraction au rayons X a montré que les pics de diffraction de notre zéolithe révèlent la présence de la mordenite, quartz et ce Chabazite, ou la mordenite constitue la phase cristalline majeure qui est caractérisé par un pic intense a ( $d=9.26430\text{\AA}$ ,  $2\Theta= 9.539^\circ$ ).

### III.2.2 Analyse par spectrométrie IR

L'analyse par spectrométrie IR révèle de différentes bandes de vibration, de déformation et d'élongation dans notre échantillon. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.2, et le **tableau III.3**.



**Figure III.2 :** Spectre IR de la zéolithe

Le spectre IR de la zéolithe est représenté par la figure III.2 montre plusieurs bandes principales identifiées comme suit :

- La bande située dans l'intervalle 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$ , avec un pic intense à 3446.60397  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH attribués à l'interaction entre les groupes hydroxyle de l'eau et les cations Présents.
- Les vibrations d'élongations des molécules d'eau sont caractérisées par la bande 3446.60397  $\text{cm}^{-1}$ .
- La bande centrée vers 1656,00836  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées.
- La bande intense située entre 900 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  et centrée vers 1041,5883  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al ou Si-O-Si.
- La bande située à 794.984326  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison Si-O de quartz.
- Les bandes situées à 650 et 430  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons (Si-O ou Al-O) et Si-O.

**Tableau III.3 :** Bandes identifiées par IR pour l'échantillon de zéolithe.

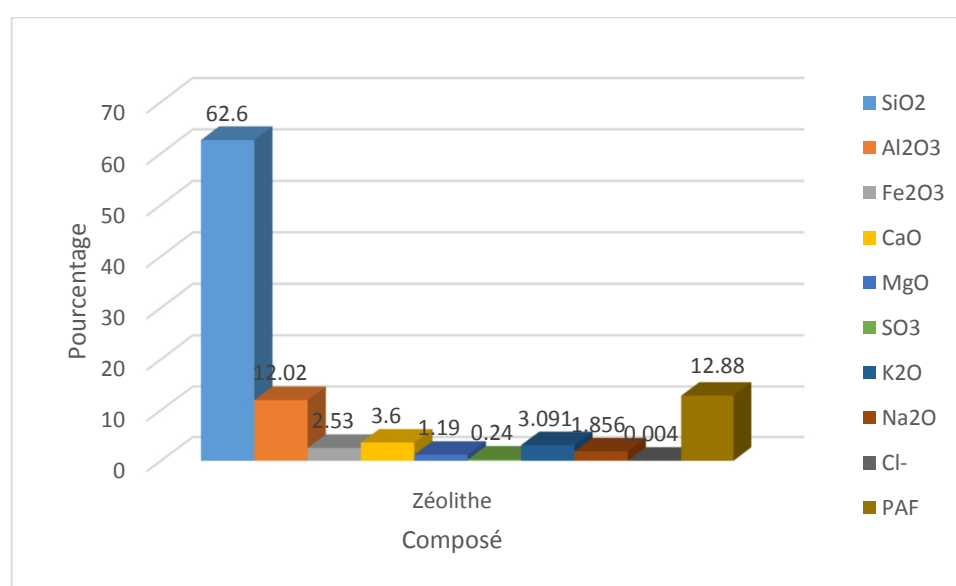
<i>N.</i>	<i>Fonction</i>	<i>Bande d'absorption</i>	<i>Type de groupement</i>
1	O-H	3446.60397	Vibration d'élongation d'une bande libre variable fine.
2	H-O-H	1656,00836	Vibration de déformation d'une bande moyenne.
3	Si-O-Si ou Si-O-Al	1041,5883	Vibration d'élongation d'une bande forte
4	Si-O	794.984326	Vibration d'élongation de bande moyenne.
5	Si-O ou Al-O	600	Vibration d'élongation d'une bande moyenne
6	Si-O-Al	520	Vibration de déformation de forte intensité

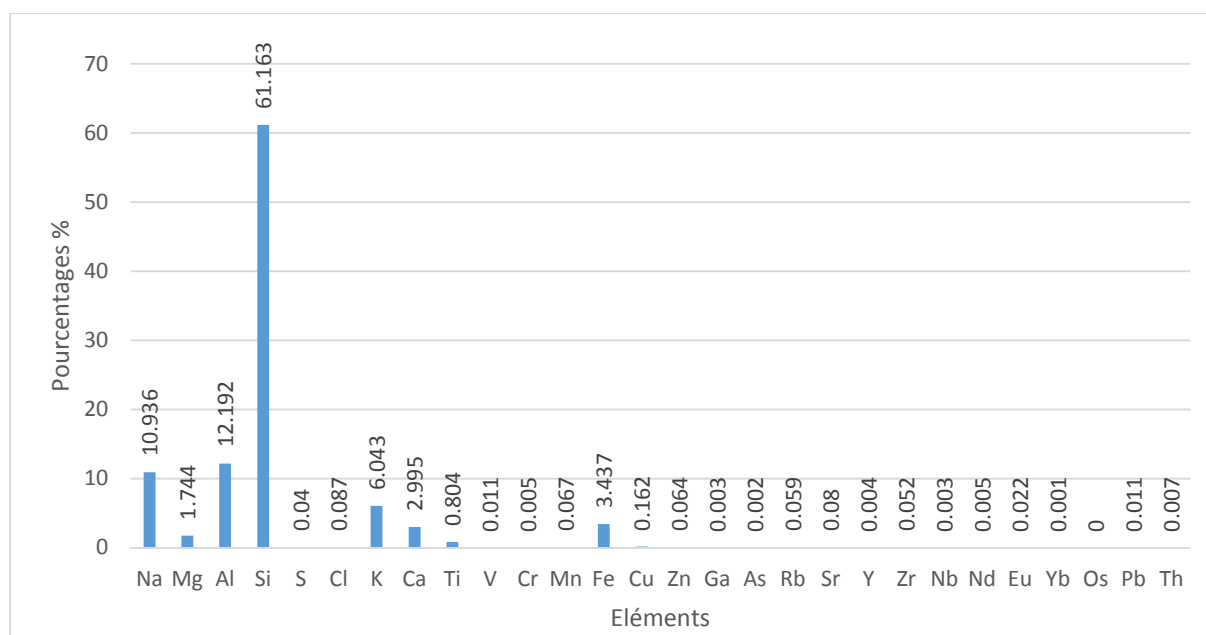
### III.2.3 Fluorescence X

Pour quantifier la concentration de chaque élément présent dans notre zéolithe une analyse par spectrométrie à fluorescence X a été réalisée, par deux méthodes différentes l'une est utilisée par les cimenterie qui est représenté dans le tableau III.4 et une autre pour le traitement des eaux (voir **figure III.4**)

**Tableau III.4 :** Résultats des analyses par la fluorescence X

<i>Les composants</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>SO<sub>3</sub></i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>Cl<sup>-</sup></i>	<i>PAF</i>
<b>Zéolithe</b>	62.60	12.02	2.53	3.60	1.19	0.24	3.091	1.856	0.004	12.88

**Figure III.3 :** Pourcentage des composés de la zéolithe.



**Figure III.4 :** le pourcentage des éléments présent dans la zéolithe

D'après les résultats des deux analyses par fluorescence X notre échantillon est très riche en silice environ 60%, une teneur moyenne en aluminium de 12% ce qui nous permet de conclure que notre échantillon représente une zéolithe (mordenite) [23], les résultats de la FX sont en concordance avec ceux de la DRX

Il est à signaler que notre échantillon renferme des impuretés telles que le Fer, Zn, Cr, As, Cl, Y.... avec des teneurs assez faibles.

### III.3 ACTIVATION DE LA SUBSTANCE MINÉRALE

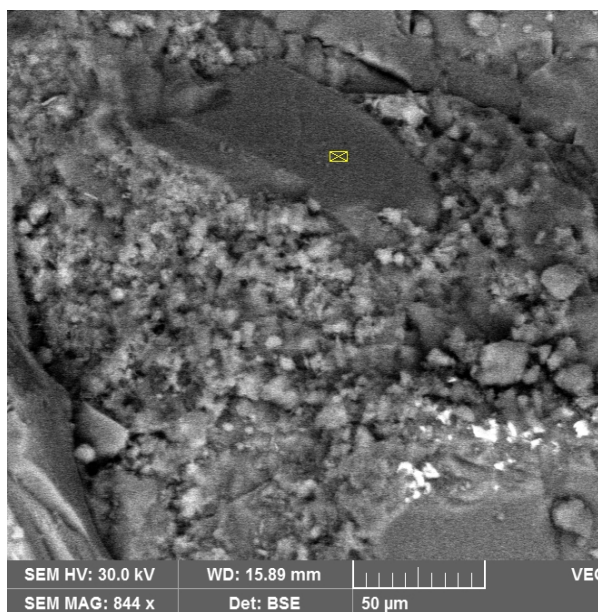
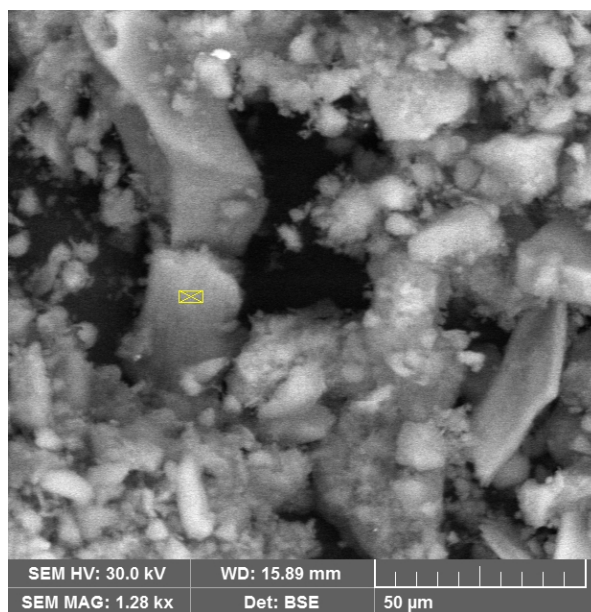
Après activation de la zéolithe nous avons des analyses par MEB et SAA pour nous renseigner sur l'efficacité de l'activation, afin que le processus du traitement se poursuive.

#### III.3.1 Microscope à balayage électronique

Le microscope électronique à balayage est principalement utilisé pour analyser la topographie de la structure d'un matériau, au détriment d'un microscope optique. Le MEB est caractérisé par sa résolution et sa profondeur de champ. Concernant notre cas cette technique nous donne des informations sur le relief de nos zéolithe activée et non activée, la morphologie des grains et leur agencement. [123]

Les résultats obtenus sont présentés sous forme de micrographie (**figure III.5, figure III.6**) avec un agrandissement jusqu'à 50µm :



**Figure III.5 : Zéolithe avant activation****Figure III.6 : Zéolithe après activation**

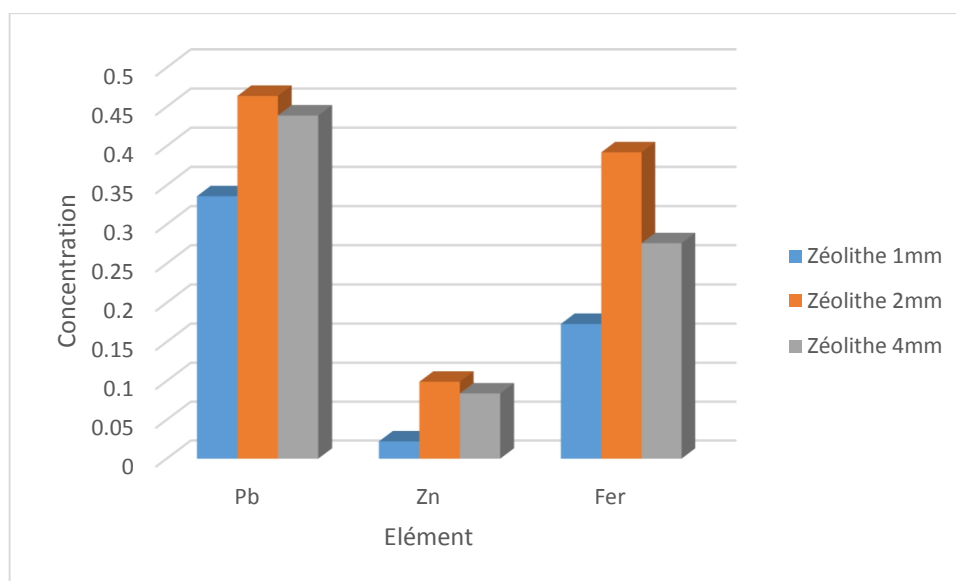
Nous avons remarqué sur les micrographes fournis par le MEB que la zéolithe non activée présente une hétérogénéité avec une surface des pores est importante tandis que la zéolithe activée présente une homogénéité dans sa structure avec une forme de grains monoclinique (caractéristique relative à la mordenite) [123].

### III.3.2 Spectroscopie d'adsorption atomique

On procède à l'analyse par SAA de la solution de NaOH, utilisées durant le processus d'activation, cette analyse permettra de détecter la libération des cations dans la solution à partir de la zéolithe. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau et graphique ci-dessous :

**Tableau III.5 : Résultats de l'analyse de NaOH après activation**

	<i>Zéolithe 1mm</i>	<i>Zéolithe 2mm</i>	<i>Zéolithe 4mm</i>
<i>Pb</i>	0.336	0.464	0.439
<i>Zn</i>	0.0222	0.099	0.084
<i>Fe</i>	0.173	0.392	0.276



**Figure III.7 :** Le taux des métaux lourds qui se sont libérés

Les résultats de l'analyse par SAA nous démontrent qu'il y a eu libération de métaux lourds dans la solution NaOH, les taux des éléments Pb, Zn, Fe ont marqué une augmentation considérable.

Il est à conclure que l'activation a réussi du fait que l'élément cédé par le minerai est nettement trouvé dans la solution d'activation.

### III.4 CARACTERISATION DE L'EAU APRES TRAITEMENT

Après le procédé de traitement des eaux de surface par la zéolithe activée, nous avons pris des mesures des mêmes paramètres du départ ainsi que l'analyse par SAA de l'eau.

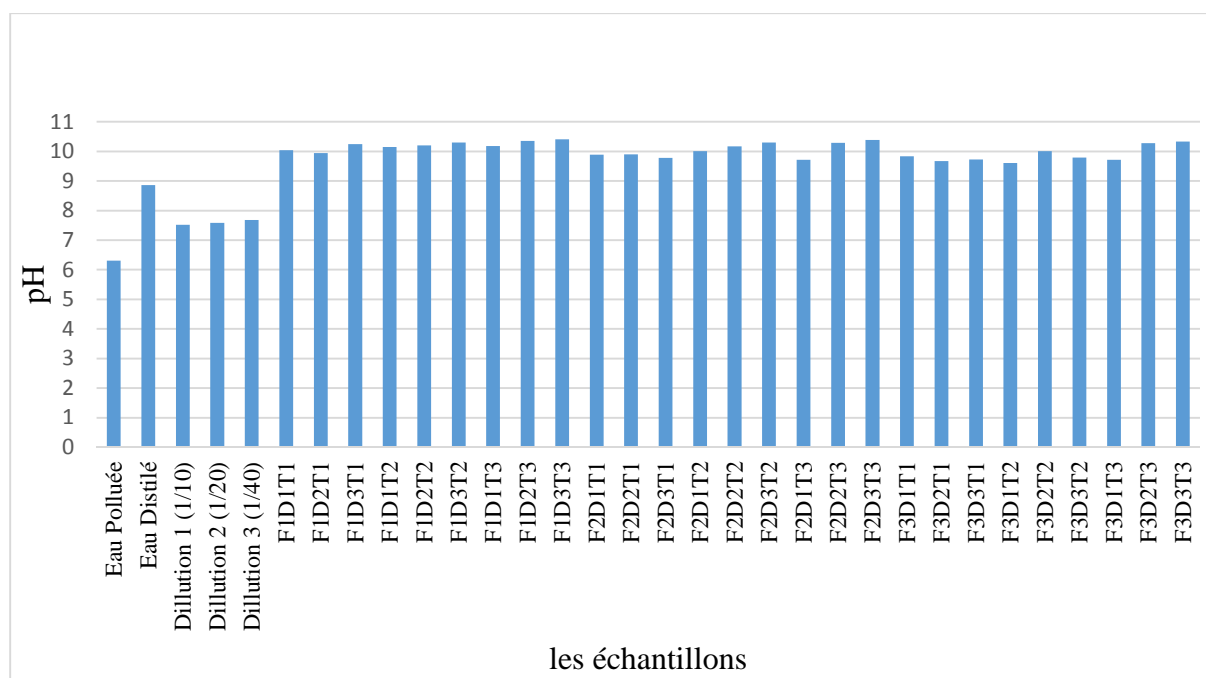
Les résultats obtenus sont présentés comme suite :

#### III.4.1 Mesure des paramètres

La variation des trois paramètres (temps, fraction et dilution) nous a permis de déterminer l'efficacité de la zéolithe dans le procédé d'adsorption. Pour mieux comprendre les résultats nous avons fixé un paramètre et on a fait varier les deux autres. Cette étape nous a facilité la représentation de nos résultats, ainsi que leurs interprétations.

##### III.4.1.1 La variation de pH

Le potentiel hydrogène, noté pH, est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogène  $H^+$  en solution. Nos résultats sont présentés en **figure III.8** :



**Figure III.8 :** la variation du pH en fonction de la variation de temps, la fraction et la dilution (F : la fraction, D : la dilution, T : le temps)

#### a. La dilution 1/10

La valeur maximale du pH=10.18 a été prise pour la fraction de 1mm pendant un temps de traitement de 4h, par contre la valeur minimale est 9.84 obtenue avec la fraction 4mm pendant un temps de traitement de 1h.

#### b. La dilution 1/20

La valeur maximale du pH=10.36 a été prise pour la fraction de 1mm pendant un temps de traitement de 4h, par contre la valeur minimale est 9.67 obtenue avec la fraction 4mm pendant un temps de traitement de 1h.

#### c. La dilution 1/40

La valeur maximale du pH=10.41 a été prise pour la fraction de 1mm pendant un temps de traitement de 4h, par contre la valeur minimale est 9.73 obtenue avec la fraction 4mm pendant un temps de traitement de 1h.

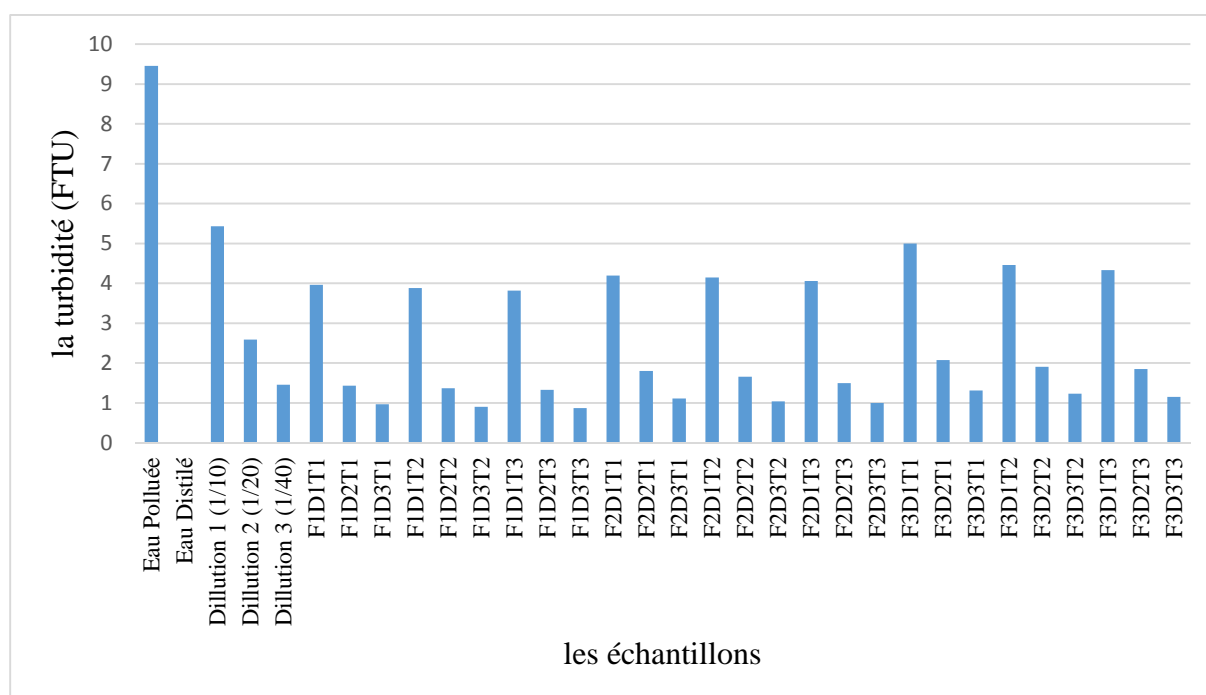
Le pH de milieu augment avec l'augmentation de la dilution et le temps de contact, mais à chaque fois la fraction diminue le pH augment.

Nous remarquons que la valeur de pH d'eau diluée augment par ce que le pH d'eau distillé utilisé est basique.

La variation du pH est influencée par le minérale utilisé (zéolithe) qui essayi couramment de tamponner le milieu, et cela veut dire une neutralisation du pH grâce à l'addition d'une basse. [122]

#### III.4.1.2 La variation de la turbidité

La turbidité désigne la teneur d'un fluide en matières qui le troublent. Dans les cours d'eau elle est généralement causée par des matières en suspension et des particules colloïdales qui absorbent, diffusent et/ou réfléchissent la lumière. Les valeurs trouvées après traitement sont représentées par le graphique suivant :



**Figure III.9 :** la variation de la turbidité en fonction de la variation de temps, la fraction et la dilution (F : la fraction, D : la dilution, T : le temps)

##### a. La dilution 1/10

La valeur maximale de la turbidité est de 5 a été prise pour la fraction de 4mm pendant un temps de traitement de 1h, par contre la valeur minimale est 4.06 obtenue avec la fraction 1mm pendant un temps de traitement de 4h.

##### b. La dilution 1/20

La valeur maximale de la turbidité est de 2.01 a été prise pour la fraction de 4mm pendant un temps de traitement de 1h, par contre la valeur minimale est 1.33 obtenue avec la fraction 1mm pendant un temps de traitement de 4h.

### c. La dilution 1/40

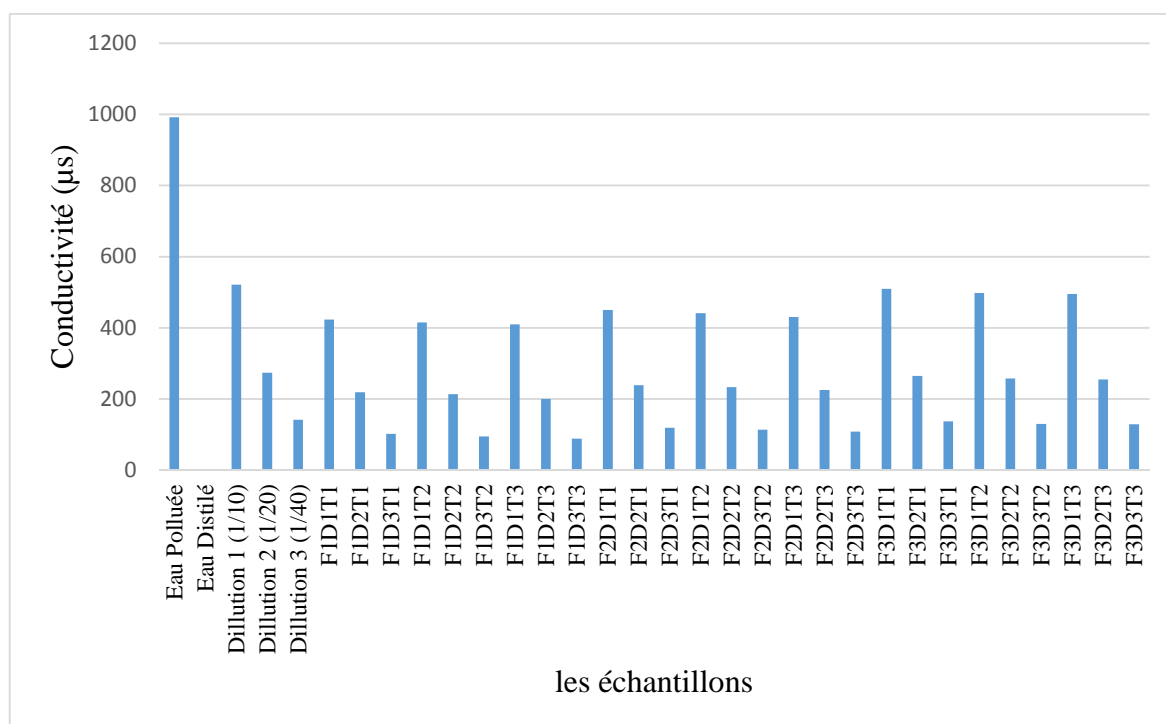
La valeur maximale de la turbidité est de 1.31 a été prise pour la fraction de 4mm pendant un temps de traitement de 1h, par contre la valeur minimale est 0.87 obtenue avec la fraction 1mm pendant un temps de traitement de 4h.

La diminution de la turbidité signifie que l'eau se clarifier et les éléments qui turbident l'eau diminuent. [120]

Donc l'eau devient moins trouble après une filtration a 0.45 $\mu$ m et à chaque fois qu'on diminue la fraction et la dilution tout on augmentant le temps de traitement. Par conséquence la diminution des polluants tel que les métaux lourds. [119].

#### III.4.1.3 La variation de la conductivité électrique

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique, dans notre cas c'est une eau après avoir reçu un traitement et le graphique suivant les présente :



**Figure III.10 :** la variation de la conductivité électrique en fonction de la variation de temps, la fraction et la dilution (F : la fraction, D : la dilution, T : le temps)

**a. La dilution 1/10**

La valeur maximale de la conductivité est de  $510\mu\text{s}$  a été prise pour la fraction de 1mm pendant un temps de traitement de 4h, par contre la valeur minimale est  $409.7\mu\text{s}$  obtenue avec la fraction 4mm pendant un temps de traitement de 1h.

**b. La dilution 1/20**

La valeur maximale de la conductivité est de  $265\mu\text{s}$  a été prise pour la fraction de 1mm pendant un temps de traitement de 4h, par contre la valeur minimale est  $200\mu\text{s}$  obtenue avec la fraction 4mm pendant un temps de traitement de 1h.

**c. La dilution 1/40**

La valeur maximale de la conductivité est de  $137\mu\text{s}$  a été prise pour la fraction de 1mm pendant un temps de traitement de 4h, par contre la valeur minimale est  $88.3\mu\text{s}$  obtenue avec la fraction 4mm pendant un temps de traitement de 1h.

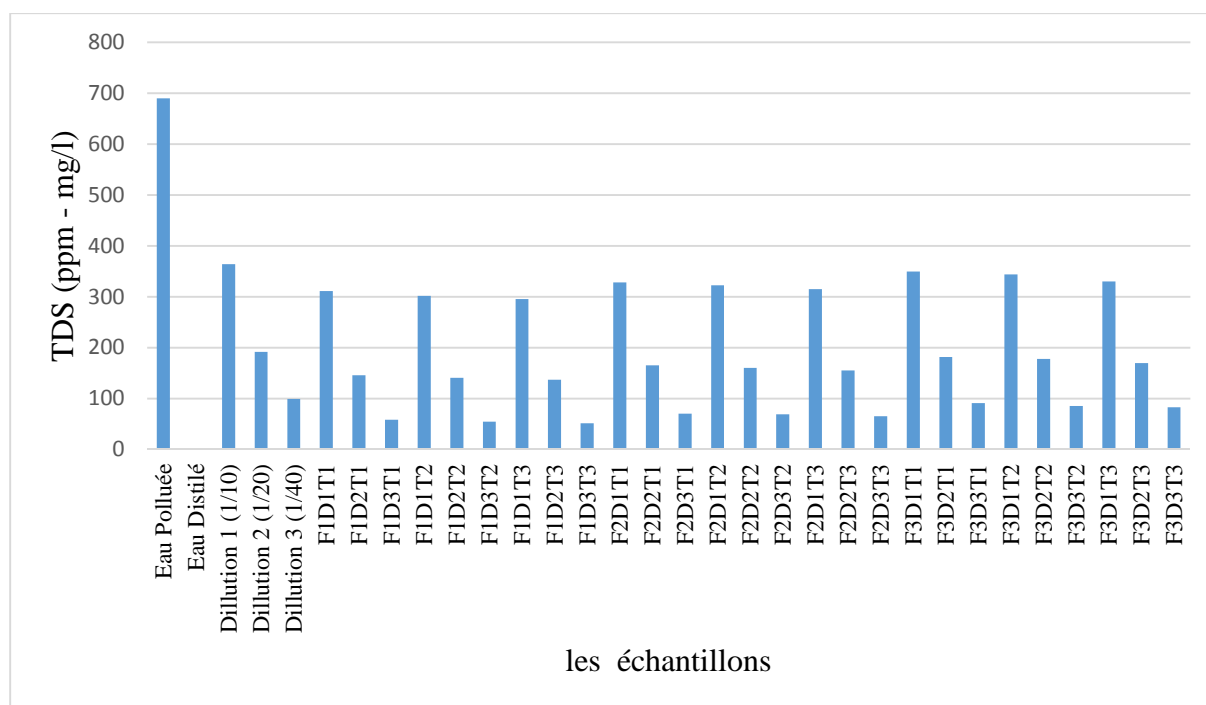
La conductivité électrique diminue avec la diminution de la fraction et l'augmentation de la dilution et le temps de traitement.

Cette diminution due à la présence d'une adsorption de cation et d'anions à la surface de la zéolithe. [117]

D'autre part la diminution de la conductivité confirme les valeurs de pH, par ce que le milieu basique est un milieu moins conducteur (moins chargé en sels). [118]

**III.4.1.4 La variation de TDS**

Le TDS correspond à la mesure de la concentration totale des espèces ioniques présente dans un échantillon. La grandeur est relative à la solution étalon utilisée lors de l'étalonnage de l'instrument. Les mesure prise après traitement sont mentionné dans le graphique suivant :



**Figure III.11 :** la variation de la TDS en fonction de la variation de temps, la fraction et la dilution  
(F : la fraction, D : la dilution, T : le temps)

#### a. La dilution 1/10

La valeur maximale du taux de TDS est de 350 ppm.s (mg/l) a été prise pour la fraction de 1mm pendant un temps de traitement de 4h, par contre la valeur minimale est 295 ppm.s (mg/l)  $\mu$ s obtenue avec la fraction 4mm pendant un temps de traitement de 1h.

#### b. La dilution 1/20

La valeur maximale du taux de TDS est de 182 ppm.s (mg/l) a été prise pour la fraction de 1mm pendant un temps de traitement de 4h, par contre la valeur minimale est 136 ppm.s (mg/l)  $\mu$ s obtenue avec la fraction 4mm pendant un temps de traitement de 1h.

#### c. La dilution 1/40

La valeur maximale du taux de TDS est de 91.2 ppm.s (mg/l) a été prise pour la fraction de 1mm pendant un temps de traitement de 4h, par contre la valeur minimale est 51.5 ppm.s (mg/l)  $\mu$ s obtenue avec la fraction 4mm pendant un temps de traitement de 1h.

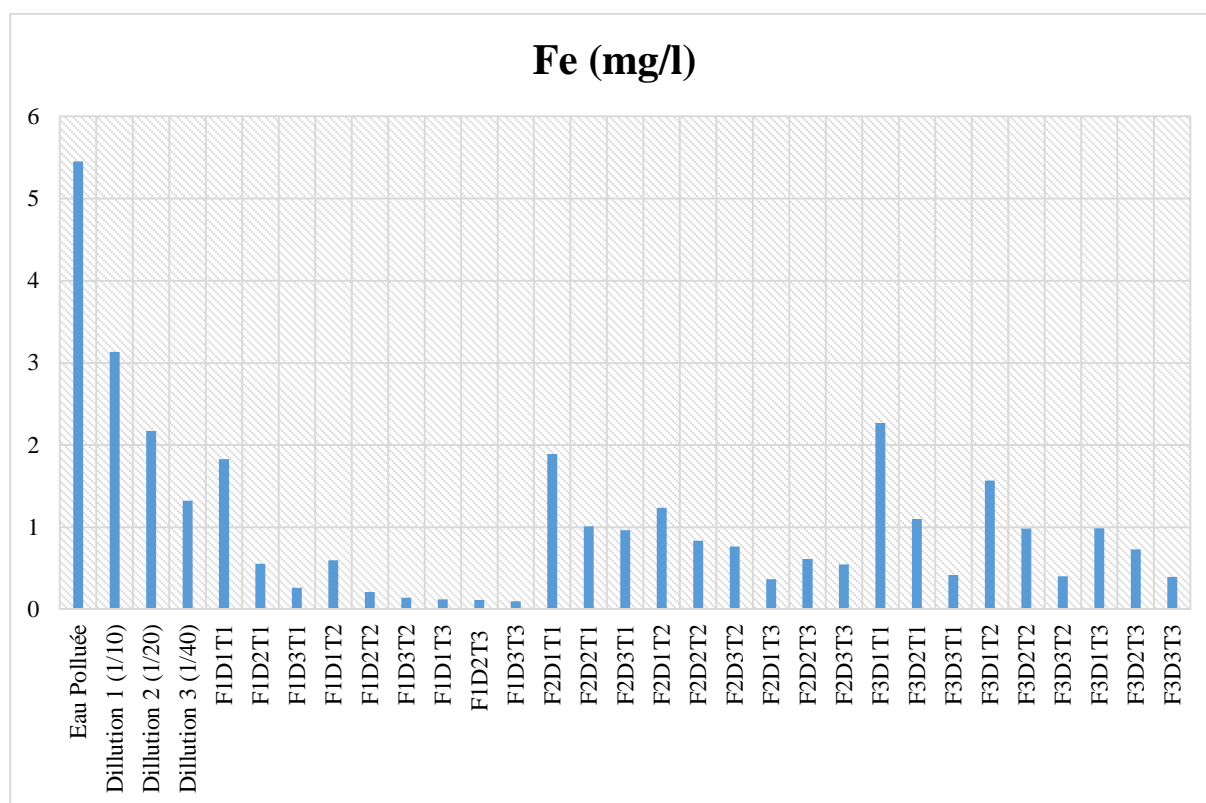
Le taux de TDS (taux des particules dissous) devient plus petit quand les fractions sont petites, à chaque fois la dilution et le temps de contact augment le taux de TDS converge vers le zéro. [121]

Le TDS est des composés inorganiques et de quelque matière organique [119], lorsqu'il diminue cela signifie que les concentrations de sels et de matière organique diminuent, qui explique le phénomène d'adsorption de ces derniers par la zéolithe. [121]

### III.4.2 Spectrométrie d'absorption atomique

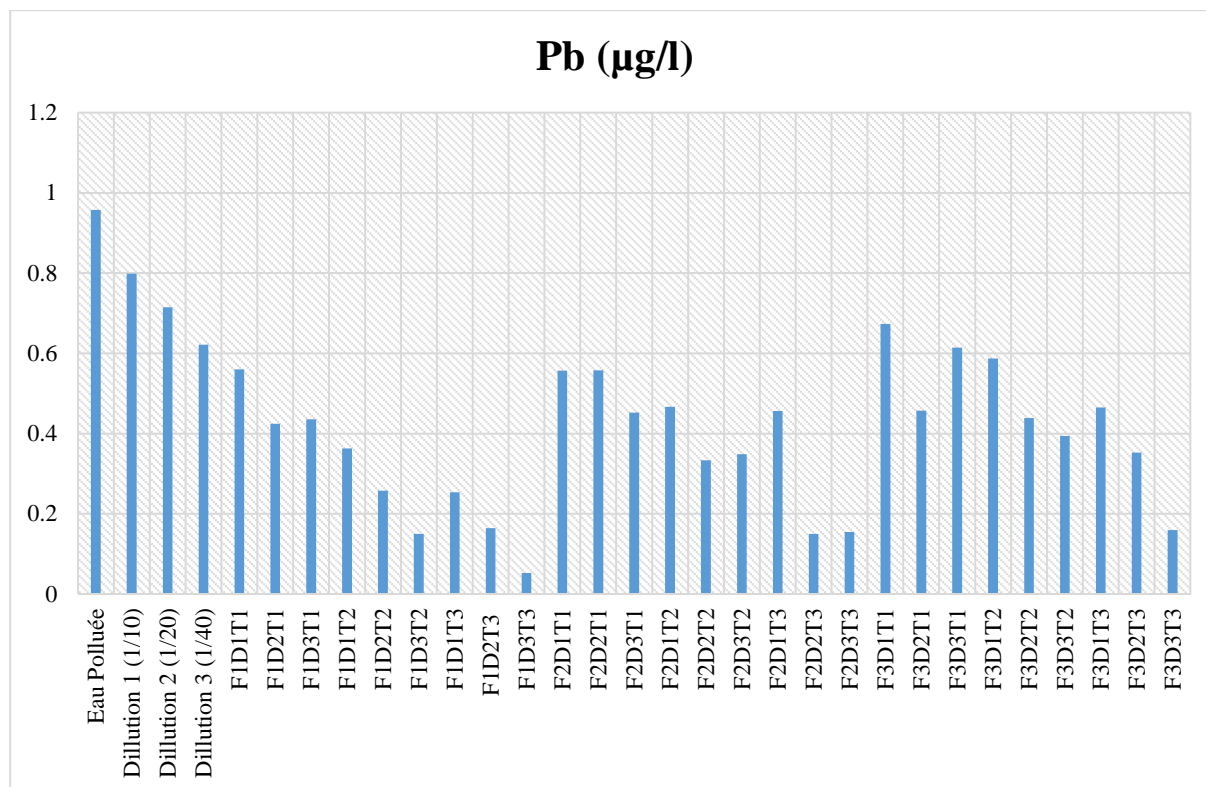
La spectroscopie d'adsorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient mieux à la détermination des éléments traces, qu'à la détermination des éléments majeur, elle permet le dosage de nombreux matériaux inorganique en quantifiant les éléments non métalliques en solution.

Le dosage des métaux lourds (Fe, Pb, Zn) c'est fait sur des échantillons d'eau qui ont subis un traitement par avec zéolithe activé, dans un processus dans lequel on a fait varier la fraction (F), la dilution (D) et le temps de traitement (T), on ait ressorti avec les résultats suivant :

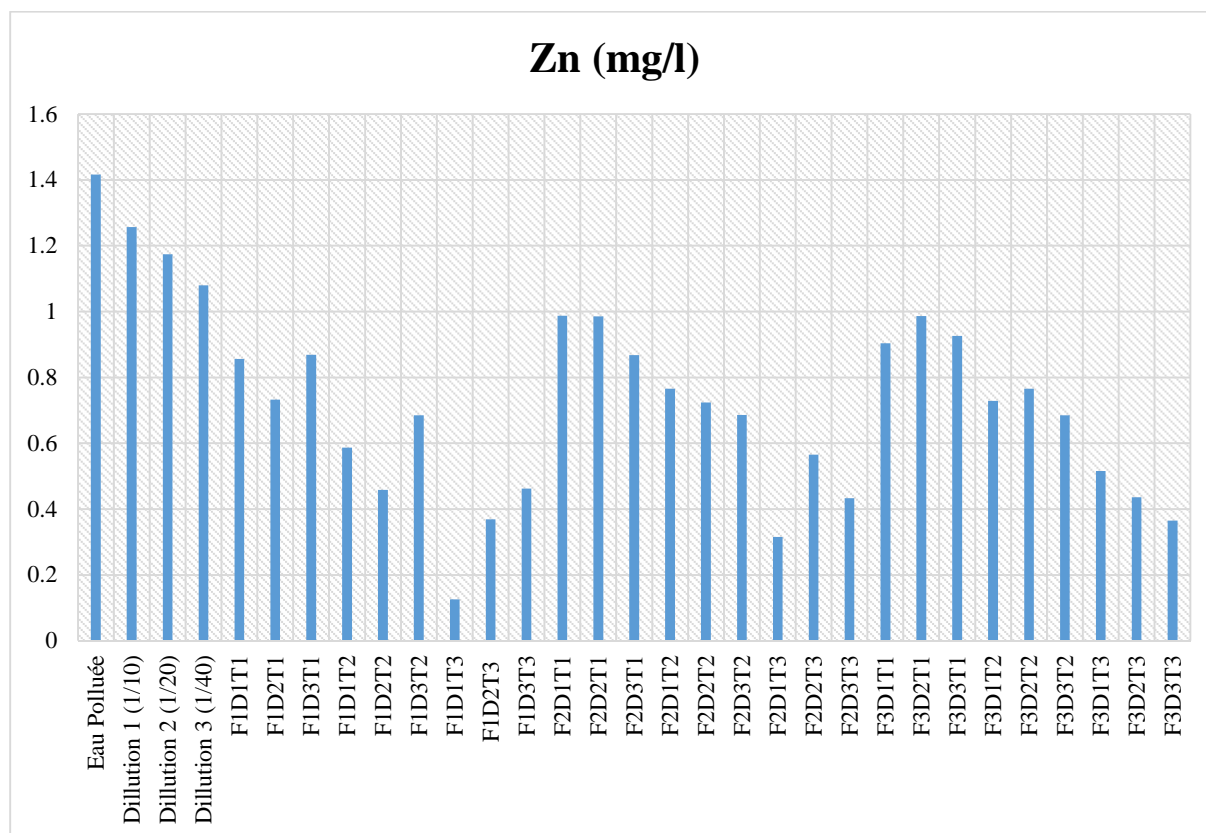


**Figure III.12 :** la concentration du Fe dans les différents échantillons après traitement de l'eau





**Figure III.13 :** la concentration du Pb dans les différents échantillons après traitement de l'eau



**Figure III.14 :** la concentration du Zn dans les différents échantillons après traitement de l'eau

D'après les résultats obtenus par l'analyse par SAA qui sont représenté dans les **figures III.14, III.15, III.16** nous constatons que les concentrations des métaux lourds (Fe, Zn, Pb) ont diminué de manière considérable par rapport à sa concentration initiale, ce qui est due à l'absorption de ce dernier par la zéolithe.

## CONCLUSION

A partir des résultats obtenus à travers la caractérisation de nos échantillons avant et après traitement nous pouvons conclure que :

- La zéolithe possède un pouvoir d'adsorption.
- Notre zéolithe est bien une mordenite d'après le rapport Si/Al de cette dernière
- L'activation de notre zéolithe nous a permis de mieux apprécier les caractéristiques de celle-ci.
- Tous les expérimentations réalisées ont subi une adsorption, qui varie selon temps de traitement, la fraction du minerai et la dilution de l'eau pollué.

# CONCLUSION GENERAL

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : Chimie des matériaux (l'utilisation de la zéolithe), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux).

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des substances minérales dans le domaine de la dépollution des eaux.

La caractérisation de nos échantillons : minéral et eau polluées nous permet de conclure que :

- Notre zéolithe est une mordenite après une analyse avec le DRX, IR et FX.
- La fluorescence X montre que l'élément majeur de notre Zéolithe est la silice en grande partie avec une teneur moyenne en alumine. Le ratio Si/Al confirme bien les résultats de la DRX.
- L'activation de la zéolithe nous permet de bien apprécier les caractéristiques de cette dernière.
- L'eau de l'oued Soummam est bien contaminée.

En vue du traitement des eaux polluées par la zéolithe nous avons effectué des essais en variant le temps de traitement, la fraction de la zéolithe utilisée et la dilution de l'eau polluée pour étudier la variation des paramètres de l'eau (pH, TDS, Conductivité, Turbidité) et le phénomène d'adsorption, nous avons recueilli des solutions après chaque traitement afin de déterminer quel temps, quelle fraction et quelle dilution il faut pour avoir un meilleur résultat.

Nous avons constaté après traitement que :

- Y a eu une diminution de la valeur de turbidité, TDS et la conductivité.
- Une augmentation de pH, pour devenir un milieu basique.
- La variation de la fraction, la dilution et le temps de traitement nous ont donné qu'à chaque fois que la fraction diminue et le temps de traitement augmente, on aura une meilleure adsorption.

# LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Khemaissia, S., Benturki, A., Bendjeriou, F., Benyounes, H., & Berrached, A. Traitement des effluents uranifères par procédé d'adsorption sur le matériau zéolithe KLTL.
- [2] Park, E. D.; Lee, D.; Lee, H. C., Recent progress in selective CO removal in a H<sub>2</sub>-rich stream. Catal. Today FIELD Full Journal Title: Catalysis Today 2009, 139, (4), 280-290.
- [3] Echigo, M.; Shinke, N.; Takami, S.; Tabata, T., Performance of a natural gas fuel processor for residential PEFC system using a novel CO preferential oxidation catalyst. J. Power Sources FIELD Full Journal Title: Journal of Power Sources 2004, 132, (1-), 29-35.
- [4] NOUR, Zalfa. Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des matériaux nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques. 2011. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure de chimie.
- [5] Kim, Y. H.; Park, E. D.; Lee, H. C.; Lee, D.; Lee, K. H., Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts. Catal. Today FIELD Full Journal Title: Catalysis Today 2009, 146, (1-2), 253-259.
- [6] Li, Z.; Mi, W.; Gong, J.; Lu, Z.; Xu, L.; Su, Q., CO removal by two-stage methanation for polymer electrolyte fuel cell. J. Nat. Gas Chem. FIELD Full Journal Title: Journal of Natural Gas Chemistry 2008, 17, (4), 359-364.
- [7] Majlan, E. H.; Daud, W. R. W.; Iyuke, S. E.; Mohamad, A. B.; Kadhum, A. A. H.; Mohammad, A. W.; Takriff, M. S.; Bahaman, N., Hydrogen purification using compact pressure swing adsorption system for fuel cell. Int. J. Hydrogen Energy FIELD Full Journal Title: International Journal of Hydrogen Energy 2009, 34, (6), 2771-2777.
- [8] Ghoufi, A.; Maurin, G., Hybrid Monte Carlo Simulations Combined with a Phase Mixture Model to Predict the Structural Transitions of a Porous Metal-Organic Framework Material upon Adsorption of Guest Molecules. J. Phys. Chem. C FIELD Full Journal Title: Journal of Physical Chemistry C 114, (14), 6496-6502.
- [9] Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Bell, R. G., Adsorption Mechanism of Carbon Dioxide in Faujasites: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Microcalorimetry Measurements. J. Phys. Chem. B 2005, 109, (33), 16084-16091.
- [10] Plant, D. F.; Maurin, G.; Deroche, I.; Llewellyn, P. L., Investigation of CO<sub>2</sub> adsorption in Faujasite systems: Grand Canonical Monte Carlo and molecular dynamics simulations based on a new derived Na<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub> force field. Microporous Mesoporous Mater. 2007, 99, (1-2), 70-78.
- [11] Wells, B. A.; Chaffee, A. L., Modeling gas separation in metal-organic frameworks. Adsorption FIELD Full Journal Title: Adsorption 17, (1), 255-264.
- [12] Huang, Y.-f.; Ma, Z.-f.; Liu, X.-q.; Yao, H.-q., Monte Carlo simulation of CO<sub>2</sub> adsorption in FAU zeolites. Tianranqi Huagong FIELD Full Journal Title: Tianranqi Huagong 35, (5), 34-38.

- [13] Wang, H.; Qi, Y.; Liu, Y., Molecule simulation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption and separation in activated carbons. *Yingyong Huagong FIELD Full Journal Title: Yingyong Huagong* 39, (9), 1366-1369.
- [14] Zhou, J.-p.; Xian, X.-f.; Li, X.-h.; Jiang, D.-y.; Jiang, Y.-d., Molecular simulations of the competitive adsorption of carbon dioxide/methane in slit-shape pores. *Meitan Xuebao FIELD Full Journal Title: Meitan Xuebao* 35, (9), 1512-1517.
- [15] Zhang, X.; Shao, X.; Wang, W.; Cao, D., Molecular modeling of selectivity of single-walled carbon nanotube and MCM-41 for separation of methane and carbon dioxide. *Sep. Purif. Technol. FIELD Full Journal Title: Separation and Purification Technology* 74, (3), 280-287.
- [16] Breck et Donald W. (1974). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*. John Wiley & Sons, New-York.
- [17] YAHIAOUI, N. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxypatite et charbon actif. Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2012.
- [18] GENERAL SOURCES OF INFORMATION, U.S. Geological Survey Publication; Zeolites in sedimentary rocks. Ch. in *United States Mineral Resources*, Professional Paper 820, 1973.
- [19] BENSADEK, SM. Conception d'électrode modifiée à base de zéolithe/nickel Application en hydrogénation électrocatalytique. Mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudiaf-Oran, 2010.
- [20] Jha, Bhagwanjee, and Devendra Narain Singh. *Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions*. Vol. 78. Springer, 2016.
- [21] Scott, M.A., Kathleen, A.C., Dutta, P.K.: *Handbook of zeolite science and technology*. CRC Press, New York (2003). ISBN 0-8247-4020-3
- [22] Mineralogy Database. <http://www.webmineral.com>. Accessed 04 Sept 2015
- [23] Jha, B., Singh, D.N.: A review on synthesis, characterization and industrial application of fly ash zeolites. *J. Mater. Edu.* 33(1–2), 65–132 (2011)
- [24] Wang, J.: Thermodynamic dehydration and hydration in Natrolite and Analcyme. A thesis presented to the graduate school of the University of Florida in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science, University of Florida (2006)
- [25] Kumar, P., Mal, N., Oumi, Y., Yamanaa, K., Sanoc, T.: Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. *J. Mater. Chem.* 11, 3285–3290 (2001)
- [26] Inada, M., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J.: Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition. *Fuel* 84, 299–304 (2005)

- [27] Molina, A., Poole, C.: A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Miner. Eng.* 17, 167–173 (2004)
- [28] Bergaut, V., Singer, A.: High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. *App. Clay. Sci.* 10, 369–378 (1996)
- [29] Chung, S.H., Kim, S.S., Nam, Y.M., Kim, S.M., Lee, B.J.: Synthesis and application of fly ash derived zeolites for pyrolysis of polyolefins. *J. Indus. Eng. Chem.* 9(2), 181–187 (2003)
- [30] Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez, A.E., Garcí'a-Sa´nchez, A., Cam, J., Ayora, C., Simon, M.: Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62, 171–180 (2006)
- [31] Zeng, R., Umana, J.C., Querol, X., Lopez, S.A., Plana, F., Zhuang, X.: Zeolite synthesis from a high Si-Al fly ash from east China. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 267–273 (2002)
- [32] Scott, J., Guang, D., Naeramitarnsuk, K., Thabuo, M., Amal, R.: Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 63–69 (2001)
- [33] Elliot, A.D., Zhang, D.K.: Controlled release fertilizers, a value added product produced from fly ash. Cooperative research Centre for coal in sustainable development, Centre for fuels and energy, Curtin University of Technology, Australia. (2005). Accessed 04 Sept 2015
- [34] Gattardi, G.: Crystal chemistry of natural zeolites. *Pure Appl. Chem.* 58, 343–349 (1986)
- [35] Rayalu, S.S., Bansiwala, A.K., Meshram, S.U., Labhsetwar, N., Devotta, S.: Fly ash based zeolite analogues: versatile materials for energy and environment conservation. *Catalysis. Surveys. Asia.* 10(2), 74–88 (2006)
- [36] Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska, Z.J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M., Ryczkowski, J.: Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 87, 243–254 (2006)
- [37] Chung, S.H., Kim, S.S., Nam, Y.M., Kim, S.M., Lee, B.J.: Synthesis and application of fly ash derived zeolites for pyrolysis of polyolefins. *J. Indus. Eng. Chem.* 9(2), 181–187 (2003)
- [38] Inada, M., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J.: Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition. *Fuel* 84, 299–304 (2005)
- [39] Tanaka, H., Fujii, A., Fujimoto, S., Tanaka, Y.: Microwave-assisted two-step process for the synthesis of a single-phase Na-A zeolite from coal fly ash. *Adv. Powder Technol.* 19, 83–94 (2008æ)



- [40] Jakubinek, M.B., Zhan, B.Z., White, M.A.: Temperature dependent thermal conductivity of powdered zeolite NaX. *Micropor. Mesopor. Mater.* 103, 108 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.040>
- [41] Mishra, T., Tiwari, S.K.: Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash. *J. Hazard. Mater.* B137, 299–303 (2006)
- [42] Kim, W., Seung, H., Ahn, B.J.: Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash. *J. Indus. Eng. Chem.* 3(3), 185–190 (1997)
- [43] Zeolites. <http://www.encyclopedia.com>. Accessed 20 June 2012.
- [44] Kolay, P.K., Singh, D.N.: Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from a ash lagoon. *Cem. Conc. Res.* 31(4), 539–542 (2001)
- [45] Nugteren, H.W., Moreno, N., Sebastia, E., Querol, X.: Determination of the available Si and Al from coal fly ashes under alkaline conditions with the aim of synthesizing zeolites products. International Ash Utilization Symposium. Centre for Applied Energy Research, University of Kentucky. Paper No. 71 (2001)
- [46] Ph. Rocher (1995). *Mémento roches et minéraux industriels., Zéolithe naturelles* Rapport BRGM R38759.
- [47] HAY R.L. (1978) - Geologic occurrence of zeolites. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*; L.B. Sand and F.A. Mumpton eds., Pergamon Press, Oxford, pp. 135-143.
- [48] Holmes D.A. 1994. Zeolites. In: Carr D.D. ed. *Industrial minerals and rocks*. 6th edition, pp.1129–1158. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colorado.
- [49] HAY R.L. (1995) - New developments in the geology of natural zeolites. *Natural Zeolites '93*, D.W. Ming and F.A. Mumpton eds., Brockport, pp. 3-13.
- [50] Querol, X., Moreno, N., Alastuey, A., Juan, R., Andres, J.M., Lopez-Soler, A., Ayora, C., Medinaceli, A., Valero, A.: Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. *Geologica. Acta.* 5(1), 49–57 (2007)
- [51] Wang, H., Pinnavaia, J.: MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores. *Angewandte. Chemie. Inter. (Ed)* 45, 7603–7606 (2006)
- [52] Park, M., Choi, C.L., Lim, W.T., Kim, M.C., Choi, J., Heo, N.H.: Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials I; Zeolite formation in alkaline molten-salt system. *Micropor Mesopor Mater* 37, 81–89 (2000)
- [53] Tanaka, H., Fujii, A.: Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process. *Adv. Powder Technol.* 20, 473–479 (2009)

- [54] Querol, X., Moreno, N., Uman, J.C., Juan, R., Hernandez, S., Fernandez, P.C., Ayora, C., Janssen, M., Garcia, J.M.J., Linares, S.A., Cazorla, A.D.: Application of zeolitic material synthesized from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 292–298 (2002)
- [55] Majchrzak, K.I., Nowak, W.: Application of model-free kinetics to the study of dehydration of fly ash-based zeolites. *Thermochim. Acta* 413, 23–29 (2004)
- [56] Kolay, P.K., Singh, D.N.: Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from a ash lagoon. *Cem. Conc. Res.* 31(4), 539–542 (2001)
- [57] Hollman, G.G., Steenbruggen, G., Janssen, J.M.: A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. *Fuel* 78, 1225–1230 (1999)
- [58] Wang, H., Pinnavaia, J.: MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores. *Angewandte. Chemie. Inter. (Ed)* 45, 7603–7606 (2006)
- [59] Ueda, S., Murata, H., Koizumi, M., Nishimura, H.: Crystallization of mordenite from aqueous solutions. *Am. Miner.* 65, 1012–1019 (1980)
- [60] Zeng, R., Umana, J.C., Querol, X., Lopez, S.A., Plana, F., Zhuang, X.: Zeolite synthesis from a high Si-Al fly ash from east China. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 267–273 (2002)
- [61] Querol, X., Moreno, N., Uman, J.C., Alastuey, A., Hernandez, E., Lopez-Soler, A., Plana, F.: Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *Inter. J. Coal. Geol.* 50, 413–423 (2002)
- [62] Rayalu, S., Meshram, S.U., Hasan, M.Z.: Highly crystalline faujasitic zeolites from fly ash. *J. Hazard. Mater. B77*, 123–131 (2000)
- [63] Sulaiman, S.K.: Preparation of synthetic zeolites from coal fly ash. *Solid. State. Sci. Technol.* 16(1), 107–113 (2008)
- [64] Davis, M.E., Lobo, R.F.: Zeolite and molecular sieve synthesis. *J. Mater. Chem.* 4, 756–768 (1992)
- [65] Beving, D.E., O'Neill, C.R., Yan, Y.: Hydrophilic and anti-microbial low silica zeolite LTL and high silica zeolite MFI hybrid coatings on aluminium alloys. *Micropor. Mesopor. Mater.* 108, 77–85 (2008)
- [66] Lee, S.H., Sakai, Daimon, M., Wang, W.K.: Characterization of fly ash directly collected from electrostatic precipitator. *Cem. Conc. Res.* 29, 1791–1797 (1999)
- [67] Wang, D.J., Tang, Y., Dong, A.G., Zhang, Y.H., Wang, Y.J.: Hollow cancrinite zeolite spheres in situ transformed from fly ash cenosphere. *Chin. Chem. Lett.* 14(12), 1299–1302 (2003)
- [68] Sand, L.B.: Zeolite synthesis and crystallization. *Pure Appl. Chem.* 52, 2105–2113 (1980)

- [69] Ma, W., Brown, P.W., Komarneni, S.: Characterization and cation exchange properties of zeolites synthesized from fly ashes. *J. Mater. Res.* 13(1), 3–7 (1998)
- [70] Wu, D., Zhang, B., Yan, L., Kong, H., Wang, X.: Effect of some additives on synthesis of zeolite from coal fly ash. *Inter. J. Miner. Process.* 80(2–4), 266–272 (2006)
- [71] Inada, M., Tsujimoto, H., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J.: Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal Process. *Fuel* 84, 1482–1486 (2005)
- [72] Rios, C.A.R., Williams, C.D., Roberts, C.L.: A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. *Fuel* 88, 1403–1416 (2009)
- [73] Fazio, A.D., Brotzu, P., Ghiara, M.R., Fercia, M.L., Lonis, R., Sau, A.: Hydrothermal treatment at low temperature of Sardinian clinoptilolite bearing ignimbrites for increasing cation exchange capacity. *Periodico Di Mineralogia.* 77, 79–91 (2008)
- [74] Mortier, W.J.: Zeolite electronegativity related to physicochemical properties. *J. Catalysis.* 55, 138–145 (1978)
- [75] Fukui, K., Nishimoto, T., Takiguchi, M., Yoshida, H.: Effects of NaOH concentration on zeolite synthesis from fly ash with a hydrothermal treatment method. *KONA* 24, 183–191 (2006)
- [76] Derkowski, A., Franus, W., Waniak-Nowicka, H., Czimerova, A.: Textural properties vs. CEC and EGME retention of Na-X zeolite prepared from fly ash at room temperature. *Inter. J. Miner. Process.* 82, 57–68 (2006)
- [77] Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Alastuey, A., Fernandez, P.C., Janssen, J.M.: Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash. *J. Environ. Eng.* 127(11), 994–1002 (2001)
- [78] Ojha, K., Pradhan, N.C., Samanta, A.N.: Zeolite from fly ash synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci.* 27(6), 555–564 (2004)
- [79] Jovanovic, V., Dondur, V., Damjonovic, L., Zakrzewska, J., Tomasevic, C.M.: Improved materials for environmental application: surfactant-modified zeolites. *Mater. Sci. Forum* 518, 223–228 (2006)
- [80] Fukui, K., Nishimoto, T., Takiguchi, M., Yoshida, H.: Effects of NaOH concentration on zeolite synthesis from fly ash with a hydrothermal treatment method. *KONA* 24, 183–191 (2006)
- [81] Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Alastuey, A., Fernandez, P.C., Janssen, J.M.: Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash. *J. Environ. Eng.* 127(11), 994–1002 (2001)
- [82] Houda, T. (2017). Elaboration et étude des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de PbS incorporées dans la zéolithe Y.

## Liste des références bibliographiques

---

- [83] Vaillant J.R (1974). Perfectionnement et nouveauté pour l'épuration des eaux résiduaires. Edition Eyrolles, Paris : 21-24.236-237
- [84] A.MIZI. Traitement des eaux de rejets d'une raffinerie des corps gras, région de BEJAIA et valorisation des déchets oléicoles. Thèse de doctorat. Université de BADJI MOKHTAR, ANNABA 2006.
- [85] F. GALAF et S. GHANNAM. Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site Web sur la pollution du milieu marin. Mémoire d'ingénieur d'état. Université HASSAN II. RABAT. ROYAUME du MAROC. 2003.
- [86] Livre Traité l'environnement. Technique de l'ingénieur. Volume G1210.
- [87] Brigitte DONNIER. La pollution chimique en méditerranée. Laboratoire. C. E. R.B.O.M Nice. France.
- [88] Jean RODIER et all. L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer 8ème édition. DUNOD. PARIS. 1996.
- [89] Buzier R. Tusseau-Vuillemin M.H & Mouchel J.M (2006). Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater. Science of the total environment, 358: 277-285.
- [90] Vincent M. (2003). Aquaculture environnement, institut français de l'environnement, 216-220.
- [91] Alain BOTTA. Laurence BELLON. Pollution de l'eau et santé humaine. Laboratoire de biogénotoxicologie et mutagenèse environnementale. Université Euro-méditerranée TEHYS. Avril 2001
- [92] SENDEROVE.E. (1988)-Physical-chemical aspects of zeolite formation in nature. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D. Kallô and H.S. Sherry eds., Akadémiai Kiadó, Budapest, pp. 111-147.
- [93] Villalobos, M., Trotz, M. A., & Leckie, J. O. (2001). Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr (VI), Pb (II), and U (VI) on goethite. Environmental science & technology, 35(19), 3849-3856.
- [94] Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G., & Schulin, R. (2005). Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. Environmental Science & Technology, 39(12), 4606-4613.
- [95] Netzer, A., & Hughes, D. E. (1984). Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. Water Research, 18(8), 927-933.
- [96] Ramos, R. L., Jacome, L. B., Barron, J. M., Rubio, L. F., & Coronado, R. G. (2002). Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon. Journal of Hazardous materials, 90(1), 27-38.

## Liste des références bibliographiques

---

- [97] Yantasee, W., Rutledge, R. D., Chouyyok, W., Sukwarotwat, V., Orr, G., Warner, C. L., ... & Addleman, R. S. (2010). Functionalized nonporous silica for the removal of heavy metals from biological systems: adsorption and application. *ACS applied materials & interfaces*, 2(10), 2749-2758.
- [98] Saoiabi, S. (2011). Matériaux fonctionnels à base de phosphate de calcium à applications environnementales.
- [99] Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11-24.
- [100] Krishna, B. S., Murty, D. S. R., & Prakash, B. J. (2001). Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science*, 20(1), 65-71.
- [101] DJEFFAL leyma. Elimination par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba. Mémoire de magister de l'université Badji-Mokhtar, Annaba. P 13-25-35-36,2008.
- [102] Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., & Mentasti, E. (2008). Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*, 38(3), 227-236.
- [103] Benhamiche N. « Modélisation de la relation pluie-relief de la cartographie par krigeag : cas du bassin versant oued Soummam ». Thèse de magistère en science Agronomique, opt : Aménagement et mise en valeur, INA, Alger, 1997.
- [104] Abdelouhab.A et Benmeziane.M. « Contribution à l'élaboration d'un bilan des ressources en granulats dans la vallée de la Soummam par l'utilisation d'un SIG ». Mémoire de fin de cycle. Univ des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Alger, 2003.
- [105] M.Hesse, H.Meier ,B.Zeeh. « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Edition Masson, 1997.
- [106] Livre Blanc Spectroscopie Infrarouge - Shimadzu France ([www.shimadzu.fr](http://www.shimadzu.fr)).
- [107] Errais, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques (Doctoral dissertation, Strasbourg).
- [108] F.Rouessac, A.Pouessac, D.Cruche. Livre d'analyse chimique, méthodes et technique instrumentales modernes, Edition DUNOD, 2004.
- [109] SKOOG.HOLLER. NIEMAN, livre de principe d'analyse instrumentale, Edition : boeck, 1997.
- [110] J.Faerber, microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique, IPCMS (Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg), 2004.

## Liste des références bibliographiques

---

- [111] BROKAERT, José A. C. « Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas ». Deuxième édition revue et augmentée. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2005. 414p. ISBN : 978-3-527-31282-5
- [112] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2003). Principes d'analyse instrumentale. De Boeck Supérieur.
- [113] Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy. United States of America, 1996, 300p.
- [114] Pierre Chevalier. « Fiche turbidité ». Article de l'institut national de santé publique du Québec. P 1-2, juin 2003.
- [115] Djaeni, M., Kurniasari, L., Purbasari, A., & Sasongko, S. B. (2010). Activation of Natural Zeolite as Water Adsorbent for Mixed-Adsorption Drying. Proceeding of ICME, Gadjah Mada University.
- [116] L.DJEFFAL « Elimination par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba ». Mémoire de magister de l'université Badji-Mokhtar, Annaba. P 13-25-35-36,2008.
- [117] O.kir, A.Lechelah. Caractérisation des eaux usées urbaines de la ville d'el oued et élimination de leur pollution à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de magister de l'université Kasdi Merbah ouregla. P 2-3-4,2013.
- [118] K.Tizaoui. Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes. Mémoire de magister de l'université Abdou berk belkaid i-Tlemcen. P 14-15-16-17,2013.
- [119] S.Bouaroudj. Evaluation de la quantité des eaux d'irrigation. Thèse doctorat de l'université de Mentouri Constantine 33-34,2012.
- [120] N.Choufa. Epuration des eaux usées : l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux. Mémoire magister de l'université de Mohammed Cherif Messaadia Souk Ahras. P 35-38, 2013.
- [121] Assaad, E. (2006). Étude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition.
- [122] El Hamouri, B., Bouchabchoub, A., Rhallabi, N., Marghich, M., & Ettalibi, M. (1987). Traitement des eaux usées domestiques dans un chenal algal à haut rendement. Actes Inst. Agron. Vét, 5-15.
- [123] Djaeni, M., Kurniasari, L., Purbasari, A., & Sasongko, S. B. (2010). Activation of Natural Zeolite as Water Adsorbent for Mixed-Adsorption Drying. Proceeding of ICME, Gadjah Mada University.

## Liste des références bibliographiques

---

- [124] Bourouba, M. (1997). Les variations de la turbidité et leurs relations avec les précipitations et les débits des oueds semi-arides de l'Algérie orientale. Bull. ORSTOM, 17, 345-360.
  
- [125] Atekwana, E. A., Atekwana, E. A., Rowe, R. S., Werkema, D. D., & Legall, F. D. (2004). The relationship of total dissolved solids measurements to bulk electrical conductivity in an aquifer contaminated with hydrocarbon. Journal of Applied Geophysics, 56(4), 281-294.