

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET**  
**DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**  
**HOUARI BOUMEDIENE**  
**FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET DE GENIE DES PROCEDES**



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

**EN : GENIE MECANIQUE**

**Spécialité : GENIE DES SURFACES**

Par : **BEN MESSAOUD ATALLAH**

**SUJET**

**ÉTUDE DE PHENOMENE DE REACTIVITE DES ALUMINOSILICATES MODIFIEES.**

Soutenu publiquement le : 23 / 06 / 2009, devant le jury composé de :

<b>Mr. LEBAILI SOLTANE</b>	<b>Professeur USTHB</b>	<b>Président</b>
<b>Mr. NIBOU DJAMEL</b>	<b>Maître de conférence USTHB</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Mme.ZAOURAR-BOUTAREK NAIMA</b>	<b>Professeur USTHB</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mr. ATTOU MOULOUD</b>	<b>Maître de Recherche CRND</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. BARKAT MAHFOUD</b>	<b>Chargé de Recherche CRND</b>	<b>Invité</b>



**RESUME**

L'adsorption de cadmium (II) en solution aqueuse sur la zéolithe Na-P1 a été étudiée en conditions batch. L'influence des divers paramètres sur l'adsorption tel que le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale du cadmium (II), et la température, sont optimisées (le temps d'équilibre 90 min; le pH de la solution : 6; la concentration initiale du cadmium : 50 mg.L<sup>-1</sup> et la température 298 K).

Pour examiner le mécanisme dirigeant le processus de l'adsorption et déterminer l'ordre de l'adsorption, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés pour tester les données expérimentales. Nous avons appliqué les modèles de cinétiques de pseudo premier ordre I et de pseudo deuxième ordre II. Les coefficients de diffusion aux temps courts et longs ont été déterminés en utilisant les lois de Fick.

Pour étudier l'équilibre des isothermes d'adsorption du cadmium, nous avons appliqué les trois modèles à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich (D-R). Les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle Langmuir. Les paramètres thermodynamique ont été aussi déterminés à savoir,  $\Delta H^\circ = - 59,10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ = - 130,36 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $\Delta G^\circ (298.15 \text{ K}) = - 20,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . En fin, l'énergie d'activation de la réaction a été déterminée,  $E_{\text{rea}} = 8.6 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .

---

**Mots Clés :** Aluminosilicates, Réactivité, Zéolithe, Echange d'ions, Adsorption, Cadmium, Na-P1.

---

**ABSTRACT**

The adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto zeolite Na-P1 has been studied using a batch conditions. The parameters that affect the cadmium (II) adsorption such as contact time, solution pH, initial cadmium (II) concentration and temperature have been investigated the optimized conditions were also determined : contact time 90 min ; pH 6; initial cadmium concentration 50 mg/L and temperature 298 K.

The experimental data were analyzed using sorption kinetic models (pseudo-first- and pseudo-second-order equations) to determine the equation that fits best our experimental results. Diffusions coefficients ( $D_i$ ) on short and long times were also determined using Fick laws.

Equilibrium isotherm studies were used to evaluate the maximum sorption capacity of zeolite Na-P1. Freundlich, Langmuir, and Dubinin–Radushkevich (D–R) models have been applied and the data correlate well with Langmuir model. Thermodynamic parameters ( $\Delta H^\circ = -59,10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ = -130,36 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ (298.15 \text{ K}) = -20,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) showed the exothermic heat of adsorption and the feasibility of the process. Activated heat of reaction  $E_a$  was determined ( $E_a = 8.6 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ).

---

**Keywords :** Aluminosilicates, Reactivity, Zeolite, Exchange Ion, Adsorption, Cadmium, Na-P1.

---

## ملخص

قمنا بدراسة ظاهرة امتزاز عنصر Cd باستعمال الزيوليت من نوع Na-P1 تحت تأثير عدة عوامل مثل تركيز ايونات  $Cd^{2+}$  ، درجة حرارة ، نسبة صلب/سائل ، و درجة الحموضة و من خلال النتائج المحصل عليها من خلال هذه الدراسة بينت أن الظروف المثالية هي : تركيز ايونات  $Cd^{2+}$  هو 50 ميلي غرام / لتر، درجة حموضة المحلول 6 ، درجة ونسبة ( صلب/سائل ) 2.5 و درجة الحرارة 25 درجة مئوية.

وقمنا أيضا بدراسة الترموديناميكية المتعلقة بدراسة ظاهرة امتزاز عنصر Cd باستعمال هذا الزيوليت (  $\Delta H^\circ = - 59,10 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^\circ = - 130,36 \text{ J.mol K}$  et  $\Delta G^\circ (298.15 \text{ K}) = - 20,23 \text{ kJ/mol}$  ) , التي تبين ان التفاعل ناشر للحرارة ، اما منحنيات الامتزاز درست وفق نماذج فرندلش , لونقمير , دبنين و ردوشكيفش وقد بينت من تحليل النتائج المتحصل عليها أن نمزج فرندلش هو الأنسب لتمثيل هذه النتائج.

وقد بينت الدراسة الحركية أن درجة التفاعل الإمتصاص هي من الدرجة الأولى أما طاقة التفعيل تقدر بـ 8.6 ك جول/مول ومن خلال دراسة النفاذ في الأوقات القصيرة والطويلة بينت النتائج أن قانون فيك غير قابل للتطبيق في الأوقات الطويلة.

**كلمات المفاتيح:** سيليكات الألمنيوم ، فاعلية ، الزيوليت ، التبادل الأيوني ، الامتزاز ، عنصر Cd , Na-P1

**REMERCIEMENTS**

*Le présent travail a été réalisé au laboratoire de division de génie des matériaux et de génie des procédés, au centre de recherche nucléaire (CRND) Draria et au laboratoire de science et génie des matériaux de la faculté de génie mécanique et génie des procédés de l'U.S.T.H.B.*

*Je tiens à témoigner toute ma gratitude et mes plus vifs remerciements à Monsieur **D.Nibou**, Directeur de mémoire et Maître de conférences à l'U.S.T.H.B, pour avoir dirigé ce travail et de m'avoir aidé par ses conseils judicieux.*

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **S.LEBAILLI**, Professeur à l'U.S.T.H.B, qui m'a fait l'insigne honneur de présider le jury d'examen de ce mémoire. Ainsi que tous les membres de jury qui ont bien voulu prendre la peine d'évaluer et juger ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont aussi à Madame **N.Boutarek**, professeur à l'U.S.T.H.B et à Monsieur **M.Attou**, Maître de recherches au CRND, pour avoir bien voulu faire partie du jury.*

*Je suis reconnaissant à Monsieur **M.BARKAT** chargé de recherche au CRND pour ses remarques et ainsi pour ses conseils avisés à ce travail et leur aide.*

*Je remercie également Monsieur **S.Chegrouche**, de m'avoir accueillie au CRND.*

*Mes remerciements les plus chaleureux vont également à l'encontre de toute ma famille pour leur soutien, leur encouragement et leur disponibilité manifestés tout au long de mes études.*

*Enfin, je ne saurai oublier mes amis pour leurs encouragements et leur soutien moral.*

---

**NOMENCLATURE**

<b>Na-P1</b>	: Zéolite de type Na-P1	
<b>Fau X</b>	: faujasite de type X.	
<b>Fau Y</b>	: faujasite de type Y.	
<b>C<sub>0</sub></b>	: La concentration initiale de la solution	mg.L <sup>-1</sup>
<b>C<sub>e</sub></b>	: La concentration de la solution à l'équilibre	mol.L <sup>-1</sup>
<b>V</b>	: Le volume de la solution	ml
<b>m</b>	: La masse de la zéolithe Na-P1	g
<b>T</b>	: Température	K
<b>S/L</b>	: Rapport solide – liquide	mg.ml <sup>-1</sup>
<b>K<sub>d</sub></b>	: Coefficient de distribution	ml.g <sup>-1</sup>
<b>ΔG<sup>0</sup></b>	: Energie libre standard	KJ.mol <sup>-1</sup>
<b>ΔH<sup>0</sup></b>	: Enthalpie standard	KJ.mol <sup>-1</sup>
<b>ΔS<sup>0</sup></b>	: Entropie standard	J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
<b>K<sub>ads1</sub></b>	: Constante de pseudo premier ordre	min <sup>-1</sup>
<b>K<sub>ads2</sub></b>	: Constante de pseudo deuxième ordre	g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
<b>b</b>	: Constante de Langmuir	l.g <sup>-1</sup>
<b>R<sub>L</sub></b>	: la constante adimensionnelle	
<b>K<sub>f</sub></b>	: Constant de Freundlich	mg.g <sup>-1</sup>
<b>1/n</b>	: coefficient de Freundlich	
<b>K<sub>ads</sub></b>	: constante de Dubinin-Radushkevich.	j <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup>
<b>Q<sub>m</sub></b>	: Quantité maximale d'adsorption	mg.g <sup>-1</sup>
<b>R</b>	: Constante de gaz parfaits	J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
<b>E<sub>ads</sub></b>	: Energie moyenne d'adsorption	k.J.mol <sup>-1</sup>
<b>E<sub>rea</sub></b>	: Énergie d'activation de la réaction	k.J.mol <sup>-1</sup>
<b>E<sub>diff</sub></b>	: Énergie d'activation de la diffusion	k.J.mol <sup>-1</sup>
<b>Δ q</b>	: la déviation standard	

<b>q<sub>t</sub></b>	: quantité du Cd <sup>+2</sup> adsorbée à l'instant t	mg.g <sup>-1</sup>
<b>q<sub>e</sub></b>	: quantité du Cd <sup>+2</sup> adsorbée à l'équilibre	mg.g <sup>-1</sup>
<b>D<sub>i</sub></b>	: Coefficient de diffusion au temps courts	cm <sup>2</sup> .min <sup>-1</sup>
<b>D<sub>f</sub></b>	: Coefficient de diffusion au temps longs	cm <sup>2</sup> .min <sup>-1</sup>
<b>R<sup>2</sup></b>	: coefficient de corrélation	

---

---

**TABLE DES MATIERES**

**RESUME**

**ABSTRACT**

**ملخص**

**REMERCIEMENT**

**NOMENCLATURE**

**TABELS DES MATIERES**

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES TABLEAUX**

**INTRODUCTION GENERALE :** ..... **Page** 1

**PARTIE I : ETAT DE L'ART**

**CHAPITRE - I - NOTIONS GENERALES SUR LES ZEOLITHES**

<b>I. LES ZEOLITHES :</b> .....	03
I.1 Introduction : .....	03
I.2 Historique et avancées majeures des zéolithes : .....	03
I.3 Présentation générale des zéolithes : .....	06
I.3.1 Classification des matériaux microporeux : .....	07
I.3.2 Origine : .....	08
I.3.2.1 Les zéolithes naturelles : .....	08
I.3.2.2 Les zéolithes synthétiques : .....	09
I.3.2.3 Les différentes zéolithes naturelles : .....	09
I.3.3 Composition et géométrie des zéolithes : .....	10
I.3.3.1 La charpente zéolithique : .....	10
I.3.4 Structure de quelques types des zéolithes : .....	12
I.3.4.1 Structure des faujasites : .....	12
I.3.4.2 Structure de la zéolite A : .....	13
I.3.4.6 Structure de la zéolithe Na-P1 : .....	14
I.4 Synthèse des zéolithes : .....	15
I.4.1 Principes et mécanismes de synthèse : .....	15

---

I.4.2 Facteurs influents sur la synthèse des zéolithes : .....	16
I.4.2.1 la nature des réactifs et la composition du mélange : .....	16
I.4.2.2 L'influence du pH (le rôle du minéralisateur) : .....	17
I.4.2.3 la nature et le rôle des agents structurants : .....	18
I.4.2.4 Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolithes : .....	18
I.4.2.5 le mûrissement : .....	18
I.4.2.6 Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes : .....	19
I.4.2.7 Effet de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes : .....	19
I.4.2.8 La durée de synthèse : .....	19
I.4.3 Procédure général de synthèse : .....	19
I.5 Modification des zéolithes : .....	21
I.5.1 L'échange d'ions : .....	21
I.5.2 Echange par des ions ammonium : .....	21
I.5.4 Echange par des ions multivalents : .....	22
I.6 Principales applications des zéolithes : .....	23
I.6.1 L'échange ionique : .....	23
I.6.2 L'adsorption : .....	25
I.6.5 Les nouvelles applications : .....	26

## **CHAPITRE - II - NOTIONS ET GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS**

<b>II NOTIONS ET GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS : .....</b>	<b>28</b>
II.1 Introduction : .....	28
II.2 Caractéristiques physico-chimiques : .....	28
II.3 Sources de production : .....	29
II.3.1 les sources naturelles : .....	29
II.3.1 les sources anthropiques : .....	29
II.4 Métaux lourds et déchets ménagers : .....	29
II.5 Effets toxiques des métaux lourds : .....	30
II.5.1 Toxicité aiguë due au cd : .....	30
II.5.2 Toxicité chronique due au cd : .....	31

## **CHAPITRE - III - LE PHENOMENE D'ADSORPTION**

---

<b>III LE PHENOMENE D'ADSORPTION :</b> .....	32
III.1 Définition générale de l'adsorption : .....	32
III.2 Différents types d'adsorption : .....	32
III.3.2 Adsorption physique. : .....	32
III.2.1 Adsorption chimique : .....	32
III.3 Les principaux adsorbants. : .....	33
III.4 Applications : .....	34
III.5 isothermes d'équilibre d'adsorption : .....	34
III.5.1 Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption : .....	34
III.5.2 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type <b>I</b> : .....	35
III.5.3 Isothermes d'équilibre d'adsorption de types <b>II</b> & <b>III</b> : .....	35
III.5.4 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type <b>IV</b> & <b>V</b> : .....	35
III.5.5 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type <b>VI</b> : .....	36
III.6 Paramètres influençant l'adsorption : .....	36
III.6.1 Nature de l'adsorbat : .....	36
III.6.2 Nature du solvant : .....	36
III.6.3 Nature de l'adsorbant : .....	37
III.6.4 La concentration : .....	37
III.6.5 Les facteurs physiques : .....	37
III.7 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption: .....	37
III.7.1 Modèle de Langmuir: .....	37
III.7.2 Modèle de Freundlich: .....	38
III.7.3 Autres modèles : .....	39

## **CHAPITRE - IV - TECHNIQUES ANALYTIQUES ET DE CARACTERISATIONS**

<b>V TECHNIQUES ANALYTIQUES ET DE CARACTERISATIONS :</b> .....	40
IV.1 Techniques Analytiques : .....	40
IV.1.1 Spectroscopie d'absorption atomique : .....	40
IV.1.1.1 Principe : .....	40
IV.1.1.2 Appareillage : .....	41
IV.2 Techniques de caractérisations : .....	41
IV.2.1 Diffraction des rayons X : .....	42
IV.2.1.1 Introduction : .....	42

---

IV.2.1.2 Principe de fonctionnement : .....	42
IV.2.2 Mesure de la surface spécifique ( <b>BET</b> ) : .....	44
IV.2.2.1 Principe : .....	44
IV.2.3 Analyses thermiques : .....	44
IV.2.3.1 Principe : .....	45
IV.2.3.2 Analyse thermogravimétrie ( <b>ATG</b> ) : .....	45
IV.2.3.3 Analyse thermique différentielle ( <b>ATD</b> ) : .....	45
IV.2.4 Fluorescence x : .....	45
IV.2.5 Microscopie électronique a balayage : .....	46
IV.2.6 Spectroscopie infra rouge a transformée de Fourier ( <b>IRTF</b> ) : .....	47
IV.2.6.1 Principe : .....	47
IV.2.6.2 Spectre infrarouge : .....	47

## PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE

### **CHAPITRE - V - CARACTÉRISATION DE LA ZÉOLITHE P1 ÉLABORÉ :**

<b>CARACTÉRISATION DE LA ZÉOLITHE Na-P1 ÉLABORÉ :</b> .....	49
V.1 Identification de la phase obtenue par diffraction des rayons x : .....	49
V.2 Observation au microscope électronique à balayage : .....	50
V.3 L'analyse chimique par fluorescence <b>X</b> : .....	51
V.4 Identification par spectroscopie <b>IRTF</b> : .....	51
V.5 Analyse thermique différentielle ( <b>ATD</b> ) et thermogravimétrie ( <b>ATG</b> ) : .....	54
V.6 Analyse par <b>BET</b> .....	55

### **CHAPITRE - VI - ETUDE DE LA REACTIVITE DE LA ZEOLITHE NA-P1 PAR ADSORPTION DU CADMIUM (RESULTATS ET DISCUSSIONS)**

<b>VI. ETUDE LA REACTIVITE DE LA ZEOLITE Na-P1 PAR ADSORPTION DU CADMIUM</b> .....	56
VI.1 Protocole expérimental d'adsorption : .....	56
VI.2 Cinétique d'adsorption.....	56
VI.3 Etude paramétrique.....	58
VI.3.1. Influence du pH .....	58
VI.3.1. Effet Du Rapport.....	59
VI.3.1. Influence de la concentration initiale .....	60

---

VI.3.4 Influence de la température .....	62
VI.3.5 Variation du coefficient de distribution $K_d$ .....	62
VI.4 Détermination des paramètres thermodynamiques .....	64
VI.5 Etude des isothermes d'adsorption du cadmium sur la zéolithe Na-P1 .....	65
VI.4.1 Application du Modèle de Langmuir .....	65
VI.4.2 Application du Modèle de Freundlich .....	67
VI.4.3 Application du Modèle Dubinin-Radushkevich (D-R) .....	68
VI.6 Dynamique de l'adsorption du cadmium sur la zéolithe Na-P1 .....	70
VI.6.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	70
VI.6.2 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre .....	72
VI.7 Détermination du coefficient de diffusion intra granulaire .....	75
VI.7.1 Validation du modèle de Fick aux temps courts et longs .....	80
VI.7.1 Détermination de l'énergie d'activation de la diffusion .....	83
<b>Conclusion générale</b> .....	84
<b>Référence bibliographie</b> .....	86

---

**LISTE DES FIGURES**

	<b>Page</b>
<b>CHAP I</b>	
<b>Figure N° I.01</b> – Deux zéolithes naturelles : la Scolecite (à droite) et la Stilbite (à gauche) .....	03
<b>Figure N° I.02</b> – Famille des $AlPO_{4-n}$ et dérivés revendiqués par la société Union Carbide .....	08
<b>Figure N° I.03</b> – Schéma de l'assemblage des tétraèdres $SiO_4$ et $AlO_4$ .....	10
<b>Figure N° I.04</b> – Enchaînement de tétraèdres et SBU constituant la charpente zéolithique .....	11
<b>Figure N° I.05</b> – Structure élémentaire des zéolithes de types A, X et Y .....	12
<b>Figure N° I.06</b> – Structure des zéolithes de type faujasitique .....	12
<b>Figure N° I.07</b> – Positions des sites cationiques, projection de la cage sodalite .....	13
<b>Figure N° I.08</b> – Association de deux cuboctaèdres (cage sodalite) : .....	14
<b>Figure N° I.09</b> – structure de zéolithe Na-P1 et Projection selon le plan [100] et [010] .....	14
<b>Figure N° I.10</b> – Mécanismes de formation des zéolithes .....	15
<b>Figure N° I.11</b> – schéma de principe pour la synthèse des zéolithes .....	20
<b>Figure N° I.12</b> – Échange par des ions ammonium .....	22
<b>Figure N° I.13</b> – Le mécanisme d'échange par des cations cadmium .....	23
<b>Figure N° I.14</b> – Domaines d'application des zéolithes .....	24
<b>Figure N° I.15</b> – Représentation des deux états ( relaxé et excité) de l'NBIPS dans la cage de la zéolithe Y (FAU) .....	26
<b>CHAP III</b>	
<b>Figure N° III.01</b> - Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption Classification IUPAC des isothermes d'adsorption. ....	34
<b>CHAP IV</b>	
<b>Figure N° IV.01</b> – Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique .....	41
<b>Figure N° IV.02</b> – Diffractométrie X : mesure de l'intensité en fonction de l'angle $2\theta$ de déviation.....	42
<b>Figure N° IV.03</b> – Principe de fonctionnement du diffractomètre .....	43
<b>Figure N° IV.04</b> – Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage .....	46

## CHAP V

<b>Figure N° V.01</b> - Spectre de diffraction des rayons X du matériau élaboré Na-P1 .....	49
<b>Figure N° V.02</b> - Micrographie électronique à balayage de la zéolithe Na-P1 .....	51
<b>Figure N° V.03</b> - Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la zéolithe Na-P1 élaborée. ....	52
<b>Figure N° V.04</b> - Digrammes thermiques obtenus par ATD-TG de la Na-P1 .....	54
<b>Figure N° V.05</b> - Deshydroxylation de la surface .....	56

## CHAP VI

<b>Figure N° VI.01</b> - Influence du temps de contact sur l'adsorption du cadmium .....	57
<b>Figure N° VI.02</b> - Effet du pH sur l'adsorption du cadmium $Cd^{2+}$ sur la zéolithe Na-P1 .....	58
<b>Figure N° VI.03</b> - Digramme potentiel-pH du Cadmium. ....	59
<b>Figure N° VI.04</b> - Effet du rapport solide liquide sur l'adsorption des ions $Cd^{2+}$ ..	60
<b>Figure N° VI.05</b> - Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium $Cd^{2+}$ sur la zéolithe Na-P1 .....	61
<b>Figure N° VI.06</b> - Rendement d'adsorption du cadmium $Cd^{2+}$ sur la zéolithe Na-P1 en fonction de la concentration initiale : .....	61
<b>Figure N° VI.07</b> - Effet de la température sur l'adsorption du cadmium $Cd^{2+}$ sur la zéolithe Na-P1 .....	62
<b>Figure N° VI.08</b> - Variation de $K_d$ et $q_t$ en fonction du rapport S/L.. ....	63
<b>Figure N° VI.09</b> - Variation de $K_d$ et $q_t$ en fonction de la concentration. ....	63
<b>Figure N° VI.10</b> - Variation de $K_d$ et $q_t$ en fonction de la température .....	64
<b>Figure N° VI.11</b> - Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du cd sur la zéolithe Na-P1. ....	64
<b>Figure N° VI.12</b> - Application du Modèle de Langmuir .....	66
<b>Figure N° VI.13</b> - La constante adimensionnelle $R_L$ d'adsorption du cadmium sur la zéolithe Na-P1 .....	67
<b>Figure N° VI.14</b> - Application du Modèle de Freundlich . ....	67
<b>Figure N° VI.15</b> - Application du Modèle de D-R. Dubinin Radushkevich. ....	68
<b>Figure N° VI.16</b> - $\log(q_e - q_t)$ en fonction de $t(\text{min})$ à différents concentrations de $Cd^{2+}$ ..	70
<b>Figure N° VI.17</b> - $\log(q_e - q_t)$ en fonction de $t(\text{min})$ à différents température. ....	71
<b>Figure N° VI.18</b> - courbes cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du $Cd^{2+}$ par la zéolithe Na-P1 à différents concentrations .....	72
<b>Figure N° VI.19</b> - courbes cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du $Cd^{2+}$ par la zéolithe Na-P1 à différents température .....	73

---

<b>Figure N° VI.20</b> - variation de $\ln K_{\text{lads}}$ en fonction de $1/T$ .....	75
<b>Figure N° VI.21</b> - $(q_t / q_e)$ en fonction de $t^{1/2}$ de la diffusion du $\text{Cd}^{2+}$ dans la zéolite Na-P1 à différents concentrations .....	77
<b>Figure N° VI.22</b> - $(q_t / q_e)$ en fonction de $t^{1/2}$ de la diffusion du $\text{Cd}^{2+}$ dans la zéolite Na-P1 à différents températures .....	77
<b>Figure N° VI.23</b> - le coefficient de diffusion aux temps longs en fonction de la concentration .....	79
<b>Figure N° VI.24</b> - le coefficient de diffusion aux temps longs en fonction de la température .....	79
<b>Figure N° VI.25</b> - Comparaison des courbes expérimentales et théoriques aux temps courts.....	81
<b>Figure N° VI.26</b> - Comparaison des courbes théoriques et expérimentales aux temps longs.....	82
<b>Figure N° VI.27</b> - variation de $\ln D_i$ en fonction de $1/T$ . .....	83

---

**LISTE DES TABLEAUX**

	<b>Page</b>
<b>CHAP I</b>	
<b>Tableau N° I.01</b> - Origine de quelques codes structuraux. ....	06
<b>Tableau N° I.02</b> - Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes. ....	17
<b>Tableau N° I.03</b> - Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique .....	24
<b>CHAP II</b>	
<b>Tableau N° II.01</b> - Classification de quelques métaux lourds selon leur densité .....	28
<b>Tableau N° II.02</b> - Propriétés essentielles du cadmium métallique .....	29
<b>CHAP III</b>	
<b>Tableau N° III.01</b> - Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption .....	33
<b>Tableau N° III. 02</b> - Caractéristique des principaux adsorbants industriels .....	33
<b>CHAP V</b>	
<b>Tableau N° V.01</b> - Valeurs des angles $2\theta$ , distances inter réticulaires et intensité relatives de La zéolithe Na-P1 élaborée et de référence .....	50
<b>Tableau N° V.02</b> - Composition chimique anhydre du matériau élaboré Na-P1 .....	51
<b>Tableau N° V.03</b> - bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques des matériaux microporeux et de la zéolithe Na-P1 élaborée . .....	53
<b>CHAP VI</b>	
<b>Tableau N° VI.01</b> - Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium $Cd^{+2}$ sur la zéolithe Na-P1 à différentes températures .....	65
<b>Tableau N° VI.02</b> - Valeurs des constantes de Langmuir $Q_0$ et b pour la zéolithe Na-P1 .....	66
<b>Tableau N° VI.03</b> - Valeurs des constantes de Freundlich $K_f$ et n de pour la zéolithe Na-P1.....	68
<b>Tableau N° VI.04</b> - Valeurs des constantes de Dubinin-Radushkevich $K_{ads}$ et $q_m$ . .....	69
<b>Tableau N° VI.05</b> - Comparaison des coefficients de corrélation des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin Radushkevich.....	69

<b>Tableau N° VI.06</b> - Valeurs des constantes d'adsorption $k_{1ads}$ , et capacité d'adsorption $q_e (exp)$ , $q_e (cal)$ et $R^2$ .....	71
<b>Tableau N° VI.07</b> - Valeurs des constantes d'adsorption $k_{2ads}$ , et capacité d'adsorption $q_e (exp)$ , $q_e (cal)$ et $R^2$ .....	73
<b>Tableau N° VI.08</b> - Les valeurs de la déviation standard $\Delta q$ .....	74
<b>Tableau N° VI.09</b> - Énergie d'activation et facteur de fréquence .....	75
<b>Tableau N° VI.10</b> - Coefficient de diffusion de l'adsorption du $Cd^{2+}$ par la zéolithe Na-P1 aux temps courts . .....	78
<b>Tableau N° VI.11</b> - Coefficient de diffusion de l'adsorption du $Cd^{2+}$ par la zéolithe Na-P1 aux temps longs . .....	80
<b>Tableau N° VI.13</b> - Énergie d'activation de la diffusion $E_{dif}$ et $D_0$ .....	83

---



**INTRODUCTION**

**Générale**

## I. LES ZEOLITHES

### I.1 INTRODUCTION

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallisés dont le diamètre de pores d'après la nomenclature de l'IUPAC (International Union of Pure and applied Chemistry), est inférieur à 20 Å. Leur structure résulte de l'assemblage de tétraèdres  $TO_4$  ( $T = Si$  et  $Al$ ), chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. La microporosité est ordonnée et régulière conduisant à des canaux et des cages répartis de façon périodique dans l'espace. Leurs dimensions, de l'ordre de celles des molécules usuelles, sont à l'origine de l'appellation "tamis moléculaires". Cette microporosité doit être "ouverte" et la charpente doit être suffisamment stable pour permettre le transfert de matière entre le milieu interne des cristaux (canaux et cavités) et le milieu externe.

### I.2 HISTORIQUE ET AVANCEES MAJEURES

L'histoire des zéolithes commence en 1756 lorsque le minéralogiste suédois A.F. Cronstedt leur donna leur nom du grec " *zéo* " : je bous et " *lithos* " : pierre, pour traduire le comportement de certains minéraux chauffés à des températures supérieures à 100 °C [1] baptisée stilbite. Il reconnaît les zéolithes comme une nouvelle classe de minerais constitués d'aluminosilicates hydratés et de terres alcalines. En 1840, Alexis. Damour observe que les cristaux de zéolithes peuvent être déshydratés de façon réversible sans aucune modification apparente sur leur morphologie et leur transparence.

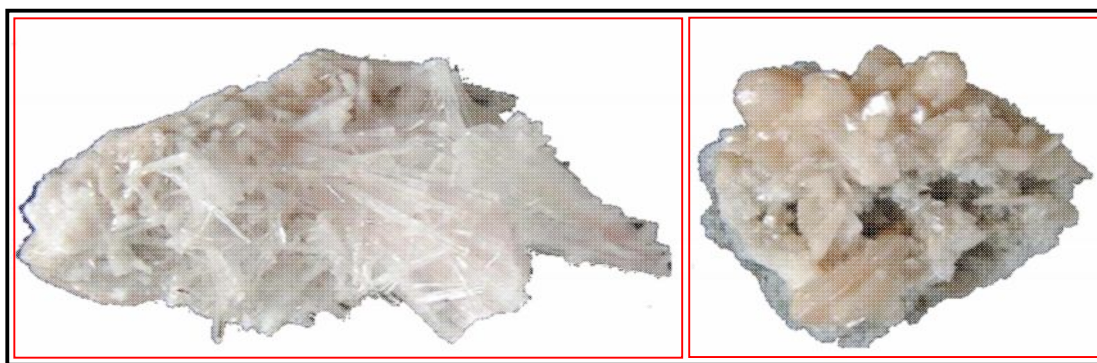


Figure I.01 : Deux zéolithes naturelles : la Scolecite ( à droite ) et la Stilbite ( à gauche ) [2]

C'est en 1850 que les zéolithes se révélèrent être de bons agents adoucissants de l'eau. L'eau contient des ions calcium ou magnésium qui contribuent à augmenter sa dureté. Lorsqu'elle traverse une zéolithe riche en cations sodium, celle-ci libère 2 ions  $Na^+$  pour chaque ion  $Ca^{+2}$  ou  $Mg^{+2}$  qu'elle capte.

L'échange d'ions est sans nul doute la première application industrielle des zéolithes, et continue, de nos jours, à être utilisé. Ainsi dans le domaine de l'industrie nucléaire, la clinoptilolite permet d'extraire

certains éléments radioactifs, comme le césium  $^{137}\text{Cs}$  ou le strontium  $^{90}\text{Sr}$ , de déchets nucléaires.

Les propriétés d'échange ionique ont été démontrées par les études faites par H.Eichhorn en 1858 sur la Chabasite et la Natrolithe [3]. Plus tard, G.Friedel a étudié l'adsorption de différents liquides organiques et a émis, en 1896, l'hypothèse que les zéolithes ont une structure d'éponge ouverte vers l'extérieur [4]. Après des études d'adsorption de gaz, Mc.Bain propose la dénomination de tamis moléculaires pour ces matériaux en raison de leurs propriétés d'adsorption et de séparation [5].

Les premières synthèses de zéolithes ont été effectuées à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle en reproduisant les conditions naturelles de synthèse (présence d'ions alcalins ou alcalino-terreux, milieu aqueux, températures ( $T > 200\text{ °C}$ ) et pressions ( $P > 100\text{ bar}$ ). Cependant le vrai développement de la synthèse des zéolithes s'est produit dans les années 1940. Ces travaux ont conduit à l'obtention d'équivalents synthétiques de zéolithes naturelles. L'utilisation des conditions de synthèse plus douces ( $T \sim 100\text{ °C}$ , pression autogène) a permis aussi la synthèse de nouvelles phases zéolithiques sans équivalent naturel comme la zéolithe A [6, 7].

Richard Barrer du Collège impérial de Londres fut un des pionniers de la synthèse des zéolithes. Grâce à son programme d'études systématiques, de nombreuses zéolithes furent préparées à la fin des années 1930. Il démontra, dans les années 1940, la possibilité de séparer certaines molécules grâce à l'utilisation des zéolithes. Ces résultats suscitérent nombre de recherches qui bouleversèrent la chimie des zéolithes.

En 1948, Robert Milton et Donald Breck de la société Union Carbide commençaient des recherches sur l'utilisation des tamis moléculaires pour la séparation des gaz atmosphériques. Pour cela, ils utilisèrent les méthodes de synthèse mises au point par Richard Barrer. Les conditions opératoires qu'avait fixées ce dernier restaient proches des conditions de formation des zéolithes naturelles, c'est-à-dire en milieu aqueux et à des températures supérieures à  $100\text{ °C}$ . Une zéolithe de structure nouvelle, la Linde A (appelée aussi zéolithe A) [6], fut ainsi préparée et son intérêt ne fut révélé qu'ultérieurement ; en l'occurrence sa faculté d'éliminer certains hydrocarbures indésirables de l'essence. Depuis plus de 42 ans, la zéolithe A est utilisée sous sa forme calcique pour améliorer la qualité de l'essence ou encore éliminer l'eau des circuits de freinage hydraulique des camions et des autobus. Elle est aussi utilisée comme échangeur d'ions remplaçant les phosphates dans les détergents.

Un grand pas dans la synthèse de zéolithes a été franchi. En 1962, la société Mobil qui avait lancé des travaux non seulement sur la zéolithe A mais aussi sur la zéolithe X ( $\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ ), mit sur le marché la première zéolithe de craquage catalytique des gazoles lourds. A la fin des années 1960, la société Soconyl-Mobil commercialisa une autre zéolithe synthétique ZSM-5 (acronyme de Zéolithe de Soconyl-Mobil), utilisée pour diverses applications et plus précisément pour catalyser la transformation du

méthanol en essence [9]. Les ZSM-5 ne sont pas utilisées pour le craquage des hydrocarbures lourds car leurs canaux de section elliptique sont trop petits, mais pour catalyser la transformation de petits hydrocarbures cycliques. Le toluène, par exemple, peut être transformé en deux hydrocarbures aromatiques, le benzène et le para-xylène. Les progrès réalisés dans le domaine des synthèses amenèrent les chercheurs à remplacer le silicium et l'aluminium par d'autres éléments tri-, tétra- et même pentavalents ( $\text{Ga}^{+3}$ ,  $\text{B}^{+3}$ ,  $\text{Ge}^{+4}$ ,  $\text{P}^{+5}$ ...). A la fin des années 1970, Union Carbide découvrit une nouvelle génération de tamis moléculaires : les alumino-phosphates puis les silico-alumino-phosphates.

Après cette découverte, des centaines de molécules organiques ont été essayées dans la synthèse de zéolithes mais toutes n'ont pas conduit à des structures zéolithiques. Les structurants organiques utilisés sont du type : tétraalkylamines, trialkylamines, dialkylamines, monoalkylamines, amines cycliques, alkyléthanolamines, diamines cycliques, polyamines, alcools, cétones, morpholine, glycérol etc....

L'utilisation de molécules organiques dans la synthèse de zéolithes a permis l'augmentation du rapport Si/Al. La première zéolithe purement silicique a été obtenue par Grosse et Flanigen en 1977 [8]. Ce matériau isostructural de la zéolithe ZSM-5 a été nommé Silicalite-1. Les zéolithes purement siliciques possèdent une charpente neutre et ne contiennent pas de cations de compensation. Deux des propriétés les plus importantes de ces charpentes non chargées sont l'hydrophobicité et l'organophilicité de leur surface interne qui permet leur utilisation dans des procédés d'adsorption et de séparation de molécules organiques.

Une nouvelle voie de recherche a été ouverte dans les années 80 avec la découverte de tamis moléculaires du type aluminophosphate de formule générale  $\text{AlPO}_4$  [10]. Dans ces matériaux microporeux, l'association de tétraèdres  $\text{AlO}^{2-}$  et  $\text{PO}^{+2}$  génère une charpente globalement neutre, avec un caractère hydrophile, contrairement à celui des zéolithes purement siliciques. Depuis, un grand nombre de structures microporeuses  $\text{AlPO}_4$  et dérivés (silicoaluminophosphate, gallophosphate, ...) ont été obtenues et parmi celles-ci certaines n'ont pas d'équivalent silicates ou aluminosilicates [11].

Des essais de synthèse de zéolithes en milieu non aqueux ont été également effectués. Ainsi, en utilisant l'éthylène glycol comme solvant, Bibby et Dale ont obtenu en 1985 une Sodalite purement silicique [12]. Flanigen et al. ont utilisé pour la première fois l'anion fluorure comme agent mobilisateur à la place des ions  $\text{OH}^-$  pour produire la Silicalite-1 [13]. Cette voie de synthèse a été ensuite développée par Guth et al. au laboratoire de Matériaux Minéraux de Mulhouse [14]. Cette méthode permet de travailler dans des solutions moins sursaturées en espèces siliciques dont le pH est compris entre 5 et 9.

La synthèse de nouvelles structures est fortement influencée par les paramètres de synthèse telles que : les sources de réactifs, la nature du structurant utilisé, la composition du gel précurseur, le pH, le

mûrissement, la température de cristallisation et l'agitation ou non de l'autoclave durant la synthèse hydrothermale.

A présent, plus d'une centaine de types structuraux zéolithiques sont répertoriés. A chaque topologie de charpente est attribuée un code composé de trois lettres majuscules proposé par la Commission Structure de l'IZA (International Zéolithe Association). Des mises à jour régulières peuvent être trouvées sur le site web de l'IZA (<http://www.iza-structure.org/databases/>). Ces codes sont mnémotechniques et font référence à une zéolithe existante, naturelle ou synthétique (**Tableau I.01**). Une notation courte donne une description du système poreux : direction des canaux, nombre d'atomes **T**(en gras) dans les ouvertures de pore, diamètre cristallographique libre de l'ouverture (en Å), 1,2 ou 3 astérisques indiquant si le système est mono-, bi-ou tridimensionnel. Cette notation courte doit cependant être complétée par la représentation graphique du système poreux, celle-ci montrant la présence de cages ou/et de canaux et leur taille. Par exemple, la zéolithe naturelle faujasite et ses équivalents synthétiques, les zéolithes X et Y appartiennent au type structural faujasite. Ces trois zéolithes se différencient par leur rapport Si/Al qui est de 2 pour la faujasite naturelle, entre 1 et 1,5 pour la zéolithe X et entre 1,5 et 3 pour la zéolithe Y. Actuellement, 145 types structuraux différents sont recensés dans la base de données de l'IZA [15].

**Tableau I.01 : Origine de quelques codes structuraux.**

Code structural	Abréviation	Nom complet	Type
EMT	EMC-2	ELF MULHOUSE CHIMIE - TWO	synthétique
EUO	EU-1	EDINBURGH UNIVERSITY - ONE	synthétique
IFR	ITQ-4	INSTITUTO DE TECNOLOGIA QUIMICA VALENCIA - FOUR	synthétique
STF	SSZ-35	STANDARD OIL SYNTHETIC ZEOLITHE THIRTY-FIVE	synthétique
FAU	FAU	FAUJASITE	naturel
LTA	LINDE TYPE A	ZEOLITHE A (LINDE DIVISION, UNION CARBIDE )	synthétique
MEL	ZSM-11	ZEOLITHE SOCONY MOBIL - ELEVEN	synthétique
MFI	ZSM-5	ZEOLITHE SOCONY MOBIL - FIVE	synthétique

### I.3 PRESENTATION GENERALE DES ZEOLITHES

Les zéolithes sont des solides cristallisés microporeux en général de type aluminosilicate présentant des propriétés physico-chimiques particulières qui leur permettent de trouver des applications dans des secteurs d'activité très variés et de nouvelles applications sont sans cesse envisagées. Les domaines d'applications les

plus souvent rencontrés sont l'échange ionique, la séparation ou l'adsorption et la catalyse. Actuellement, plusieurs types structuraux de zéolithes sont utilisés dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie et ils trouvent une application bien particulière pour chacun d'eux

Il existe de plus une grande variété de zéolithes naturelles ou synthétiques : on dénombre plus de 150 types de zéolithes ont été synthétisées et 48 zéolithes naturelles sont connues [16]. Pour une structure donnée, la composition de la zéolithe peut varier selon la quantité d'aluminium et de silicium et la nature des cations présents dans les pores, Les zéolithes sont donc des matériaux versatiles, présentant une très large gamme de comportements physicochimiques. A ce titre, elles sont très utilisées dans l'industrie, notamment comme catalyseurs, et échangeurs d'ions.

Les nombreuses variétés de zéolithes naturelles et synthétiques sont différenciées par plusieurs paramètres parmi lesquels le réseau cristallin et la composition chimique :

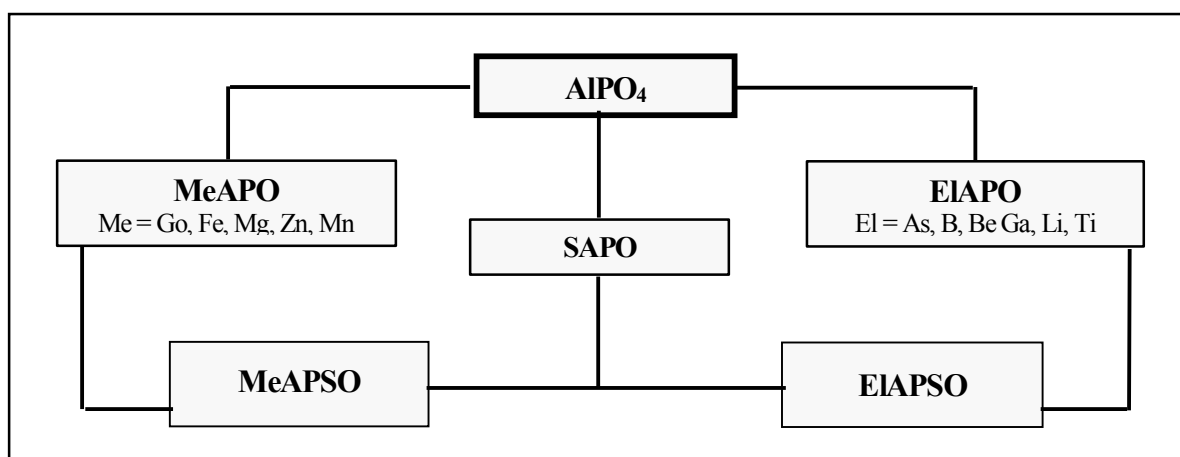
- Le réseau cristallin détermine le type structural, car les différents enchaînements de tétraèdres et d'unités secondaires de construction conduisent à des structures plus ou moins ouvertes aux propriétés propres.
- La composition chimique est définie par le rapport Si/Al, elle détermine aussi des propriétés telle que l'acidité.

### 1.3.1 Classification des matériaux microporeux (zéolithes)

La composition chimique des solides microporeux cristallisés peut être très variée. Trois grandes familles sont principalement distinguées :

- **LES ALUMINOSILICATES** : dans ce groupe de tamis moléculaire , on peut classer les zéolithes à faible rapport molaire Si/Al (1 à 1.5) tels les zéolithes A et X ; de rapport molaire Si/Al moyen ( 2 à 5) tels les zéolithes naturelles : érionite, chabasite, clinoptilolite , mordenite et les zéolithes synthétique : zéolithe Y, mordenite à large pore et oméga, dans le même ordre d'idée, sont aussi classés les zéolithes riche en silicium Si/Al = 10 à 100 tels les ZSM-5 issues directement de la synthèse et les zéolithes Y , mordenite et érionite [17].
- **LES ALUMINOPHOSPHATES** : C'est au début des années 1980 que Les premières synthèses d'aluminophosphates microporeux cristallisés ont été réalisées par les chercheurs de la société Union Carbide [18]. La charpente de ces solides est constituée d'un arrangement alterné de tétraèdres  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  et  $(\text{PO}_4)^{3-}$  liés par des oxygènes et formant, un réseau de cavités et de canaux [18].La charpente tridimensionnelle de ces aluminophosphates qui résulte de la stricte alternance des éléments Al et P, est

globalement électriquement neutre avec un caractère hydrophile. La substitution partielle de Al et/ou P par des éléments de valence II, III ou IV est possible et permet de conférer à la charpente une charge négative. Ainsi, l'incorporation d'éléments tels que Si [19], **Me** (Co, Fe, Mg, Mn, Zn) ou **El** (As, B, Be, Cr, Ti, Li, Ga, Ge) [20] a été largement étudiée et a donné naissance à de nouvelles familles de matériaux microporeux dont les dénominations sont présentées sur la **Figure I.1.2**.



**Figure I.02 : Famille des  $AlPO_{4n}$  et dérivés revendiqués par la société Union Carbide [19, 20].**

- **LES SILICOALUMINOPHOSPHATES (SAPO) :** La formule chimique du SAPO est  $0-0,3R$   $(SixAl_yP_z)O_2$  avec une fraction de silicium inférieure à 0,2. La formule chimique du MeSAPO est  $0-0,3R$   $(Me_xAl_yP_z)O_2$ . La fraction molaire x du métal varie de 0,01 à 0,25. La stabilité thermique du MeSAPO est inférieure ou égale à celle des tamis moléculaires  $AlPO_4$  et SAPO.

### I.3.2 Origine

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

#### I.3.2.1 Les zéolithes naturelles

Les zéolithes naturelles ont pris naissance à la suite de longs processus, essentiellement hydrothermaux, qui ont eu lieu durant les ères géologiques dans les territoires ou régions du globe d'origine volcanique. Les zéolithes naturelles sont très rarement pures car elles sont généralement contaminées à divers degrés par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes. Pour cette raison, les zéolithes naturelles sont exclues de beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles.

Actuellement, les gisements de zéolithes se localisent principalement dans les pays comme USA, le

Canada, l'Italie, l'Islande, Taiwan, et tous les pays carpatobalkaniques, des zéolithes ont même été trouvées sur Mars.

Deux cents ans après leur découverte par Cronstedt en 1756, les zéolithes minérales (ou naturelles) sont considérées comme des constituants mineurs des roches basaltique et volcanique sans réelle application. À la fin des années 1950, les découvertes géologiques majeures révèlent l'ampleur des gisements de zéolithes naturelles dans les dépôts sédimentaires aux États-Unis d'Amérique. Ainsi, quelques zéolithes présentes en quantités importantes et très proches de dépôts minéraux d'importance commerciale, commencent à être commercialisées comme adsorbants. On exploite donc la chabazite, l'erionite, la mordenite et la clinoptilolite en quantité industrielle.

### I.3.2.2 Les zéolithes synthétiques

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

#### I.3.2.1.1 Les Différentes zéolithes naturelles

**3 - Famille des Natrolithes :** Mesolithe, Natrolithe, Offretite, Scolecite, Perlialite, Paulingite, Paranatrolithe

**2 - Famille des Chabazites :** Chabazite, Willhendersonite, Cowlesite, Dachiardite, Edingtonite, Epistilbite, Erionite, Faujasite, Ferrierite, Herschelite

**3 - Famille des Stilbites :** Stilbite, Barrerite, Stellerite, Thomsonite, Yugawaralite, Tschernichite

**4 - Famille des Gismondines :** Amicite, Garronite, Gismondine, Gobbinsite, Gmelinite, Gonnardite, Goosecreekite

**5 - Famille des Harmotomes :** Harmotome, Phillipsite, Wellsite

**6 - Famille des Analcimes :** Bikitaite, Boggsite, Pollucite, Analcime, Wairakite, Bellbergite, Brewsterite

**7 - Famille des Heulandites :** Clinoptilolithe, Heulandite, Laumontite, Levyne, Mazzite, Merlinoite, Montesommaite, Mordenite, Maricopaite

### I.3.3 Composition et géométrie des zéolithes

#### I.3.3.1 La Charpente zeolithique

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydrate dont la structure est formée par un empilement tridimensionnel de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . Les atomes centraux sont des atomes de silicium **Si** ou d'aluminium **Al** et les atomes périphériques (sommets) sont des atomes d'oxygènes.

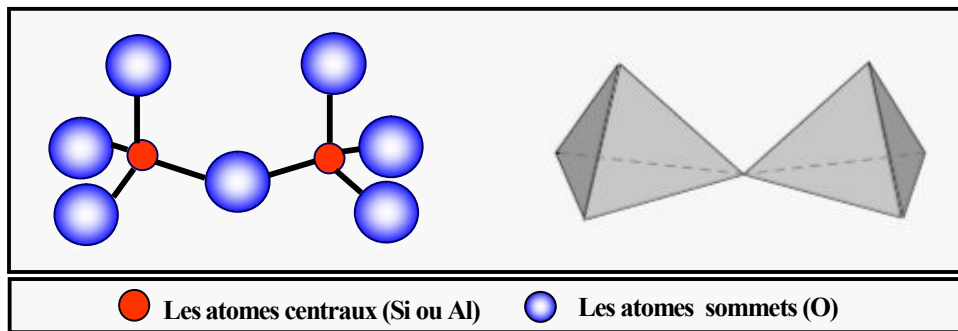
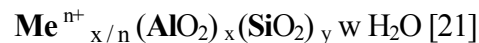


Figure I.03 : Schéma de l'assemblage des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$

L'enchaînement de ces tétraèdres dans l'espace forme des petites et grandes cavités liées entre elles par des canaux plus étroits appelée fenêtres ou pores. Ce sont ces canaux qui contrôlent généralement l'accès ou la diffusion de molécules étrangères dans la structure zéolithiques.

La formule structurale générale des zéolithes est la suivante :



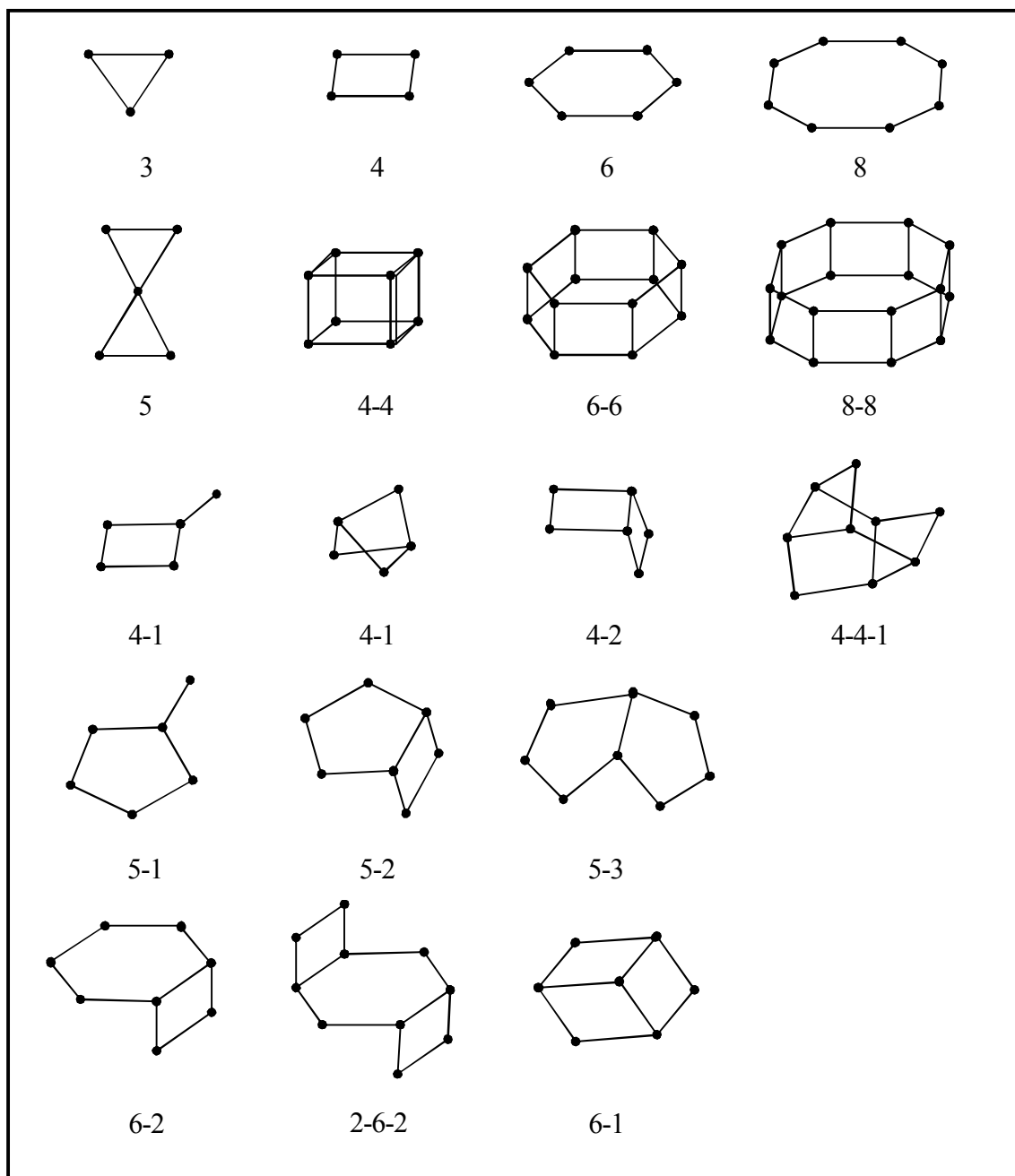
Avec :

- **Me** : est le Cation échangeable de valence  $n$
- **n** : Valence du cation **Me**
- **w** : Nombre de molécule d'eau par entité structurale élémentaire.
- **x + y** : le nombre total de tétraèdre par maille élémentaire

Chaque tétraèdre  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  porte un excès de charge négative, par rapport à la charpente, compensé par la fixation d'un cation  $\text{Me}^{n+}$  (généralement alcalin, alcalino-terreux). Selon LOWENSTEIN, les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al sont permises alors que les liaisons Al-O-Al sont interdites, à cause essentiellement de la charge négative excédentaire, cela signifie que dans une structure zéolithiques, deux tétraèdres  $\text{AlO}_4$  ne s'associent jamais et que la quantité d'aluminium est alors tout au plus égale à celle du silicium.

Les chaînes de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ou  $\text{AlO}_4^-$  forment des arrangements caractéristiques (des anneaux, des polyèdres), qui se retrouvent dans plusieurs types de zéolithes. La structure est décrite comme un assemblage de briques élémentaires de construction topologique appelées **SBU** (Secondary Building Units), l'unité

primaire étant le tétraèdre  $TO_4$ , Cette classification, proposée par Meier, est composée des motifs donnés dans la **Figure I.04**. Dans cette représentation, chaque segment symbolise une liaison T-O-T (T = Si, Al), l'atome d'oxygène étant au milieu du segment. Le nombre de SBU répertoriées est passé de 16 en 1996 à 20 actuellement. Parmi ces SBU, plusieurs ont été identifiées en solution par spectroscopie RMN de  $^{29}Si$  [22].



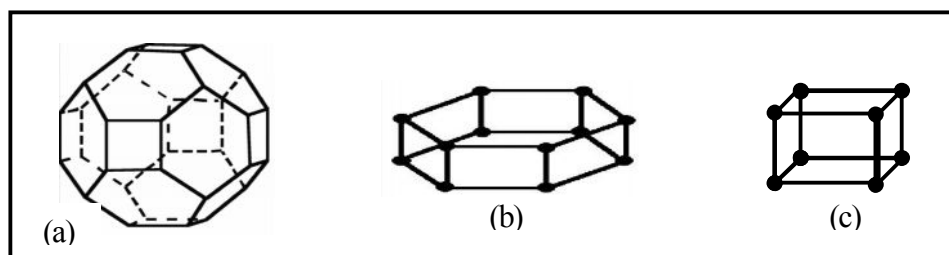
Unités de construction secondaires (SBU) Chaque arête correspond à une liaison T-O-T, D'autres symboles sont également utilisés : 4 ou S4R (single four ring, pour cycle à quatre atomes T), 4-4 ou D4R (double four ring pour double cycle à quatre atomes T), 6 ou S6R (single six ring pour cycle à six atomes T), 6-6 ou D6R (double six ring pour double cycle à six atomes T) [23].

**Figure I.04 : Enchaînement de tétraèdres et SBU constituant la charpente zéolithique [16]**

### I.3.4 Structure de quelques types des zéolithes

#### I.3.4.1 Structure de la faujasite

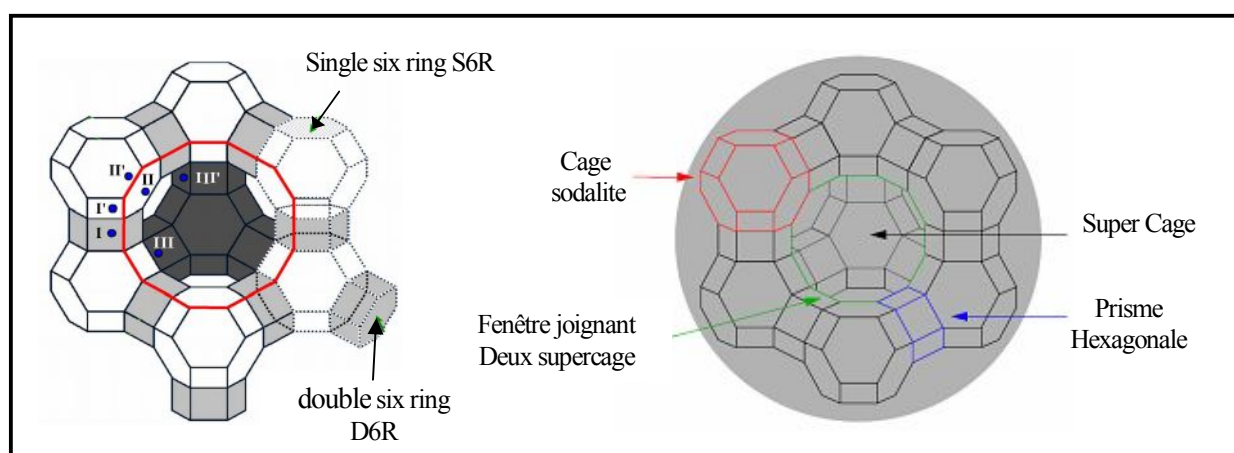
Les faujasites ont des structures zéolithiques dans lesquelles, le motif géométrique de base de la structure de type FAU est un polyèdre octaédrique tronqué formé de 24 tétraèdres  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ). Ce cube-octaèdre est appelé **cage sodalite** ( **cage  $\beta$**  ) puisque dérivant de la charpente de la zéolithe sodalite. Les cages sodalite, représentées sur la **Figure I.05**, sont interconnectées par l'intermédiaire de prismes hexagonaux (cavités de 2,2 Å de diamètre)



**Figure I.05 : Structure élémentaire des zéolithes de types A, X et Y [23].**

- a - cellule sodalitique
- b - canaux prismatique (zéolithes X et Y)
- c - canaux parallélépipédique (zéolithes A) - Unité D4R

L'arrangement tétraédrique des cube-octaèdres et des prismes hexagonaux délimite de grandes cavités polyédriques à 26 faces appelées **supercages** (cavités **alpha**), ayant un diamètre de 13 Å et assimilables à des sphères (**Figure I.06**) [25]. Elles sont reliées entre elles suivant une coordinence tétraédrique et communiquent par l'intermédiaire de fenêtres dodécagonales. Ces fenêtres à 12 côtés ont une ouverture moyenne de 7 Å.

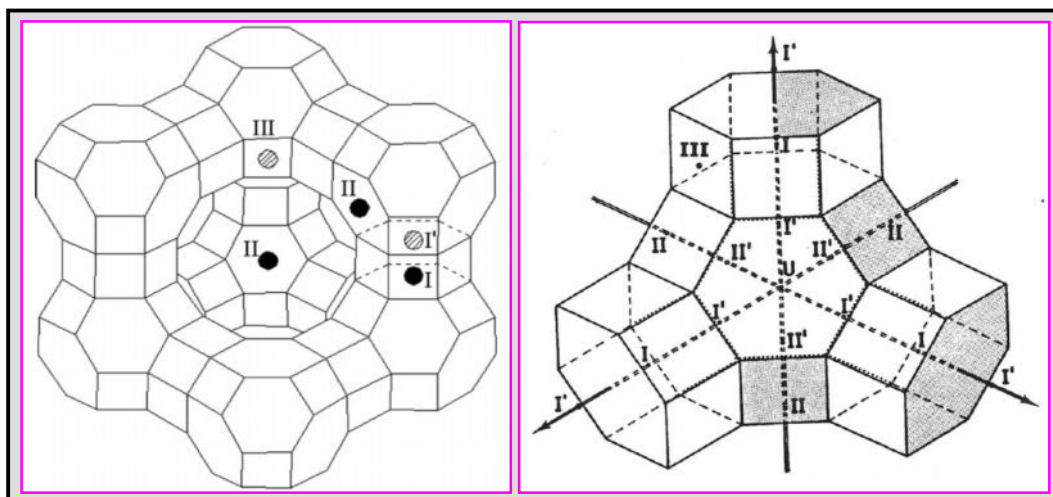


**Figure I.06:** Schéma représentant la structure FAU. Seuls les atomes tétraédriques (atomes T) sont représentés ; chaque milieu de segment correspond à un atome d'oxygène. L'une des sept sodalites du schéma est dessinée en rouge, la huitième sodalite de la maille, qui serait située en avant du schéma, n'est pas représentée. L'une des fenêtres dodécagonales, reliant deux supercages, est soulignée en vert. L'un des prismes hexagonaux, reliant deux sodalites, est souligné en bleu.

**Figure I.06 : Structure des zéolithes de type faujasitique**

La substitution d'un ion aluminium à un ion silicium conduit à un déficit en charge électrique qui est localement compensé par un cation (minéral ou organique) situé dans les interstices de la structure. Les cations compensateurs se placent en général dans les sites offrant une haute coordination avec les atomes d'oxygène de la charpente. Dans la zéolithe hydratée de type F AU, les cations sont situés de façon préférentielle dans les supercages. Après déshydratation, ils sont localisés dans des sites bien déterminés (**Figure I.07**), le long de l'axe ternaire [24] :

- **Site I** : au centre d'un prisme hexagonal au sein duquel le cation est en coordination octaédrique avec 3 atomes d'oxygène de chaque base hexagonale.
- **Site I'** : à l'intérieur de la cage sodalite et suivant l'axe de symétrie de la base hexagonale ; le cation est lié à 3 atomes d'oxygène.
- **Site II** : à l'intérieur de la supercage et suivant l'axe de révolution de la base hexagonale d'une cavité sodalite ; le cation dispose de 3 atomes d'oxygène comme plus proches voisins.
- **Site II'** : à l'intérieur de la cage sodalite, suivant l'axe de révolution de la base hexagonale de cette cavité.
- **Site III** : sur une face carrée de la supercage, occupée uniquement lorsque la teneur en Al est assez grande pour que tous les sites précédents soient occupés.



**Figure I.07 : Positions des sites cationiques, projection de la cage sodalite [24]**

#### I.3.4.2 Structure des zéolithes A

Les zéolithes de type A sont des structures plus simple que la structure faujasite, sont formées par l'empilement par le biais de faces carrées, de deux types de polyèdres, à savoir les prismes carrés et cuboéctaèdres **Figure I.08**. Ces polyèdres sont liés dans une structure cubique, comme le montre la figure suivante.

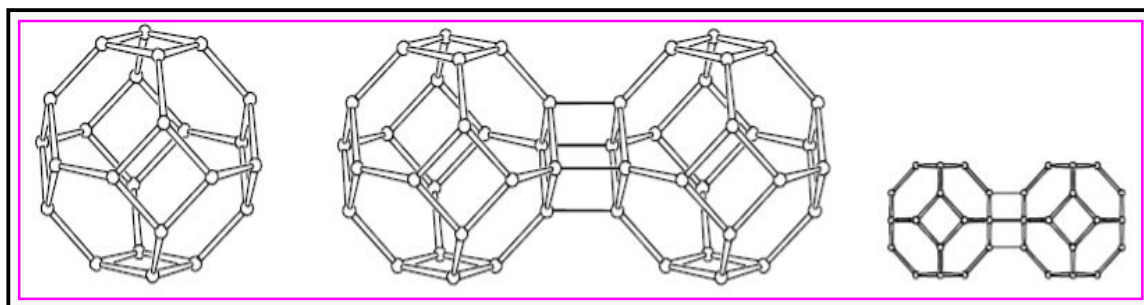


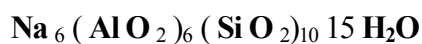
Figure I.08 : Association de deux cuboctaèdres (cage sodalite).

La formule structure de la zéolite A est la suivante :



### I.3.4.6 La zéolithe Na-P1

La gismondite est l'équivalent naturel de la zéolithe P synthétique. Cette structure contient des canaux à contours octogonaux et a pour formule de base :



Sa structure comporte des doubles chaînes crénelées dont les contours tétraonaux comportent 4 tétraèdres

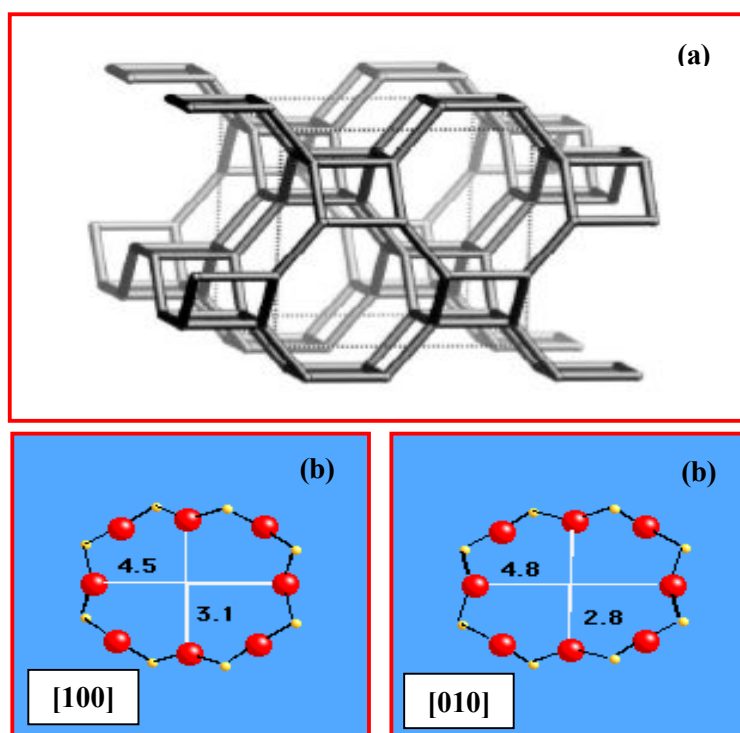


Figure I.09 : Structure de zéolithe Na-P1 (a) et projection selon le plan [100] et [010] (b) [26].

## I.4 SYNTHÈSE DE ZEOLITHES

Les zéolithes synthétiques sont principalement obtenues par le traitement hydrothermal d'un mélange réactionnel, à des pH basiques ou acides respectivement en présence de l'ion  $\text{OH}^-$  ou  $\text{F}^-$  comme minéralisateur à des températures comprises entre 60 et 200 °C. Ce mélange réactionnel appelé "Gel" contient : une source de silice, une source d'alumine (dans le cas des zéolithes aluminosiliciques), l'agent minéralisateur ( $\text{OH}^-$  ou  $\text{F}^-$ ) et des cations de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Dans la majorité des cas, la synthèse des zéolithes nécessite aussi la présence de structurants organiques (sels d'amines quaternaires, amines, alcools, etc...). Des synthèses en milieux non aqueux [27], ou l'utilisation d'un chauffage micro-ondes [28] ont également été reportées dans la littérature. Le mécanisme de formation de ces matériaux n'est cependant pas encore bien clarifié. Plusieurs hypothèses ont été formulées depuis ces 35 dernières années.

### I.4.1 Principes et mécanismes de synthèse

Les deux principaux mécanismes de synthèse qui ont retenu l'attention sont : la synthèse à partir d'espèces solubles et la transformation directe du gel en zéolithe proposés respectivement par Barrer [29] et Flanigen [30] et décrits par Guth et al. [31, 32] (**Figure I.10**).

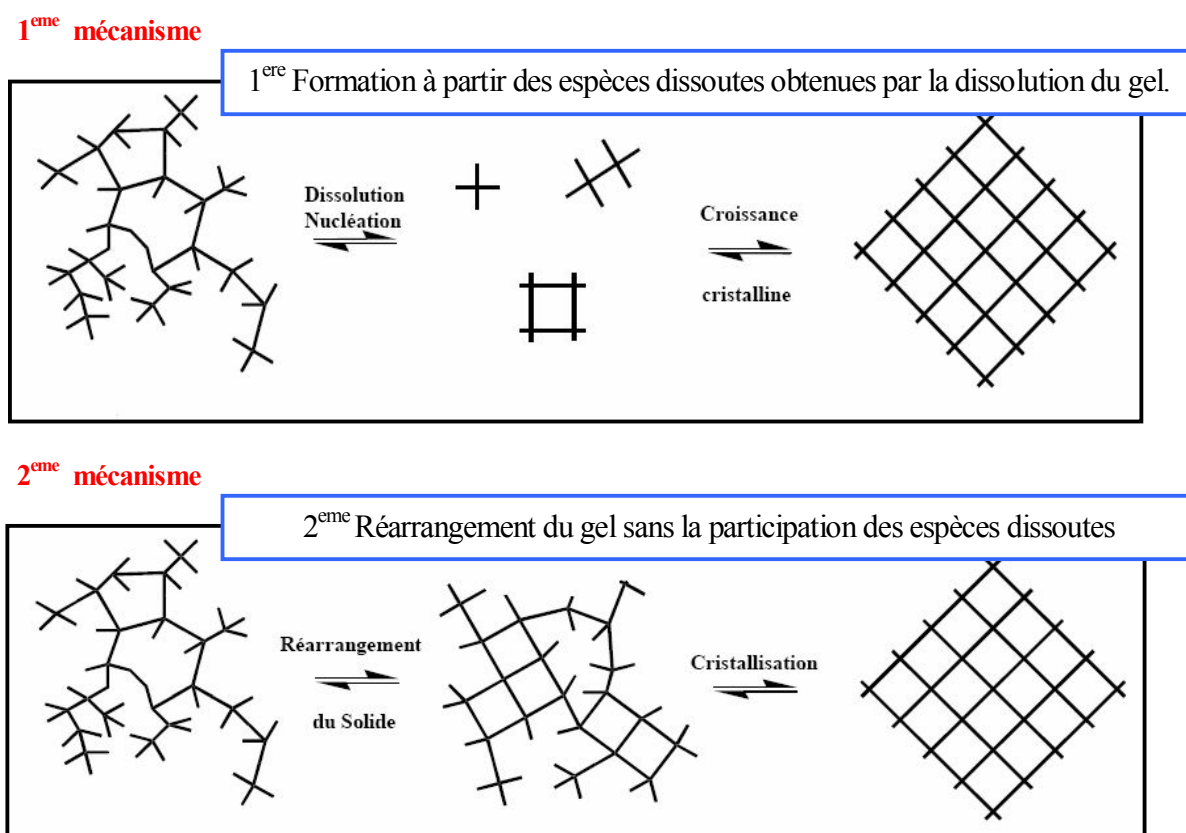


Figure I.10 : Mécanismes de formation des zéolithes. [38, 39].

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

**Le deuxième mécanisme** : présente la formation des zéolithes comme une réorganisation de la phase solide du gel. Dans ce mécanisme, la nucléation aurait lieu à l'intérieur du gel et les cristaux se formeraient par une transformation solide - solide. Même si la phase solide du gel semble jouer un rôle important dans la synthèse, la nucléation se faisant préférentiellement à l'interface gel-solution (sursaturation plus élevée [33]), la communauté s'accorde pour retenir le mécanisme proposé par Barrer [29].

#### I.4.2 Facteurs influents sur la synthèse des zéolithes

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

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

##### I.4.2.1 La nature des réactifs et la composition du mélange

Le type de sources de silice et d'aluminium est très important dans la synthèse des zéolithes. Ainsi une source de silice très polymérisée va mettre plus de temps pour se "solubiliser", mais les cristaux de zéolithe seront généralement plus grands que ceux obtenus avec une source de silice plus réactive ; cette dernière conduisant à la formation des nombreux nucléi et donc à des cristaux plus petits [34, 35].

Le rapport Si/Al du mélange réactionnel utilisé pour la synthèse des zéolithes va, quant à lui, conditionner le rapport Si/Al et le type de zéolithe obtenue. Pour l'instant, seule la sodalite peut être obtenue pour des rapports Si/Al allant de 1 jusqu'à l'infini [36]. On peut noter également que de nombreuses zéolithes ne cristallisent que dans un domaine de rapports Si/Al étroit (voir **Tableau I.02**).

**Tableau I.02 : Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes.**

<b>ZEOLITHES ( Type Structural )</b>	<b>Si/Al</b>	<b>Ref</b>
zéolithe A	1 - 3	[37] [36]
zéolithes X & Y	1 - 5	[38]
zéolithes ZSM-5 silicalite-1	5-∞	[39] [40]
zéolithe Bêta	10-∞	[36] [41]
zéolithe Mordenite	3-15	[42]

### I.4.2.2 L'influence du pH

Le minéralisateur est une espèce chimique qui rend possible la formation d'une phase solide organisée (zéolithe) à partir d'une phase solide non organisée (**Gel**) par un processus de dissolution - précipitation (cristallisation). Un des rôles du minéralisateur est d'augmenter la concentration des espèces solubles (exemple : espèces silicates) et donc la sursaturation de la solution.

Dans la synthèse des zéolithes, les minéralisateurs sont les anions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{F}^-$ . Jusqu'en 1978, le seul minéralisateur utilisé était l'anion  $\text{OH}^-$ . Les pH de synthèse étaient alors relativement élevés (entre 11 et 14). Les ions  $\text{OH}^-$  jouent un rôle de mobilisateur, c'est-à-dire qu'ils favorisent la dissolution du gel amorphe d'aluminosilicate en espèces actives qui donnent naissance aux cristaux de zéolithes. Dans ce cas l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  est l'agent mobilisateur le plus utilisé, car il fournit en même temps le sodium nécessaire aux charpentes zéolithique de forme sodique (Na-Zeolithe).

A partir de 1978, les anions fluorure ont été utilisés par Flanigen et Patton pour synthétiser la zéolithe Silicalite-1 (MFI) [43]. D'une manière générale, la solubilisation de la phase solide du gel passe par la formation des complexes fluorés et hydrofluorés des éléments **T** ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}$  ou  $\text{Ge}$ ), la condensation entre les groupements hydroxyle de ces espèces conduisant ensuite à l'édification de la charpente minérale. Le pH du milieu réactionnel est dans ce cas compris entre 5 et 9. Dans ces conditions, la concentration des éléments **T** en solution est plus faible et les durées de cristallisation sont plus longues.

Les cristaux obtenus sont généralement de plus grandes tailles et présentent moins de défauts. L'utilisation de milieux réactionnels fluorés favorise aussi la formation des charpentes zéolithiques riches en silice. Un autre avantage de la méthode fluorure est d'autoriser, en raison du bas pH de synthèse,

l'introduction dans le milieu de synthèse de structurants organiques peu, voire pas stables en milieu basique.

#### **1.4.2.3 La nature et le rôle des agents structurants**

Quelquefois, il est souvent indispensable de faire recours à l'utilisation d'un agent structurant pour accéder à une forme cristalline difficile à obtenir. Les agents structurant sont dans la plupart des cas des substances organiques de types alcools, cétones, halogénoalcanes, amines, sels d'ammonium quaternaires ou autres.

Des molécules d'amines primaires secondaires et tertiaires sont utilisées dans la synthèse d'un grand nombre de zéolithes. Des composés tels le bromure ou l'hydroxyde de tétrapropylammonium, le bromo-1 propane, le butane, et d'autres sont utilisés pour la synthèse de zéolithe de type ZSM, chabasite et faujasite. Ce sont des molécules assez volumineuses et de géométrie très spécifique.

Les différentes actions que remplissent ces espèces organiques peuvent être résumées comme suit : action de compensation de la charge négative de la charpente minérale (cas des aluminosilicates par exemple) ;

- action de remplissage de la microporosité ;
- action chimique par la modification des propriétés du gel et/ou de la solution (caractère hydrophile ou hydrophobe des espèces organiques) ;
- action thermodynamique, notamment par la stabilisation d'unités de construction de l'édifice minéral.

#### **1.4.2.4 Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolithes**

L'augmentation de la vitesse de cristallisation avec l'ajout de germes a été étudiée par Kerr [44]. Il a observé que la période d'induction peut être éliminée dans le cas de la synthèse de la zéolithe A (LTA) par l'ajout de germes de cette même zéolithe. L'effet est encore amplifié en ajoutant une quantité importante de germes dans le mélange réactionnel avant la formation du gel (pour une meilleure homogénéité du système). Les germes se comportent alors comme des centres de nucléation privilégiés [45, 46, 47]. L'ajout de germes peut également contrôler le type de zéolithe obtenue. Mirskii et Pirozhkov [48] ont observé que l'ajout de germes d'Hydroxysodalite (SOD) dans un gel qui en absence de germes conduit à la zéolithe A (LTA) permet la cristallisation d'Hydroxysodalite.

#### **1.4.2.5 Le mûrissement**

Le mûrissement joue un rôle très important dans la synthèse de zéolithes en diminuant principalement la période d'induction et en favorisant la formation des premiers nucléi.

#### **I.4.2.6 Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes**

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

La vitesse avec laquelle le mélange réactionnel arrive à la température de réaction est aussi un facteur important. Le mode de chauffage le plus rapide est actuellement le chauffage par micro-ondes. L'atteinte rapide de la température de synthèse se traduit par une augmentation de la vitesse de dissolution du gel, une diminution de l'apparition des phases zéolithiques intermédiaires et une possible augmentation du rapport Si/Al dans le produit final [48].

#### **I.4.2.7 Effet de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes**

L'agitation permet une homogénéisation du mélange réactionnel et conduit à des cristaux présentant une distribution de taille très étroite. Elle peut avoir également une forte influence sur le type de zéolithe synthétisée.

#### **I.4.2.8 La durée de synthèse**

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

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

### **I.4.3 Procédure générale de synthèse**

Le schéma de principe général de préparation d'une zéolithe quelconque est présenté dans la **Figure I.11**

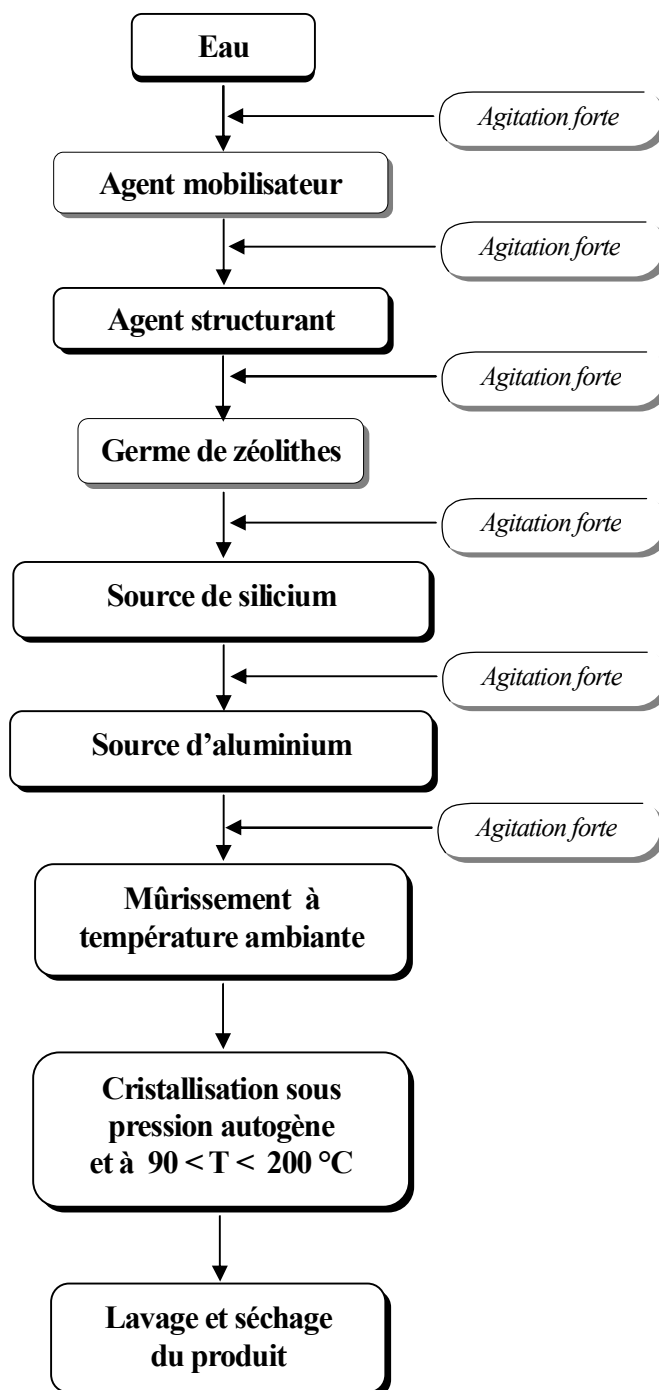


Figure I.11: Schéma de principe pour la synthèse des zéolithes

## **I.5 MODIFICATION DES ZEOLITHES**

Les zéolithes d'origine naturel ou synthétique se trouvent initialement sous forme alcaline. L'utilisation de ces solides en catalyse acide ou bifonctionnelle, nécessite d'obtenir des zéolithes sous forme acide (forme protonique), avec des niveaux d'acidité (rapports Si/Al) variables. La modification des zéolithes est effectuée en plusieurs étapes, décrites ci-après.

### **I.5.1 L'échange d'ions**

L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes. Le nombre, la taille et la position des ions interchangeables présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la forme des pores et modifient les propriétés d'adsorption et catalytiques de ces matériaux.

Dans les zéolithes, les cations structuraux peuvent être substitués par d'autres cations de valence différentes [49,50].

L'échange de cations dépend de plusieurs facteurs, à savoir [51,52]

- La nature du cation échangé, son diamètre et sa valence
- La nature de la zéolithe
- La nature du milieu d'échange cationique
- La concentration de la solution d'échange cationique
- La température de l'échange cationique
- Le temps de contact
- La turbulence du milieu d'échange cationique
- Les traitements thermiques préalables éventuels de la zéolithe

Par ailleurs, plusieurs types d'échanges cationiques peuvent être appliqués aux zéolithes; on peut réaliser des échanges d'ions par ions ammonium  $\text{NH}_4^+$ , hydrogène  $\text{H}^+$  ou par des cations multivalents.

### **I.5.2 Échange par des ions ammonium**

Le principe consiste à substituer les ions d'origine de la zéolithe, qui sont généralement des éléments alcalins, par des ions ammonium provenant d'une solution basique d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou d'une solution d'un sel d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,...etc. ).Ce phénomène est schématisé comme suit :

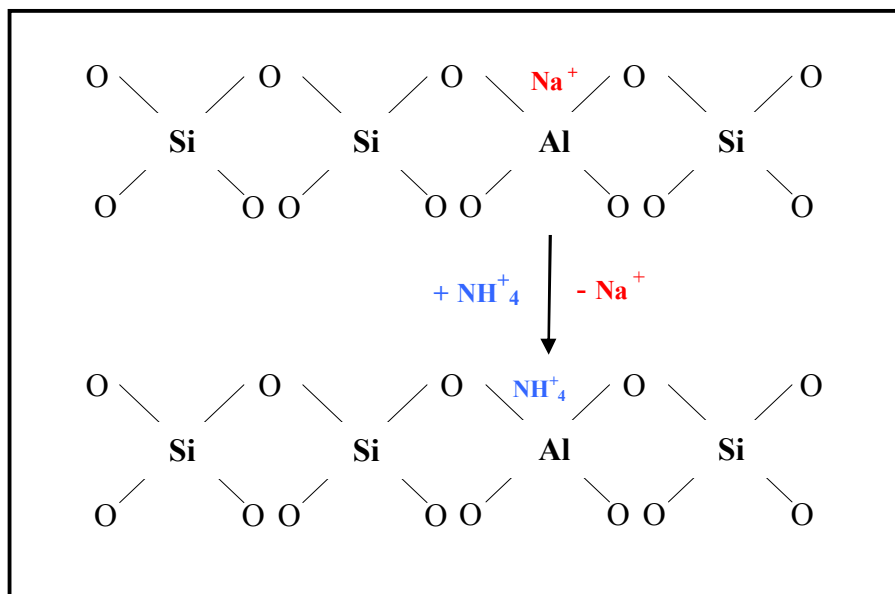
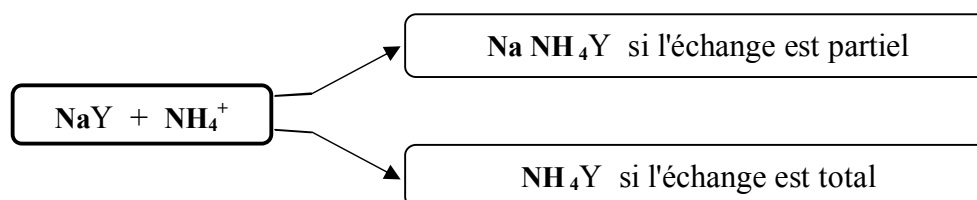


Figure I.12 : Échange par des ions ammonium

Le taux d'échange est proportionnel à la quantité d'ions d'ammonium utilisée. Cependant, pour obtenir des taux d'échange d'ions assez élevés, à des températures suffisantes (environ 80-90 °C), un excès d'ions à introduire dans la zéolithe et une agitation vigoureuse sont nécessaires. Dans le cas de la zéolithe Y [53], à titre d'exemple, l'échange d'ions s'effectue de la manière suivante :



#### 1.5.4 Échange par des ions multivalents

L'échange d'ions quelle que soit sa nature, s'effectue en batch ou en continu avec des solutions aqueuses contenant un excès de cations à fixer afin de déplacer l'équilibre vers un taux de fixation maximal. La nature du cation à fixer joue un rôle primordial dans la cinétique et influe également sur la valeur du taux d'échange. A titre d'exemple, le taux d'échange d'ions varie selon la nature du cation à fixer, comme suit  $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Mg} > \text{Be}$  [54,55].

Le mécanisme d'échange, par exemple pour le cation calcium, peut être schématisé par les réactions suivantes :

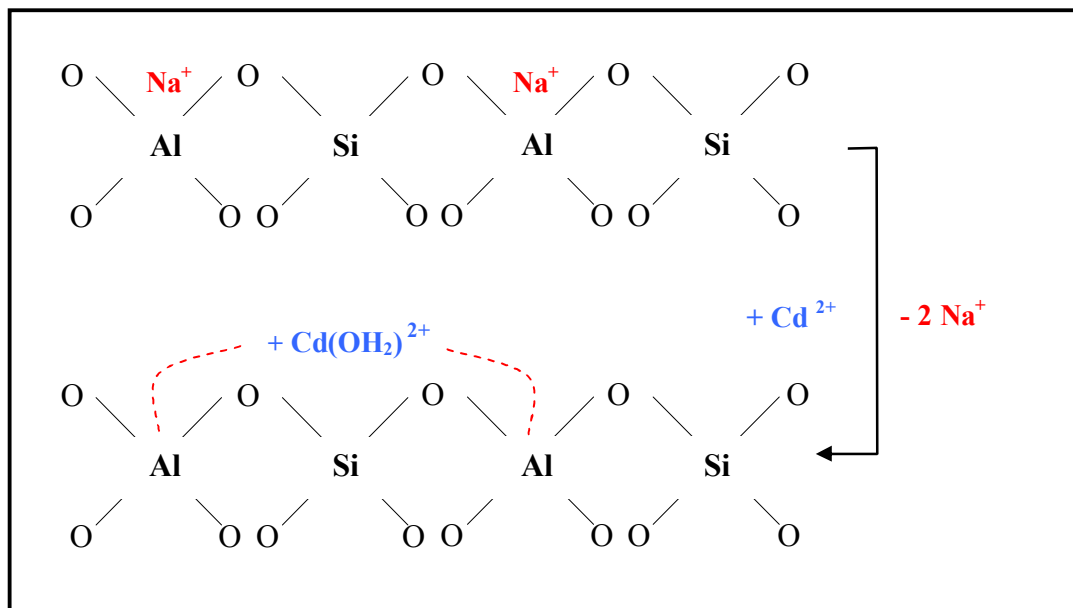


Figure I.13: Le mécanisme d'échange par des cations cadmium

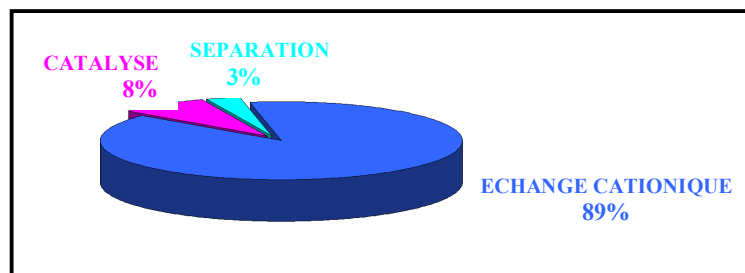
La substitution deux ions sodium par un cation bivalent dans la structure zéolitique a pour effet de créer des champs électrostatiques dus à la délocalisation du cation bivalent' introduit. En effet, ce dernier ne peut compenser qu'à distance les charges excédentaires de deux composés d'aluminium. Ces champs électrostatiques sont l'une des causes de l'activité catalytique.

## I.6 PRINCIPALES APPLICATIONS DES ZEOLITHES

Les propriétés physico-chimiques des zéolithes dépendent du type structural et de leur composition chimique et permettent leur utilisation dans divers secteurs industriels [56, 57, 58]. En général, les solides utilisés industriellement sont des produits synthétiques car ils ne contiennent pas les impuretés que l'on retrouve dans les zéolithes naturelles. Les zéolithes ont des applications dans les domaines suivants : échange ionique, adsorption, séparation et catalyse.. Par exemple, suite au désastre de Tchernobyl en 1986, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs ( $^{137}\text{Cs}$ ) [59].

### I.6.1 L'échange ionique

La principale application industrielle des zéolithes est l'échange ionique. Les tonnages utilisés sont nettement supérieurs à ceux des applications en adsorption et catalyse [60]. La Figure I.14 présente les domaines d'application des zéolithes.



**Figure I.14: Domaines d'application des zéolithes [60].**

Il en résulte que les zéolithes trouvent beaucoup d'applications dans la protection de l'environnement. Elles interviennent principalement comme adoucisseurs d'eau, en échangeant les ions calcium et magnésium de l'eau contre les ions sodium de la zéolithe. On les retrouve aussi dans les systèmes de rétention des radio-isotopes des effluents nucléaires (décontamination par fixation de  $Cs^+$  et  $Sr^{2+}$ ), dans les procédés d'élimination des ions ammonium des eaux usées (dans les stations d'épuration). Par ailleurs, elles sont utilisées dans les engrais agricoles pour favoriser la libération lente et contrôlée des cations fertilisants. Le **Tableau I.03** présente les principales applications des zéolithes échangeuses d'ions.

Grâce à cette propriété, les zéolithes sont utilisées dans la séparation des mélanges gazeux ou liquides (tamis moléculaires). Par exemple, en échangeant les ions  $Na^+$  de la zéolithe Na-A (diamètre des pores  $\sim 4\text{\AA}$ ) avec des ions  $K^+$  on obtient une zéolithe K-A avec un diamètre de pores d'environ  $3\text{\AA}$ . Si à la place du sodium on introduit le calcium, le diamètre des pores devient alors proche de  $5\text{\AA}$  [61].

L'échange ionique est aussi utilisé pour préparer les catalyseurs zéolithiques acides par échange des ions des métaux alcalins ou alcalino-terreux présents dans la structure de la zéolithe avec des ions ammonium, suivi d'une calcination.

**Tableau I.03 : Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique**

Applications	Zéolithes - type structural	Rôles	Réf.
détergence	zéolithe P ( GIS ) zéolithe A ( LTA )	adoucissement de l'eau	[68]
traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordenite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	rétention : $^{137}Cs^+$ , $^{90}Sr^{2+}$	[63]
traitement des eaux usées	Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA) Clinoptilolite (HEU)	rétention : $NH^+$ , $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$	[63]
agriculture	Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA) Clinoptilolite (HEU)	régulateurs de pH	[63]

La capacité d'échange d'ions des zéolithes est due à la présence dans la charpente minérantes ou trivalentes qui substituent partiellement les atomes de silicium. L'aluminium est l'hétéro-élément le plus utilisé. Sa présence induit une charge négative au sein de la charpente minérale ; cette dernière est neutralisée par des cations de compensation (cations alcalins, alcalino-terreux, cations ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), cations ammonium quaternaires ( $\text{R}_4\text{N}^+$ )) occlus dans les canaux et les cavités de la structure zéolithique. Les cations ammonium ou ammonium quaternaires peuvent être facilement éliminés par calcination de l'échantillon et conduisent à la zéolithe protonée. Dans le cas des synthèses industrielles, les cations  $\text{Na}^+$  sont généralement les cations de compensation. Le nombre d'ions échangeables détermine la capacité d'échange; plus la zéolithe est riche en aluminium, plus la capacité d'échange en cations est grande.

L'échange ionique dépend fortement des conditions utilisées et principalement de la température. Ainsi pour la zéolithe X (FAU), les cations  $\text{Na}^+$  peuvent être totalement échangés par les ions  $\text{Ca}^{2+}$  à température ambiante. Pour échanger totalement les ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{Ba}^{2+}$ , la température doit être supérieure à  $50^\circ\text{C}$ . On peut expliquer ce phénomène par la différence des rayons ioniques des cations  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . L'accessibilité des ions  $\text{Ba}^{2+}$  aux cages  $\beta$  (cages sodalite) par les ouvertures à 6 tétraèdres (S6R) de la structure faujasite est en effet limitée.

L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes. Le nombre, la taille et la position des ions interchangeables présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la forme des pores et modifient les propriétés d'adsorption et catalytiques de ces matériaux.

### 1.6.2 L'adsorption

Les zéolithes font partie de la classe des adsorbants microporeux, elles présentent des caractéristiques qui leur sont propres telles que : des fenêtres d'accès à la microporosité de dimension constante et uniforme

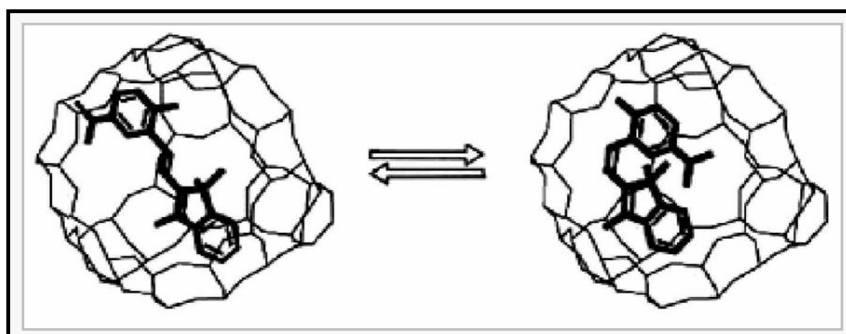
La présence de pores de taille fixe détermine la sélectivité à l'entrée des pores et aussi au niveau des cages internes lorsqu'elles sont présentes. Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans la séchage la déshydratation et la purification de gaz et de liquides (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages, élimination de  $\text{H}_2\text{S}$  des fumées d'usines, élimination des produits sulfurés présents dans certaines fractions pétrolières). Les zéolithes les plus utilisées sont : Na-X (FAU), Na-A (LTA), Ca-A (LTA) [64].

### I.6.5 Les nouvelles applications

Récemment, de nouvelles applications sont apparues dans le domaine des photocommutateurs, des capteurs (détection de gaz), des semi-conducteurs, de la biochimie mais aussi pour le doublage de fréquence SHG (Second Harmonic Generation) [61, 65].

Des colorants organiques peuvent être incorporés dans la charpente zéolithique par synthèse in-situ ou par adsorption. Ainsi le 6-nitro-1',3',3'-triméthylindolino-spiro [2H-1] benzopyrane (NBIPS) a été synthétisé in-situ dans la faujasite Y (FAU) pour l'utilisation comme photo-commutateur [66]. L'étude de ce système a montré une grande stabilité de l'état excité de la molécule en raison des contraintes spatiales subies par celle-ci à l'intérieur de la cage zéolithique (voir **Figure I.15**).

Une autre application du confinement de molécules organiques dans les matériaux microporeux est le doublage de fréquence (SHG). Pour les systèmes para-nitroaniline (pNA)- $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (AFI) et diméthylaminobenzonitrile (DMABN)- $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , l'apparition d'un signal SHG est due à l'alignement des molécules de PNA et de DMABN dans les pores de l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (AFI) selon une direction privilégiée (l'axe des pores) [67].



**Figure I.15 : Représentation des deux états (relaxé et excité) de l'NBIPS dans la cage de la zéolithe Y (FAU) [66].**

Une autre application du confinement de molécules organiques dans les matériaux microporeux est le doublage de fréquence (SHG). Pour les systèmes para-nitroaniline (pNA)- $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (AFI) et diméthylaminobenzonitrile (DMABN)- $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , l'apparition d'un signal SHG est due à l'alignement des molécules de pNA et de DMABN dans les pores de l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (AFI) selon une direction privilégiée (l'axe des pores) [67].

L'adsorption de gaz modifie le constant diélectrique des zéolithes. Ces matériaux peuvent donc avantageusement être utilisés comme capteurs pour déterminer, avec une grande précision, la concentration d'un gaz donné [68].

D'autres auteurs [69, 70] ont reporté que les zéolithes pouvaient également être utilisées comme stabilisants de semi-conducteurs hautement dispersés (CdS, PbS) et ce pour des applications comme la photolyse de l'eau.

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

- des supports pour enzymes (les zéolithes 4A (LTA) et X (FAU) pour le glucose oxydase) [71],
- des compléments nutritionnels dans l'alimentation animale Clinoptilolite (HEU).

# Chapitre

# 2

Notios et généralites

**sur les metaux lourds**

## II. NOTIONS ET GENERALITE SUR LES METAUX LOURDS

### II.1 INTRODUCTION

Il est aujourd'hui clair que la pollution par les métaux lourds, dans les pays développés et en voie de développement, est un problème majeur pour le XXI<sup>ème</sup> siècle. Ces métaux, utilisés encore dans de nombreuses applications, ont des impacts souvent très néfastes sur l'environnement et la santé des populations.

Les métaux lourds sont des métaux ayant une densité supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>. Ils peuvent se trouver dans l'air, dans l'eau et dans le sol. Les métaux lourds sont, selon la classification de "Mendeleïev" groupe de transition allant du chrome au zinc comprenant outre ces deux éléments le Manganèse, le Fer, le cobalt le cuivre et le nickel.

**Tableau II.01 : Classification de quelques métaux lourds selon leur densité**

Métal	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
Pt	21.4
Hg	13.59
Pb	11.34
Mo	10.2
Cu	8.92
Zn	7.13
Ni	8.90
Co	8.90
<b>Cd</b>	<b>8.65</b>
Fe	7.86
Cr	7.20
Mn	7.20

### II.2 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

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

Les caractéristiques essentielles du cadmium sont données par le **Tableau II.02**.

**Tableau II.02 : Propriétés essentielles du cadmium métallique**

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	8,7 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de Fusion	321 °C
Température d'ébullition	767 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Configuration électronique	[Kr ] 4d10 5s2
Energie de première ionisation	866 kJ.mol <sup>-1</sup>
Symbole chimique	Cd

## II.3 SOURCES DE PRODUCTION

### II.3.1 Les sources naturelles

Le cadmium est un élément naturel présent dans la croûte terrestre à concentration moyenne de 0.2 partie par million. Il se trouve associé généralement avec le Zn dans les minerais des carbonates et des sulfures. Il peut se constituer suite à une altération et une érosion des roches cadmifères et constituer également un produit de raffinage des autres métaux : Cu, Pb, Zn .

### II.3.2 Les sources anthropiques

Le cadmium est très utilisé en électronique : sa forte résistance contre la corrosion et son apparence brillante lui confèrent une large utilisation dans l'industrie des automobiles, des avions, des navires, dans le domaine des constructions et des moyens de communications...etc. Les sulfures de Cd sont utilisés comme colorants dans les diverses industries : plastiques, céramique, peintures et textiles. Le Cd est aussi un produit de base dans l'industrie des batteries grâce à sa parfaite réversibilité lors des réactions électrochimiques sur un large intervalle de température, sa faible vitesse d'auto-décharge et sa récupération facile à partir des batteries usées.

## II.4 METAUX LOURDS ET DECHETS MENAGERS

Parmi l'ensemble des métaux présents dans les déchets ménagers et pouvant engendrer des effets toxiques pour l'homme, une attention particulière doit être portée au mercure, au cadmium et au plomb. Ces trois éléments figurent en effet parmi les plus toxiques dans les gammes de concentration rencontrées dans

les ordures ménagères et dans les rejets et produits issus de leurs filières de traitement.

Le cadmium entre dans la composition de quelques produits de consommation ménagère et de ce fait rejoint le contenu des ordures ménagères. Les articles et matériaux consommés par les ménages et contenant du cadmium sont essentiellement :

- Des accumulateurs rechargeables dont le principe de fonctionnement est fondé sur les potentiels du nickel et du cadmium. Le cadmium se trouve alors sous sa forme métallique et constitue 12 à 18 % de la masse du produit. Les accumulateurs au nickel -cadmium sont adaptés à toutes les applications portables : micro-informatique, électroménager, vidéo, jouets, éclairage, outillage.
- Des plastiques dans lesquels le cadmium est incorporé sous forme de sel organique comme stabilisant. Actuellement, l'usage du cadmium comme stabilisant pour quelques produits finis fabriqués à partir de polymères est interdit. La teneur maximale tolérée est de 100 mg de cadmium par kg. Cette directive ne concerne pas les produits utilisés pour des raisons de sécurité (par exemple les produits de bâtiments pour usage extérieur).
- Divers produits en matières plastiques, verre, céramiques et des peintures spéciales de qualité supérieure dans lesquels le cadmium est présent sous forme de sulfures et de sélénures comme pigment jaune (CdS, ZnS) à rouge orangé (CdS, CdSe). Actuellement, une directive 91/338 du 18 juin 1991 vise à interdire l'usage du cadmium comme colorant pour le PVC et autres produits, pour le PET, le PS choc, le PP et autres plastiques, exception faite pour les produits finis utilisant des colorants pour des raisons de sécurité.
- Divers articles métalliques dans lesquels le cadmium intervient sous forme d'oxyde de cadmium (CdO) comme revêtement de surface, ou sous forme d'alliage (plomb, étain, zinc ou antimoine) comme métal d'apport dans les soudures ou brasages ou encore d'alliage au cuivre pour améliorer les performances mécaniques des fils et câbles pour contact.

## II.5 EFFETS TOXIQUES DES METAUX LOURDS

D'une manière générale, la toxicité des éléments métalliques vis à vis du monde environnant dépend de plusieurs facteurs sont principalement la forme sous laquelle se trouve l'élément et les espèces cibles. Entrent en jeu également les caractéristiques physiques et chimiques du milieu, dureté de l'eau, pH et concentration en oxygène dissout et CO<sub>2</sub> effets synergique et antagonistes en raison de la présence des composés minéraux ou organiques.

### II.5.1 Toxicité aiguë due au Cd

Une exposition de courte durée à de fortes concentrations de poussières ou de fumées, de composés de

---

cadmium est responsable de troubles gastro-intestinaux (nausées, vomissements, diarrhée. Ces troubles

peuvent, dans les cas sévères, se compliquer d'une déshydratation grave de l'organisme. De même qu'elle peut provoquer des troubles pulmonaires graves.

### **II.5.2 Toxicité chronique due au Cd**

Des expositions prolongées et à de faibles doses survenant suite à une ingestion du cadmium dans l'alimentation, le tabagisme ou l'exposition professionnelle engendrent l'accumulation du cadmium dans les reins et l'augmentation du risque de cancérogénicité des sels de cadmium.

Chapitre

3

le phénomène

**d'adsorption**

### III. LE PHENOMENE D'ADSORPTION

Ce paragraphe présente les aspects théoriques de ce procédé et se concentre sur les aspects particuliers de l'adsorption en phase aqueuse. Tout d'abord, dans une approche qualitative, le phénomène d'adsorption et les adsorbants sont définis de manière générale.

#### III.1 DEFINITION GENERALE DE L'ADSORPTION

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs [73]. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant

#### III.2 DIFFÉRENTS TYPES D'ADSORPTION

Selon la valeur et la nature de l'énergie de liaison adsorbant/adsorbât on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont rassemblés dans le **Tableau III.01** [72].

##### III.2.1 Adsorption physique.

L'adsorption physique (Appelée également **PHYSISORPTION**) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup> [74,75] ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

##### III.2.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique (Appelée également **CHIMISORPTION**) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol<sup>-1</sup> [76]. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

Dans le **Tableau III.01** (suivant), nous avons regroupé les principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.

**Tableau III.01 : Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption [72]**

Propriété	Adsorption chimique	Adsorption physique
Liaison	Liaisons fortes, Chimique ionique, covalente	Liaisons faibles, Physique Van Der Waals
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50 kJ/mol	De 100 à 1000 kJ.mol <sup>-1</sup>
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Désorption	Difficile	Facile
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Température du processus	Plus élevée	Relativement basse
Formation de couche	Monocouche	Monocouche ou multicouche possible
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température
Energie d'activation	Activation nécessaire	Adsorption rapide sans activation

### III.3 LES PRINCIPAUX ADSORBANTS

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le **Tableau III. 02**.

**Tableau III. 02 : Caractéristique des principaux adsorbants industriels [72].**

Adsorbant	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tailles des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2 000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	Jusqu'à 900	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0 0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

### III.4 APPLICATIONS

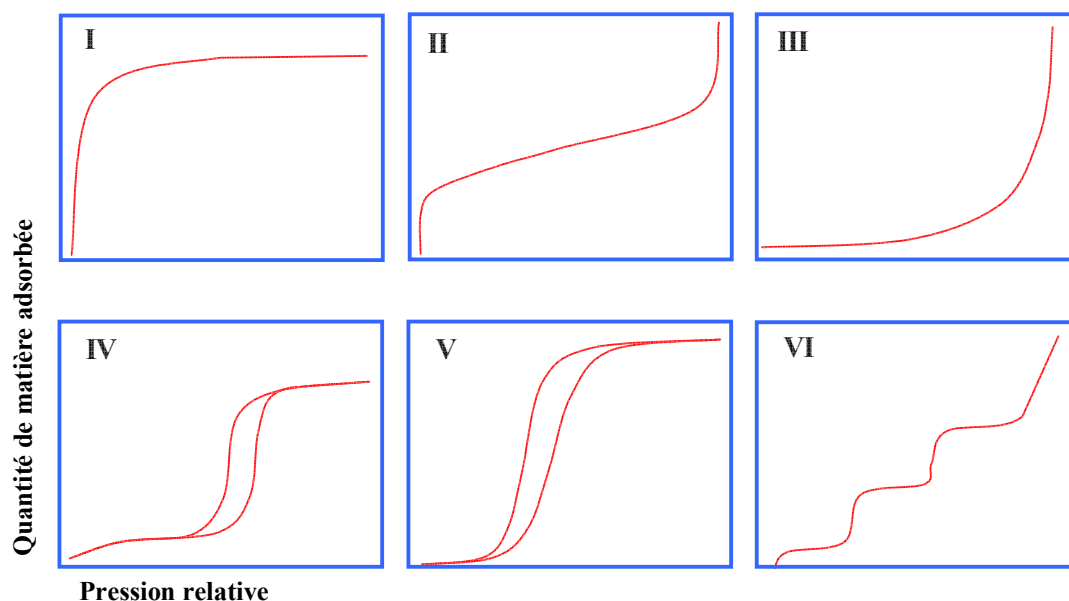
L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant.

### III.5 ISOTHERMES D'EQUILIBRE D'ADSORPTION

Lorsque un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non..., et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter.

#### III.5.1 Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption

La **Figure III.01** montre les six types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).



**Figure III.01 : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption Classification IUPAC des isothermes d'adsorption. [76, 77]**

### III.5.1.1 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I

- **Une isotherme de type I :** réversibles, est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux (diamètre des pores inférieur à 2 nm) est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. La partie concave par rapport à l'axe des pressions relatives traduit des interactions adsorbat/adsorbant fortes. A titre de remarque, la quantité maximale adsorbée est limitée par le volume microporeux car aucune adsorption supplémentaire n'est observée après le palier. (Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche). Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes (c'est le cas qui nous intéresse). Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus tard et dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

### III.5.1.2 Isothermes d'équilibre d'adsorption de types II & III

- **Les isothermes de types II et III :** réversibles, sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important (diamètre des pores supérieur à 50 nm). L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis multicouche jusqu'à condensation capillaire (illimitée à saturation) ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

### III.5.1.3 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV & V

- **Les isothermes de type IV ET V :** sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm). Les isothermes de type IV : La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

A saturation, le processus d'adsorption est limité. Elles présentent une boucle d'hystérèse, associée à la condensation capillaire de l'adsorbat dans les mésopores. Les isothermes de type IV et V, comparables aux isothermes de type II et III, présentent les mêmes parties initiales et sont caractérisées par des interactions adsorbant/adsorbat respectivement fortes et faibles.

#### III.5.1.4 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type VI

- **Les isothermes de type VI :** sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant. La hauteur des paliers représente la capacité de chacune des couches adsorbées. Ces isothermes ont été observées pour la première fois par Hasley et al. [78].

Le phénomène d'adsorption en milieu aqueux peut être étudié en différents régimes, les plus importants sont :

- **Régime Statique ( *Bath equilibration* ) :** L'adsorption statique est effectuée dans une enceinte close dans laquelle est introduit le mélange liquide ou gazeux avec l'adsorbant.
- **Régime Dynamique ( *Flow equilibration* ) :** Dans ce type d'adsorption, l'adsorbât percole en continu à travers un lit de l'adsorbant, contenu dans un filtre industriel soit dans des mini-colonnes de laboratoire.

En conditions dynamiques, l'efficacité d'un adsorbant vis à vis d'un adsorbât dépend de tous les paramètres vus au cours de l'adsorption statique mais aussi d'autres facteurs tels que la vitesse de percolation et la cinétique de diffusion et d'adsorption – désorption, on est aussi amené dans ce type d'adsorption à établir obligatoirement une courbe de saturation pour pouvoir dimensionner l'adsorbeur et ceci en faisant des prélèvements d'échantillons à différents niveaux tout le long de la colonne.

### III.6 PARAMETRES INFLUENÇANT L'ADSORPTION

#### III.6.1 Nature de l'adsorbât

La nature chimique de l'adsorbât (polarité, polarisabilité, liaison  $\pi$ ...) influe sur la quantité adsorbée, plus la molécule est polaire plus elle est fortement adsorbée sur une surface polaire. Les propriétés physiques de l'adsorbât telles que le point d'ébullition et la taille des molécules peuvent aussi influencer la sélectivité des molécules adsorbées. [74].

#### III.6.2 Nature du solvant

Les interactions entre adsorbât-solvant-solide peuvent être mises en évidence par la comparaison entre différents systèmes : solvant-adsorbât, adsorbât-solide et solvant-solide. D'une manière générale, plus les interactions solvant-solide sont faibles plus il y a possibilité d'une forte adsorption entre le soluté et la surface

### III.6.3 Nature de l'adsorbant

L'adsorption dépend étroitement des propriétés de l'adsorbant comme [74].

- les propriétés géométriques : surface spécifique, nature et volume des pores, porosité, distribution de la porosité. . . . ,
- les propriétés chimiques superficielles : nature et distribution des sites actifs,
- le caractère acido-basique de la surface,
- la granulométrie de l'adsorbant.

### III.6.4 La Concentration

L'adsorption dépend fortement de la concentration. En effet, elle est plus intense pour une concentration élevée quand l'équilibre d'adsorption s'établit entre les deux phases solide – liquide. L'adsorption dépend aussi de la masse moléculaire de la macromolécule. En général, plus la masse de la molécule est grande plus la quantité adsorbée est importante [74].

### III.6.5 Les Facteurs physiques

La température, la pression ainsi que le pH du milieu jouent un rôle très important dans le phénomène d'adsorption [27].

## III.7 MODELISATION DES ISOTHERMES D'EQUILIBRE D'ADSORPTION

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

### III.7.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule

- l'adsorption se fait en monocouche
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est exprimée par :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_0 b C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

La formule linéaire de l'équation de Langmuir est :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

**Avec :**

- $q_e$  : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre en ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $Q_0$  : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- $b$  : constante relative à l'énergie d'adsorption. Elle est définie comme suit :

$$b = b_0 \exp \frac{-\Delta H_a}{R \cdot T} \quad (3)$$

**Avec :**

- $b_0$  : constante relative à l'énergie
- $\Delta H_a$  : énergie d'adsorption ( $\text{J} / \text{mol}$ ).
- $R$  : constante du gaz parfait ( $\text{J} / \text{mol} \cdot \text{K}$ ).
- $T$  : température ( $\text{K}$ ):

Dans le cas où le terme  $b \cdot C_e$  est très inférieur à 1 (faible valeur de  $C_e$ ), l'équation de Langmuir se réduit à la relation linéaire suivante :

$$q_e = b \cdot Q_0 \cdot C_e \quad (4)$$

$Q_{\text{max}}$  est la quantité maximale d'adsorbant qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir  $b$ , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

### III.7.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite

supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par :

L'équation de Freundlich peut être exprimée par :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (6)$$

Avec :

- $q_e$  : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre en ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- $K_f$  : constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg.l}^{-1}$ )
- $1/n$  : coefficient de Freundlich

$K_f$  et  $n$  sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbé à chaque température.

L'équation de Freundlich est une équation empirique à deux paramètres  $K_f$  et  $(1/n)$ . Elle tient compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide et d'une adsorption en sites localisés

### III.7.3 Autres modèles

D'autres modèles plus sophistiqués ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbés (Quiñones et Guichon, 1996 ; Garcíá Galdo et Jáuregui Haza, 2001). Mais la plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins 3 paramètres, ce qui rend leur utilisation plus délicate.

# Chapitre

# 4

techniques analytiques

**et de caractérisations**

## IV. TECHNIQUES ANALYTIQUES ET DE CARACTERISATIONS

Nous présentons en premier lieu, les techniques de dosage du cadmium, en l'occurrence la spectroscopie d'absorption atomique puis nous évoquons les techniques de caractérisation des solides : la diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie infra rouge à transformée de Fourier FTIR et l'analyse thermique (TG et ATD). Nous donnons également un aperçu sur, la fluorescence X et de la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET.

### IV.1 TECHNIQUES ANALYTIQUES

#### IV.1.1 Spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 mL de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons

##### IV.1.1.1 Principe

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise la propriété des atomes d'être excités par l'apport d'une énergie extérieure sous forme d'un rayonnement électromagnétique (photons) de fréquence bien définie.

L'absorption d'un photon de fréquence  $\nu$  par un atome donné n'est possible que si la différence d'énergie entre le niveau initial  $E_b$  et le niveau  $E_h$ , après absorption, correspond à une transition entre deux niveaux énergétiques de cet atome, soit :  $\nu = E_h - E_b / h$ , avec  $h$  constante de Planck.

La faculté qu'ont les atomes d'absorber l'énergie apportée par des photons de fréquence bien déterminée est le principe de base de la spectrométrie d'absorption atomique. La quantité de lumière absorbée augmente d'une façon prévisible lorsque le nombre des atomes augmente dans le trajet de son faisceau. On peut donc faire une détermination quantitative de la présence d'un élément en mesurant la quantité de lumière absorbée. L'absorption de la lumière est caractérisée par le terme « absorbance »  $A$ , liée à la concentration par une relation linéaire selon la loi de Beer-Lambert

$$A = \log(I/I_0) = K.L.C \quad (8)$$

avec :

- K : coefficient d'absorption, constante caractéristique pour les espèces absorbantes
- L : la longueur du trajet lumineux
- C : la concentration des atomes absorbants dans la flamme

L'absorbance est donc, d'après cette équation, proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes pour des conditions données de l'instrument.

#### IV.1.1.2 Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique, se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

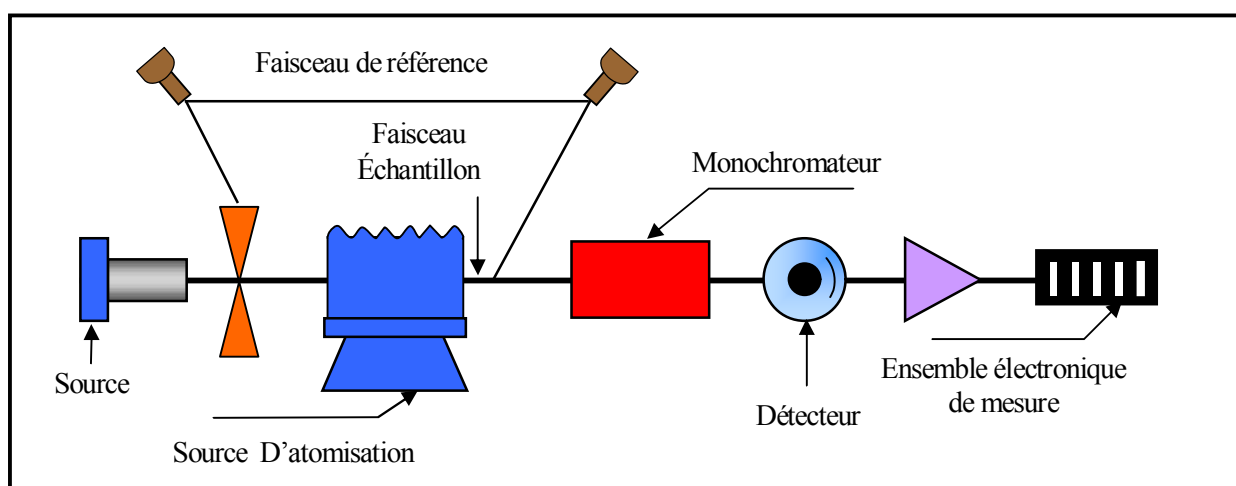


Figure IV.01 : Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique

- une source génératrice de photons, le plus souvent une lampe à cathode creuse
- une source d'atomisation : flamme, four graphite
- un sélecteur de radiations : monochromateur à prisme ou à réseau
- un dispositif de mesure comprenant un détecteur associé à l'ensemble électronique de mesure.

L'appareil de la spectroscopie d'absorption atomique utilisé est de type : GBC AVAUTA Σ

## IV.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Plusieurs techniques ont été utilisées pour une bonne caractérisation. Une courte description de chacune de ces techniques est donnée ci-dessous ainsi que les conditions d'utilisation.

## IV.2.1 Diffraction des rayons X

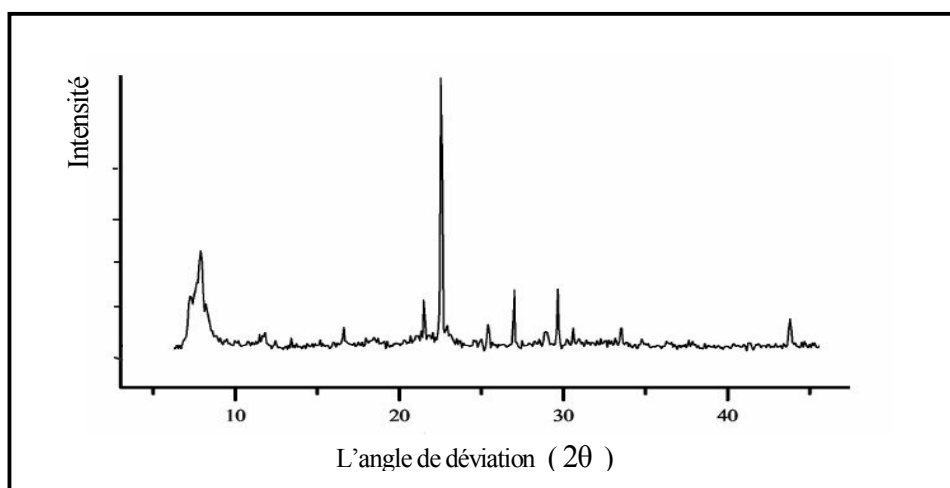
### IV.2.1.1 Introduction

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à l'une ou l'autres des méthodes de caractérisation par rayons X.

Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale.

### IV.2.1.2 Principe de fonctionnement

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, L'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  - deux thêta - du faisceau , la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme ( **Figure III.02** ).



**Figure IV.02 : Diffractométrie X : mesure de l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$  de déviation**

L'échantillon est une poudre homogène isotrope, ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux ; on parle de fait de méthode des poudres .

La source de rayons X est un tube sous vide, ou tube de Coolidge, muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur), on travaille en monochromatique. Plusieurs montages différents permettent la mesure.

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui est basée sur la loi de Bragg.

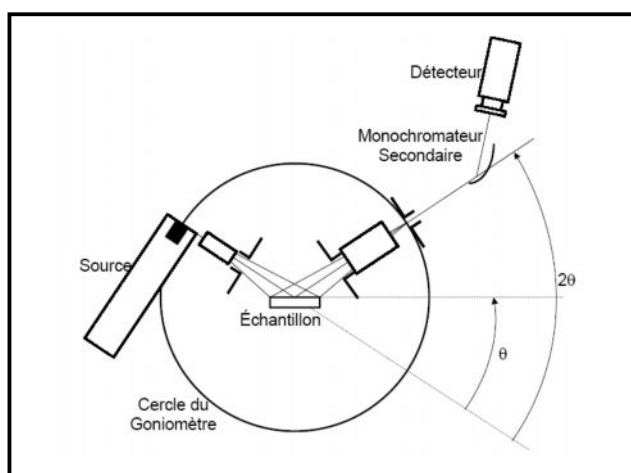
$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (8)$$

- $d_{hkl}$  : Distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å
- $\theta$  : Angle de Bragg
- $\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement Å
- $n$  : l'ordre de la diffraction

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

Les enregistrements des diagrammes des échantillons sous forme de poudre et ont été réalisés de manière systématique, avec un diffractomètre équipé d'une anticathode en cuivre utilisant la raie  $K\alpha$  d'une longueur d'onde  $X = 1,5406 \text{ \AA}$ . Le schéma de principe du diffractomètre est donné par la **Figure 111.03**

Les conditions d'acquisition sont un intervalle d'angle  $2\theta$  variant de  $5$  à  $45^\circ$  par pas de  $0,02^\circ$  avec une accumulation de 5 secondes par pas, pour Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence ASTM.



**Figure IV.03 : Principe de fonctionnement du diffractomètre**

L'appareil de DRX utilisé est de type : BRUKER AXS D8 utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre (du cuivre  $1,54 \text{ \AA}$ ) du CDTA.

## IV.2.2 Mesure de la surface spécifique (BET)

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon.

### IV.2.2.1 Principe

Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par **Braunauer Emmett et Teller** en 1938. La quantité de gaz adsorbé, à température constante, est fonction de la pression relative de ce gaz est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{C-1}{V_M C} \frac{P}{P_0} \quad (9)$$

- $P$  : pression de la phase gaz.
- $P_0$  : pression de la vapeur saturante de l'adsorbé à la température de l'essai.
- $V$  : volume de gaz adsorbé par g de solide.
- $V_m$  : volume de gaz nécessaire pour obtenir une monocouche d'adsorbé par g de solide.
- $C$  : constante décrivant les interactions adsorbant - adsorbé.

Le tracé de la droite  $P / V (P_0 - P)$  en fonction de  $P/P_0$ , dans le domaine de validité de l'équation ( $0,05 < P/P_0 < 0,35$ ) permet d'accéder à la valeur du volume  $V_m$  de la monocouche, qui est égale à l'inverse de la pente. La valeur de  $V_m$  est directement proportionnelle à la surface spécifique :

$$S = \sigma \frac{V_m N}{V_M C} \quad (10)$$

Avec :

- $S$  : surface spécifique.
- $V_m$  : volume de la monocouche par g de solide.
- $N$  : nombre d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ).
- $V_M$  : volume molaire de l'adsorbant.
- $\sigma$  : surface occupée par une molécule d'adsorbant ( $\sigma = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  pour  $N_2$  à 77 K).

L'appareil de BET utilisé est de type : MICROMETRICS ASAP 2010 du CNRD.

## IV.2.3 Analyses thermiques

Cette méthode est basée sur l'absorption ou le dégagement de chaleur consécutif aux transformations subies par le minéral.

### IV.2.3.1 Principe

L'analyse thermique consiste à noter, en fonction du temps, la température d'un échantillon de matière et à étudier les échanges calorifiques manifestés lors d'un échauffement ou d'un refroidissement. Les phénomènes calorifiques dont la substance étudiée est le siège, peuvent être endothermique ou exothermique et tenir à des causes diverses, comme: le départ des constituants volatiles, réactions chimiques, réorganisation ou recristallisation, transformation polymorphique, fusion et les changements de phases. Les autres procédés d'examen qui mettent en jeu les variations des propriétés physiques les plus diverses pendant que la température change, sont groupés sous l'appellation de méthodes thermiques c'est le cas de la thermogravimétrie, la dilatométrie, l'observation visuelle ou photométrique, l'enregistrement de la pression ou d'une autre propriétés physique des gaz dégagés au cours de l'échauffement [20,36].

### IV.2.3.2 Analyse thermogravimétrie (TG)

L'ATG consiste à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

### IV.2.3.3 Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière au cours d'un chauffage. Il s'agit de noter la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps de référence neutre. Ce dernier ne doit subir aucune modification dans la zone de température explorée, doit présenter à peu près les mêmes caractères physiques que l'échantillon et être disposé à son voisinage immédiat.

L'appareil de TG/ATD utilisé est de type : SETARAM-LABSYS du CNRD.

## IV.2.4 Fluorescence X

La méthode d'analyse par fluorescence X a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en oeuvre, sa faculté de doser plusieurs éléments sur la même préparation et la grande universalité des éléments dosables. C'est une méthode non destructive, qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir les renseignements quantitatifs sur la composition de l'échantillon.

Cette technique est considérée comme fiable lorsqu'il s'agit d'échantillons présentant une bonne homogénéité. Dans le cas contraire plusieurs analyses sont nécessaires pour un même échantillon suivi d'une

analyse statistique.

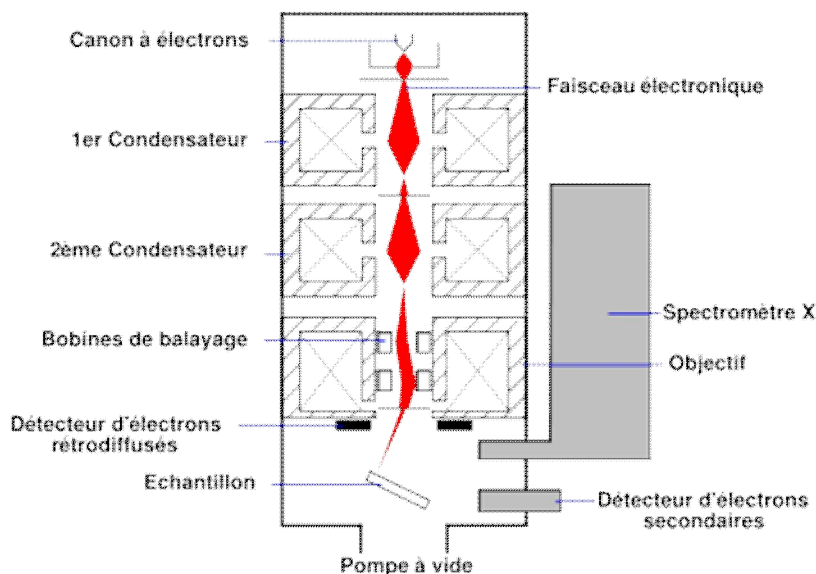
L'appareil de fluorescence X utilisé est de type : MAGIX PRO du CNRA.

#### IV.2.5 Microscopie électronique a balayage.

Le microscope électronique à balayage (**MEB**) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940).

Les travaux menés au laboratoire de Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement des **MEB** et ont conduit en 1965 à la première commercialisation par *Cambridge Instrument*. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux

Le microscope électronique à balayage (**MEB**) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.



**Figure IV.04 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage**

La microscopie électronique a balayage **MEB** est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons matière. Capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

Le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. Sous l'impact de ce faisceau, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X sont émis par la cible. Les électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé sur le balayage du faisceau sur l'échantillon.

Les électrons secondaires fournissent des informations d'ordre topographique alors que les électrons rétrodiffusés mettent en évidence le contraste chimique de l'échantillon (l'intensité augmente avec le numéro atomique).

La détection des photons X va permettre une analyse chimique élémentaire (EDS : spectroscopie à sélection en énergie)

L'appareil de MEB utilisé est de type : ESEM XL 30 FEG du CDTA.

## **IV.2.6 spectrométrie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)**

### **IV.2.6.1 Principe**

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle concerne essentiellement les espèces moléculaires pour lesquelles les différences énergétiques entre les états de rotation et celles entre les états de vibration sont relativement faibles. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements.

Les vibrations peuvent être classées en deux catégories: les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaire ou l'on distingue quatre types: le cisaillement, la rotation, le balancement et la torsion.

La spectrophotométrie infrarouge présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des zéolithes et l'identification des matériaux microporeux. L'étude des spectres infrarouge des zéolithes permet de confirmer la présence ou non des bandes caractéristiques de groupement tels que Si-O-Al, Si-O-Si, Al-OH.

### **IV.2.6.2 Spectre infrarouge**

Le spectre d'absorption se présente sous forme d'un graphique portant la transmission T en fonction

de la longueur d'onde  $\lambda$  exprimée en  $\mu\text{m}$  ou du nombre d'onde  $1/\lambda$ , noté  $\gamma$  et exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . La transmission est fréquemment exprimée en pourcentage; elle est donnée par le rapport:  $T = I/ I_0$ . Elle est liée à l'absorbance  $A$  (densité optique) par la relation suivante:

$$A = \lg(1/T) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (11)$$

- $I_0$  : intensité de la radiation incidente
- $I$  : intensité de la radiation après absorption
- $\epsilon$  : Coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire)
- $l$  : longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm.
- $C$  : concentration de la substance analysée en  $\text{mol.dm}^{-3}$ .

L'appareil de FTIR utilisé est de type : NICOLET 380 du CRNA.

# Chapitre

# 5

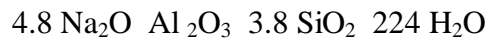
caractérisation

de la zéolithe Na-P1 élaborée

## V. CARACTÉRISATION DE LA ZÉOLITHE Na-P1 ÉLABORÉE :

### V.1 Identification de la phase obtenue par diffraction des rayons

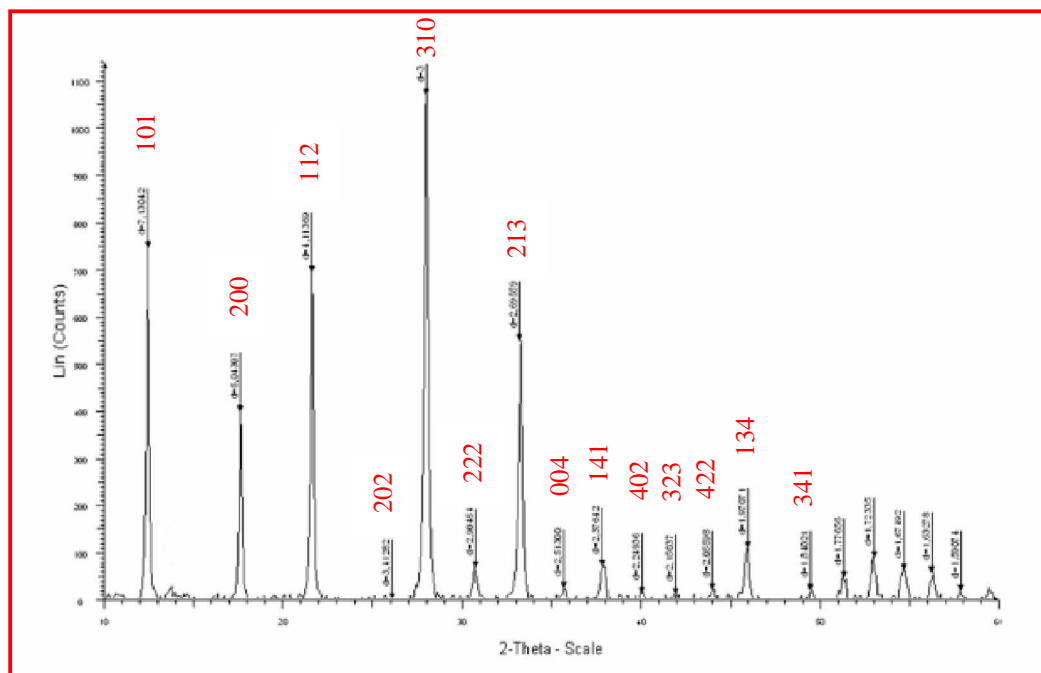
La Na-P1 a été élaborée selon une composition molaire de gel de départ de :



Le gel a été préparé en mélangeant de l'eau distillée, de l'hydroxyde de sodium (NaOH), de la silice (ludox à 40 %) et de l'aluminium (Captal B).

La synthèse a été réalisée dans un autoclave en acier inoxydable chemisé en teflon à une température de 100 °C pendant 24 h. Le gel a subi un mûrissement au préalable de 24 h.

Le diffractogramme de l'échantillon élaboré Na-P1 est montré par la **Figure V.01**. L'identification de la phase élaborée a été faite selon un fichier standard Atlas des Zéolithes [79]. Ce spectre montre la présence de tous les plans de cristallisation de la structure de zéolithe Na-P1.



**Figure V.01 : Spectre de diffraction des rayons X du matériau élaboré Na-P1**

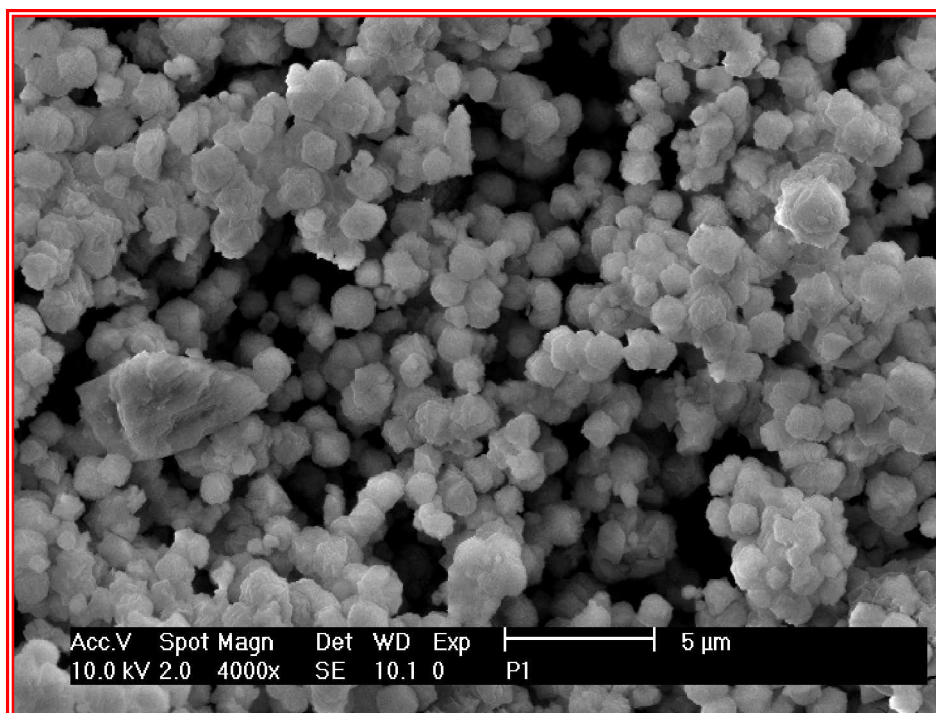
§ Toutes les distances inter-réticulaires ainsi que les intensités relatives de tous les pics de diffraction obtenus ont été comparées au fichier ASTM [79] et regroupées dans le **Tableau V.01**.

**Tableau V. 01 : Valeurs des angles  $2\theta$ , distances inter réticulaires et intensité relative de la zéolithe Na-P1 élaborée et de référence.**

Echantillon de référence					Echantillon élaboré - zéolithe Na-P1			
<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	Intensité Relative (%)	$2\theta$	<b>d (Å)</b>	Intensité Relative (%)	$2\theta$	<b>d (Å)</b>
1	0	1	92.1	12.46	d = 7.101	69,7	12,40	d = 7,130
2	0	0	60.6	17.66	d = 5.022	37,2	17,57	d =5,043
1	1	2	66.1	21.67	d = 4.100	64,9	21,58	d = 4,113
2	0	2	0.8	25.08	d = 3.551	0,1	26,08	d = 3,412
3	1	0	<b>100</b>	28.10	d = 3.176	<b>100</b>	27,98	d = 3,185
2	2	2	9	30.84	d = 2.899	6,3	30,75	d = 2,904
2	1	3	45	33.38	d = 2.684	51,3	33,20	d = 2,695
0	0	4	6.8	35.76	d = 2.511	2,2	35,70	d = 2,513
1	4	1	12	38.01	d = 2.367	6,6	37,82	d = 2,376
4	0	2	1.4	40.15	d = 2.246	1,3	40,05	d = 2,249
3	2	3	1	42.20	d = 2.141	1	41,98	d = 2,150
4	2	2	6.5	44.18	d = 2.050	1,9	44,00	d = 2,055
1	3	4	11.1	46.08	d = 1.970	10,2	46,01	d = 1,970
3	4	1	1.8	49.72	d = 1.834	1,8	49,49	d = 1,840

## V.2 Observation au microscope électronique à balayage

La morphologie des grains de la zéolithe Na-P1 est montrée par micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage (**Figure V.02**). Nous constatons que la forme des grains est uniforme et homogène ayant une dimension de l'ordre de 1 à 1.5  $\mu\text{m}$ .



**Figure V.02 : Micrographie électronique à balayage de la zéolithe Na-P1.**

### V. 3 L'analyse chimique par fluorescence X

La composition chimique du matériau élaboré (zéolithe Na-P1) a été déterminée par fluorescence X (Tableau V.02).

**Tableau V.02 : Composition chimique anhydre du matériau élaboré Na-P1 .**

éléments oxydes	% massique en éléments	éléments	% massique en éléments
SiO <sub>2</sub>	52.98	Si	24.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.14	Al	15.42
Na <sub>2</sub> O	07.32	Na	05.43

Les valeurs des rapport Si O<sub>2</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Si /Al trouvées sont de 1.80 et 1.60 respectivement.

### V.4 Identification par spectroscopie FTIR

La caractérisation de la phase cristalline par spectroscopie infra-rouge a permis de mettre en évidence les différents modes de vibration des liaisons dans la structure de la zéolithe Na-P1 (Figure V.03).

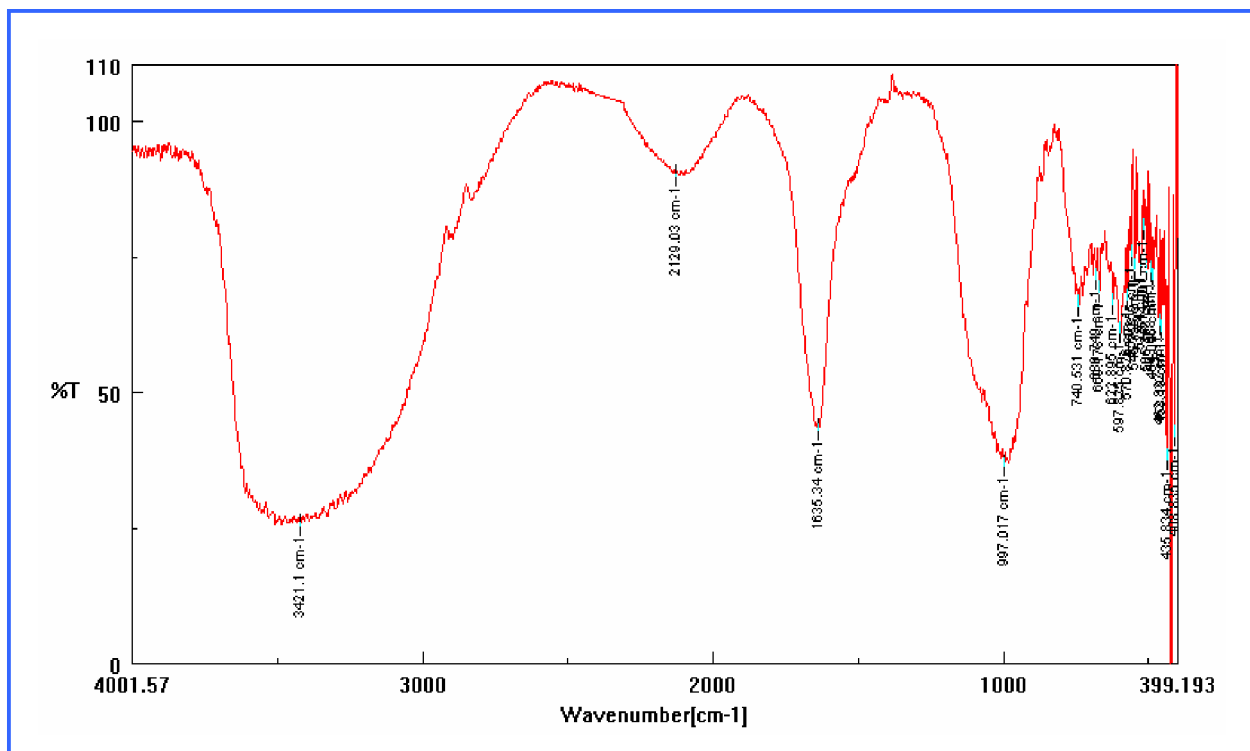


Figure V.03 : Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la zéolithe Na-P1 élaborée.

De façon générale, le spectre de vibration de la zéolithe Na-P1 se compose de deux types de bandes données dans le **Tableau V.03**:

- Des bandes dues aux vibrations internes des tétraèdres  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ) qui constituent l'unité primaire de la structure. Elles sont peu sensibles aux vibrations structurales.
- Des bandes correspondant aux vibrations des tétraèdres  $TO_4$  les uns par rapport aux autres. Elles sont évidemment sensibles à la façon dont les tétraèdres sont liés entre eux. Dans le cas des zéolites où chaque oxygène d'un  $TO_4$  est partagé entre deux tétraèdres en formant des unités secondaires de construction telles que des anneaux à 4, 5, 6, tétraèdres, ces vibrations sont spécifiques de la structure de la zéolite (vibration externe).

**Tableau V.03** montre les différentes bandes infrarouges observées dans les spectres caractéristiques de la zéolithe Na-P1 élaborée.

**Tableau V.03 : bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques des matériaux microporeux [99] et de la zéolithe Na-P1 élaborée.**

Vibrations	Type de liaison	nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ). Réf [80]	nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) Echantillon élaboré zéolithe Na-P1
Vibrations Internes (tétraèdres TO <sub>4</sub> )	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1250-950	997
	Elongation symétrique Al-O	720- 650	660
	Déformation T- O	500 -420	435
	Double cycle 2C4 et 2C6 Vibration des sommets tétraèdres Si, Al-O	650- 500	546 570 597
Vibrations Externes	Ouvertures des pores	420-300	435
	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si	820-750	740
	Elongation asymétrique Si-O-Al	1150-1050	1150

Nous pouvons remarquer aussi d'autres bandes du groupement hydroxyle -OH existant dans la zéolithe Na-P1.

§ la première bande se présente à 1635,34 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de la liaison H-O-H (molécule d'eau).

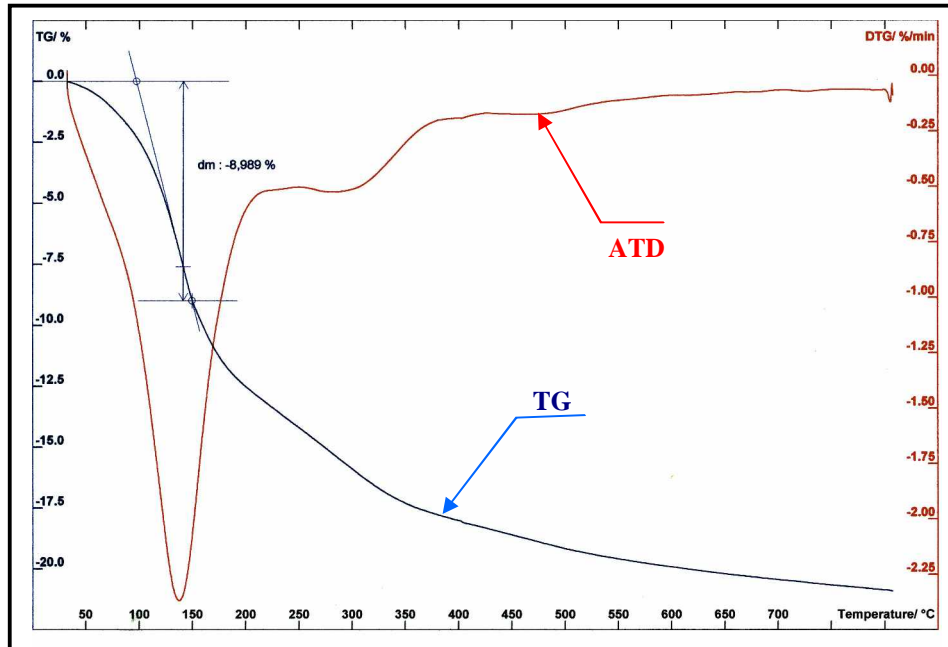
§ La présence de la bande d'adsorption à 2129 cm<sup>-1</sup> est due à une impureté de l'appareil car elle est spécifique à des espèces organiques. Dans la préparation de la zéolithe Na-P1, nous n'avons pas utilisé de structurant organique.

§ les autres bandes qui apparaissent à 3421,1 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la liaison Si-OH.

Les groupes hydroxyles attachés aux surfaces de la zéolithe Na-P1 sont très importants car ils sont associés à l'acidité et responsables de l'activité catalytique et par conséquent à sa réactivité.

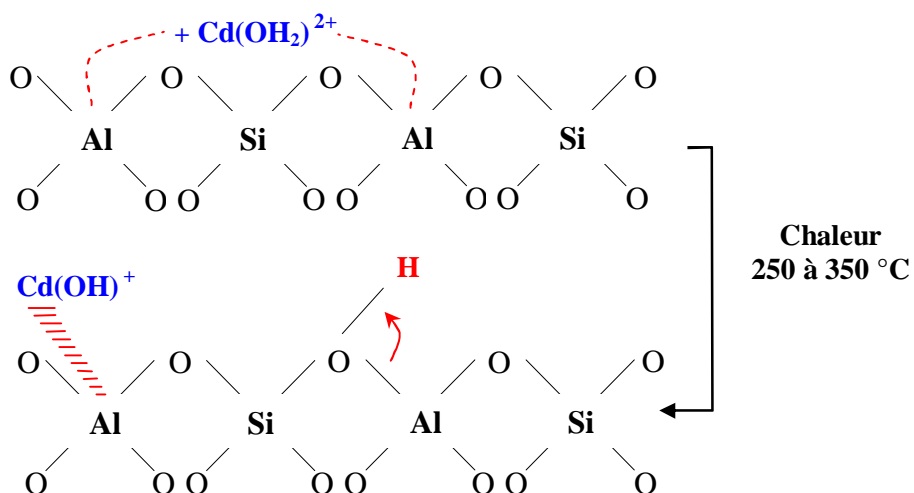
### V.5 Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG)

La **Figure V.04** montre les résultats de l'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) de la zéolithe Na-P1.



**Figure V.04 : Digrammes thermiques obtenus par ATD-TG de la Na-P1**

La Zéolithe Na-P1 enregistre une perte de masse de 8.989 % à 150°C. Cette dernière est attribuée au départ de l'eau adsorbée par le matériau. Une autre perte de masse de l'ordre de 15.75 % est enregistrée à 300°C et qui est attribuée à la deshydroxylation de la surface (perte des  $-OH$  à cette température) (**Figure V.5**). Finalement, la perte totale de masse enregistrée pour la zéolithe Na-P1 est d'environ 21.5 % pour une température de chauffage jusqu'à 900°C.



**Figure V.05 : deshydroxylation de la surface**

Ces observations ont été faites par d'autres auteurs [100] qui attribuent le phénomène de deshydroxylation de surface à ces températures 250 à 350 °C.

Le diagramme thermique différentiel nous montre aussi :

§ un pic endothermique à 150°C : attribuée au départ de l'eau adsorbée par la zéolithe Na-P1.

§ un pic endothermique à 300°C : attribuée au départ des -OH de structure de la zéolithe Na-P1 (phénomène de deshydroxylation de 250 à 350 °C).

§ la structure de Na-P1 est stable thermiquement jusqu'à 900 °C dans nos conditions de travail.

#### **V.6 Analyse par BET :**

L'adsorption d'azote a permis d'évaluer la surface spécifique et le volume microporeux des cristaux de zéolithe Na-P1. La valeur de la surface spécifique est d'environ 280 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et celle du volume microporeux de 8.10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

Chapitre

6

étude de la réactivité

de la zéolithe Na-P1

## VI. ETUDE DE LA REACTIVITE DE LA ZEOLITE Na-P1 PAR ADSORPTION DU CADMIUM

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de l'adsorption du cation de cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  en solution aqueuse choisi comme un métal lourd toxique, à l'aide d'un matériau microporeux Na-P1. L'influence des divers paramètres expérimentaux sur cette adsorption a été étudiée.

Des essais d'adsorption en batch (en discontinu) sont effectués dans le but d'observer l'effet de certains paramètres opératoires, qui peuvent influencer sur le rendement d'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  par la zéolithe Na-P1. Ces paramètres sont le pH initial de la solution, la concentration initiale  $C_0$ , le rapport R solide liquide et la température T.

Différents modèles très utilisés dans la littérature, ont été testés pour leur aptitude à décrire les données de cinétique ainsi obtenues.

### VI.1 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

La solution de cadmium a été préparée en dissolvant une quantité convenable de nitrate de cadmium  $\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (98% pureté) dans de l'eau distillée. Les solutions aqueuses contenant le sel métallique ( $\text{Cd}^{2+}$ ) de différentes concentrations (50, 100, 150 et 200  $\text{mg.L}^{-1}$ ) sont placées dans des Erlens Mayer de 100 ml en présence d'une quantité de zéolithe Na-P1.

En suite, le mélange adsorbat/adsorbant est placé sur l'agitateur avec une vitesse d'agitation de l'ordre de 200 tours/min. Une fois l'équilibre d'adsorption est atteint, les solutions sont par la suite séparées du solide par filtration et dosées par spectroscopie d'absorption atomique.

### VI.2 CINETIQUE D'ADSORPTION

L'influence du temps de contact sur l'adsorption du cadmium sur la zéolithe Na-P1 est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Pour déterminer la cinétique d'adsorption des ions métalliques en solution aqueuse, nous avons choisi les conditions opératoires suivantes :

- La concentration de cation métallique (cadmium Cd) est de 50  $\text{mg.l}^{-1}$ .
- Le volume de la solution aqueuse est de 50 ml.
- La température est fixée à 298 K.
- La masse de l'adsorbant (zéolithe Na-P1) est fixée à 100 mg.

- La vitesse d'agitation est de 200 tours/min.
- La durée de contact est de 150 min.

Nous avons mis en contact une solution de volume 50 ml, ayant une concentration de 50 mg.l<sup>-1</sup> en ions Cd<sup>2+</sup>, avec une masse de 100 mg de zéolithe Na-P1. Le pH de la solution est ajusté à 6 en utilisant de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). Le mélange est agité à température ambiante pendant 150 min.

Après adsorption, la phase solide et la phase liquide sont séparées par filtration. Le cadmium restant en équilibre est analysé par spectrométrie d'absorption atomique.

La quantité adsorbée en ions Cd<sup>2+</sup> par unité de masse au temps t<sub>e</sub>(q<sub>e</sub>) a été déterminée par l'équation . ...

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (12)$$

Où C<sub>0</sub> et C<sub>e</sub> sont les concentrations initiale et au temps t<sub>e</sub> d'équilibre respectivement, m (mg) est la masse de la zéolithe Na-P1 et V(ml) est le volume de la solution aqueuse. q<sub>e</sub> est exprimée en (mg.g<sup>-1</sup>).

Le pourcentage d'adsorption des ions Cd<sup>2+</sup> est donné par l'équation :

$$\% \text{ Ads} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (13)$$

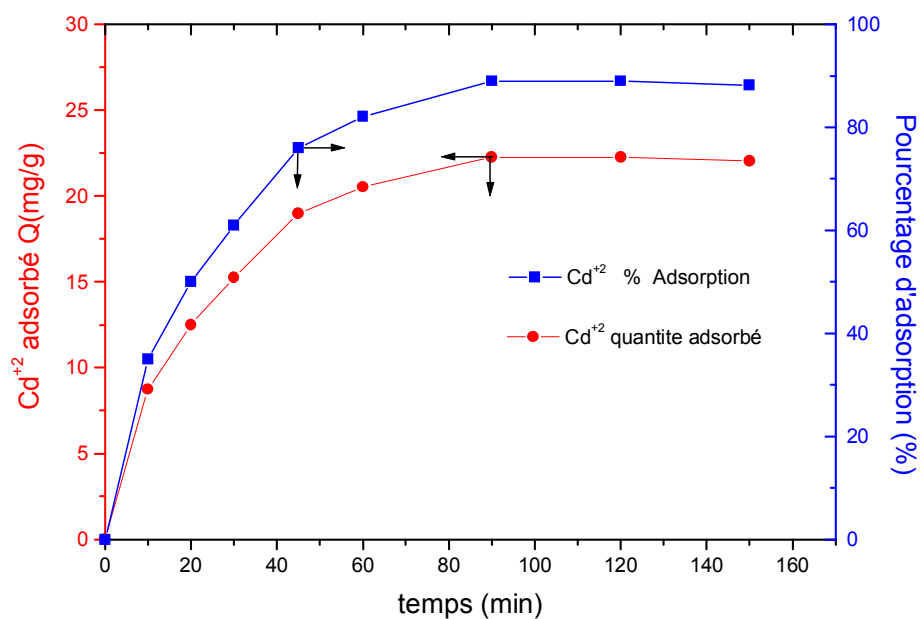


Figure VI.01 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du cadmium

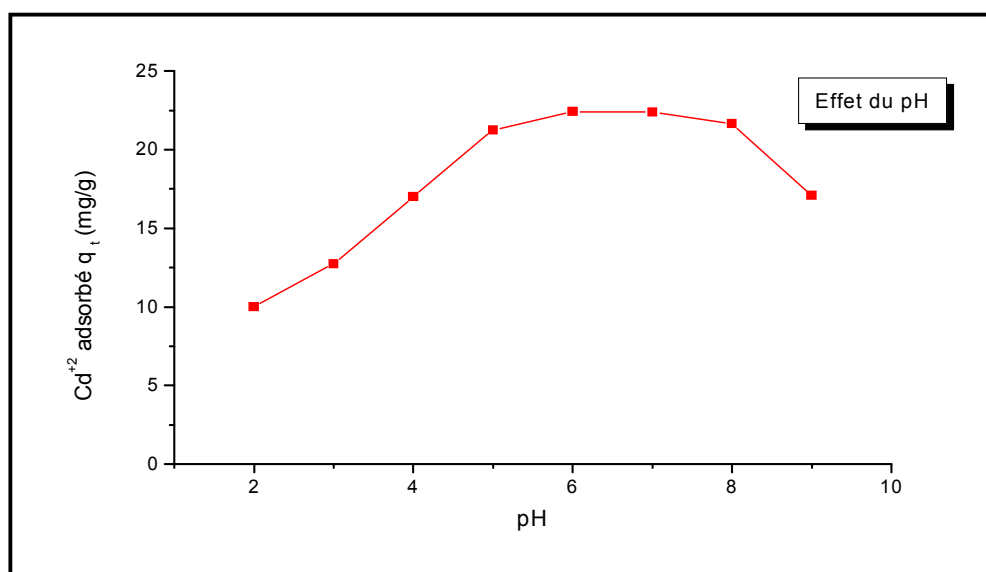
Nous remarquons que la cinétique d'adsorption du cadmium sur la zéolithe Na-P1 est rapide dans les 40 premières minutes (**Figure VI.01**). La courbe montre que la vitesse d'adsorption peut être divisée en deux phases : rapide et lente. Pendant les premières 20 minutes, plus de 50 % de cadmium a été adsorbé. Après 40 minutes, la vitesse devient légèrement plus lente jusqu'à 90 minutes qui correspondent au temps d'équilibre avec 85 % de cadmium adsorbé (23 mg/g). Après ce temps, la quantité adsorbée du cadmium sur la zéolithe Na-P1 reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat. Nous concluons que le temps de contact nécessaire à l'obtention de l'équilibre est 90 min. Ce résultat est similaire avec les travaux de **Sevgi Kocaobaa** [81] sur la rétention de métaux lourds à l'aide d'une zéolithe naturelle et **D.B. Singh** [82]**Yüksel Orhanb** sur l'étude de l'élimination de cadmium en solution aqueuse.

### VI.3 Etude paramétrique

#### VI.3.1 influence du pH

Le pH de la solution a été ajusté avant adsorption par addition des gouttes d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à (0,1 N) ou hydroxyde de potassium KOH à (0,1 N) pour obtenir les valeurs de pH désiré. Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du cadmium sur la zéolithes Na-P1, nous avons mené une série d'expériences à différents pH compris entre 2 et 11.

Les résultats obtenus après l'équilibre sont présentés sur la **Figure VI.02**.



**Figure VI.02 : Effet du pH sur l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1**

Cette courbe montre que l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  est influencée de manière importante par le pH initial de la solution aqueuse. L'analyse de ces résultats montre que la quantité adsorbée du  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 augmente avec l'augmentation du pH. Quand le pH varie entre 2 et 8 la quantité du  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbée varie de l'ordre de 10 à 23  $\text{mg.g}^{-1}$ .

A pH très acide, la quantité du  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbée est faible. On remarque que l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 est de 10 ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) à pH égal à 2, suivi d'une augmentation légère de 12.8  $\text{mg.g}^{-1}$  à un pH égal à 3. Au delà d'une valeur de pH = 5, l'adsorption est maximale et reste presque constante jusqu'à une valeur de pH proche de 8 (23  $\text{mg.g}^{-1}$ ). Ensuite la quantité du  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbée diminue à 17  $\text{mg.g}^{-1}$  pour une valeur de pH égale à 9. Ceci est du à la précipitation du cadmium sous forme d'hydroxyde  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (Figure VI.03).

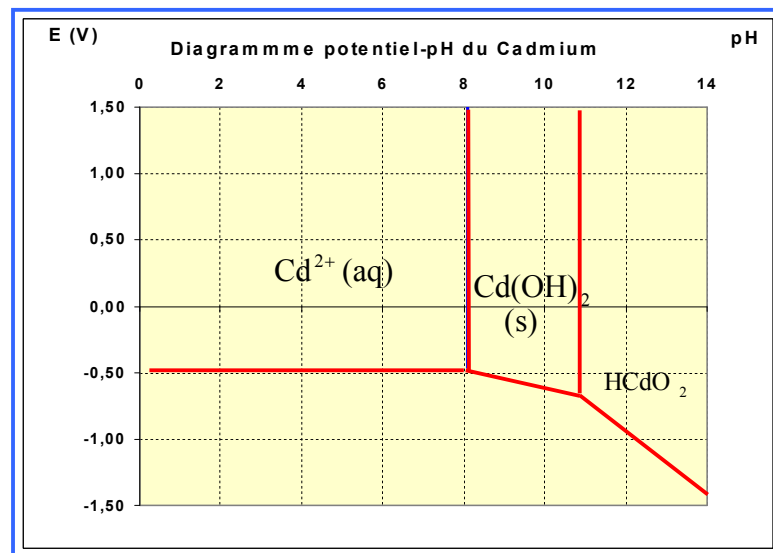
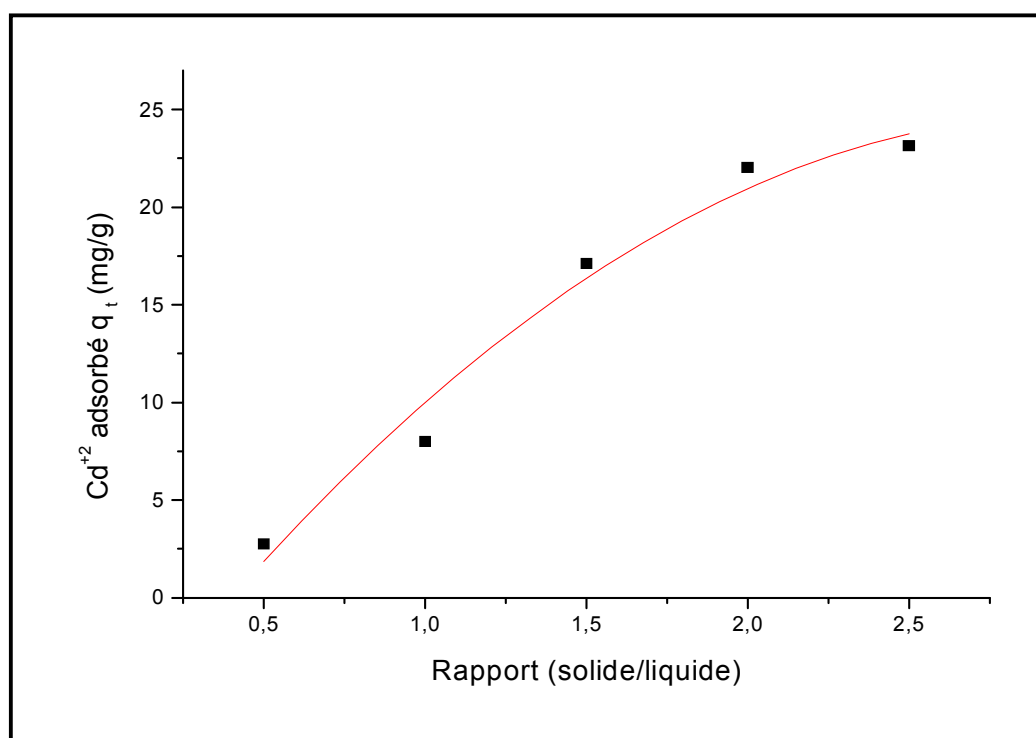


Figure VI.03 : Diagramme potentiel-pH du Cadmium.

Durant le reste de l'étude de l'influence des autres paramètres nous utilisons le pH égale à 6. Les valeurs de rendement d'adsorption obtenus en fonction du pH correspondent aux valeurs de la littérature **Sevgi Kocaobaa** [81] et **Biserka Biskup** [84], sur l'étude de la cinétique de l'échange entre les ions du sodium de la zéolithe A et les cations cadmium, cuivre et nickel en solutions.

### VI.3.2 Effet du Rapport (solide/liquide)

Le but de cette étude est de déterminer la quantité de zéolithe Na-P1 nécessaire pour éliminer le maximum de cadmium  $\text{Cd}^{2+}$ . Les essais d'adsorption ont été menés à pH = 6 en utilisant un volume constant de la solution (100 ml) et une concentration de cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  égale à 50  $\text{mg.L}^{-1}$ . Le rapport solide liquide varie de 0,5 à 2,5 et les résultats sont illustrés par la Figure VI.04.



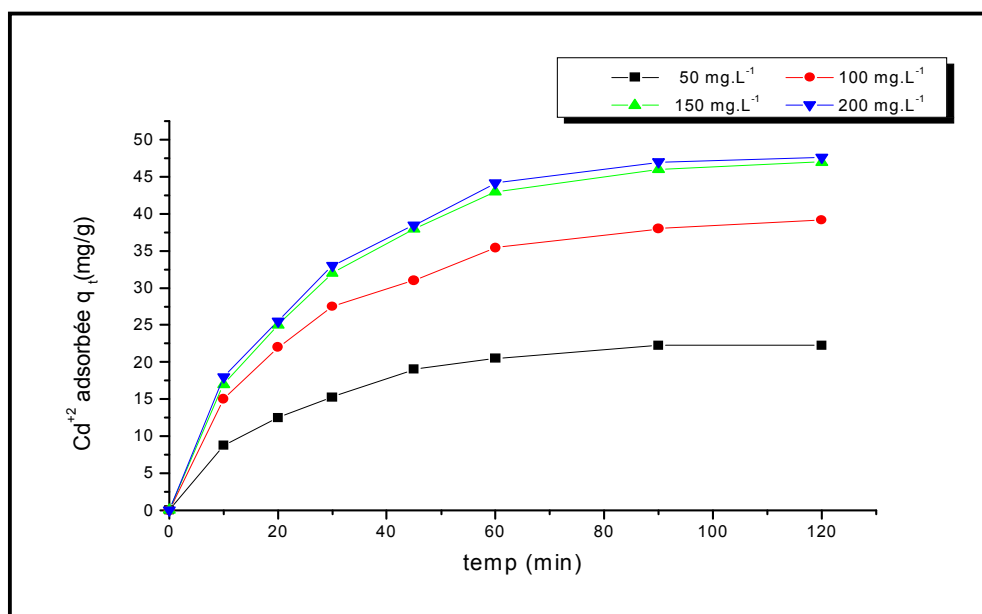
**Figure VI.04 : Effet du rapport solide liquide sur l'adsorption des ions Cd<sup>2+</sup>.**

Cette courbe montre que la quantité du cadmium Cd<sup>2+</sup> adsorbée à l'équilibre est d'autant plus importante que la quantité de l'adsorbant est élevée. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée soit grande, ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité de Cd<sup>2+</sup>. Par ailleurs, on note une augmentation rapide de la quantité de Cd<sup>2+</sup> adsorbée de 2,7 à 17 mg.g<sup>-1</sup> lorsque le rapport solide liquide augmente de 0,5 à 1,5. Ensuite il y a une augmentation légère jusqu'à 24 mg.g<sup>-1</sup> pour un rapport solide liquide égale à 2,5.

Les résultats obtenues sont similaires à ceux de **E. Alvarez-Ayuso** [91] sur l'adsorption du Cr(III), Ni(II), Zn(II), Cu(II) et Cd(II) sur la zéolithe naturelle clinoptilolite et synthétique Na-P1.

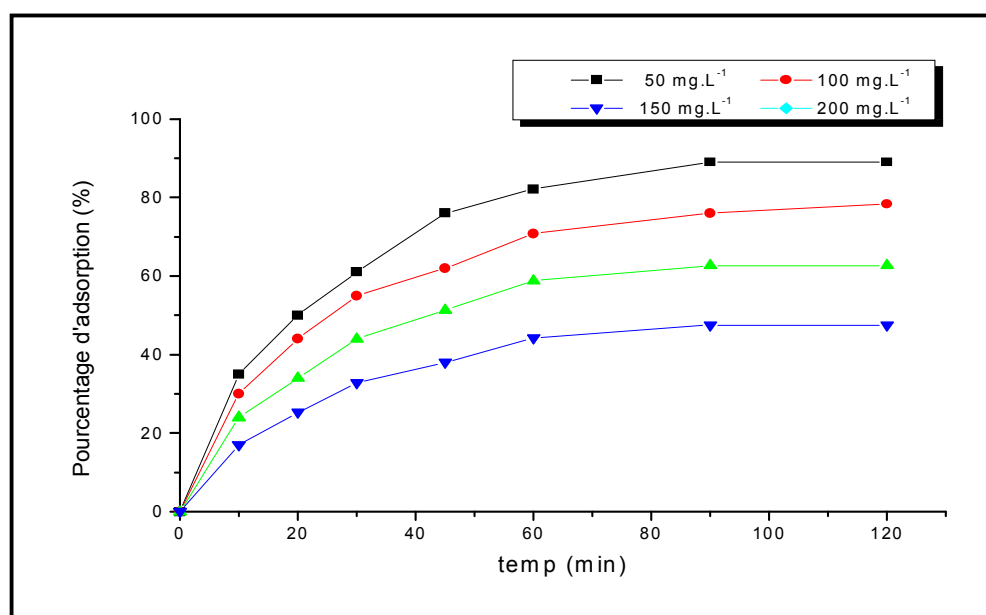
### VI.3.3 Influence de la concentration initiale

Un des paramètres les plus importants qui peut influencer le comportement d'adsorption est la concentration initiale de la solution. Pour étudier l'influence de la concentration initiale, nous avons réalisé une série d'expérience en batch à la température ambiante sur les échantillons des zéolithes Na-P1 et à un rapport solide liquide de 2. Nous avons varié la concentration initiale dans l'intervalle 50 à 200 mg.L<sup>-1</sup> et les résultats sont illustrés par la **Figure VI.05**.



**Figure VI.05 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium  $Cd^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 .**

Nous constatons que les courbes obtenues à différentes concentrations ont toutes les mêmes allures. Nous remarquons que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de  $Cd^{2+}$ . Cette quantité adsorbée subit une augmentation de 22 à 47 mg.g<sup>-1</sup> lorsque la concentration augmente de 50 mg.L<sup>-1</sup> à 150 mg.L<sup>-1</sup>. Par contre, le rendement d'adsorption des ions  $Cd^{2+}$  diminue avec l'augmentation de la concentration comme le montre la **Figure VI.06**.

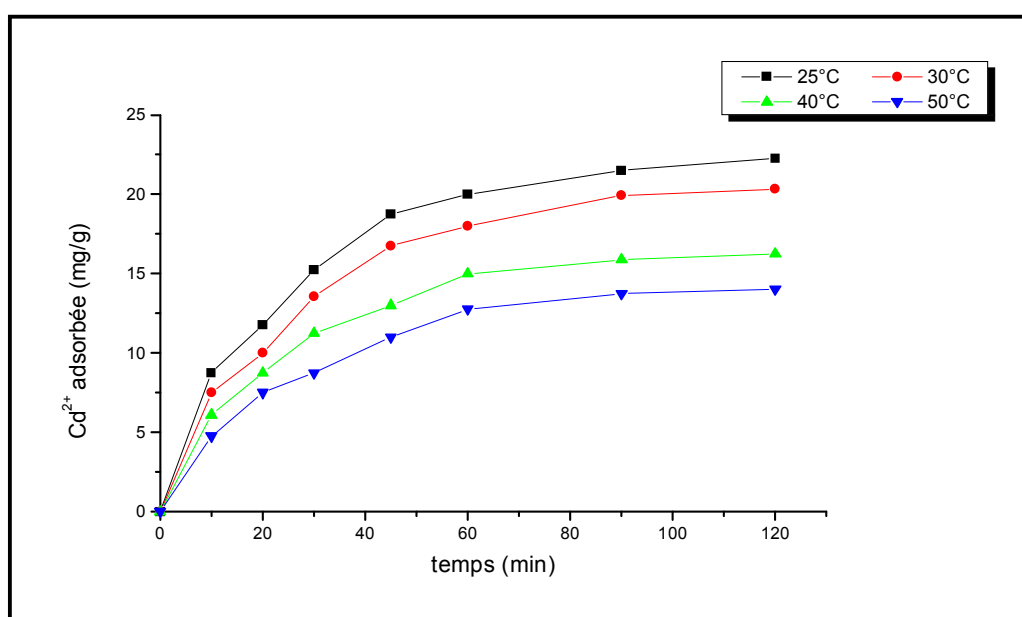


**Figure VI.06 : Rendement d'adsorption du cadmium  $Cd^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 en fonction de la concentration initiale**

La concentration en ions  $\text{Cd}^{2+}$  de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  a été retenue pour l'étude des autres paramètres. Ces résultats sont en accord avec les travaux de S.Khemaissia [99].

### VI.3.4 Influence de la température

Pour mieux comprendre le comportement de l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 sous l'effet de la température, nous avons réalisé une série d'expériences à des températures comprises entre 25 et  $50^\circ\text{C}$ . Nous avons maintenu constant tous les autres paramètres : concentration de la solution de cadmium  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 6 et rapport (solide liquide) 2. La Figure VI.07 représente l'effet de la température sur la quantité adsorbée de  $\text{Cd}^{2+}$ .



**Figure VI.07 : Effet de la température sur l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 .**

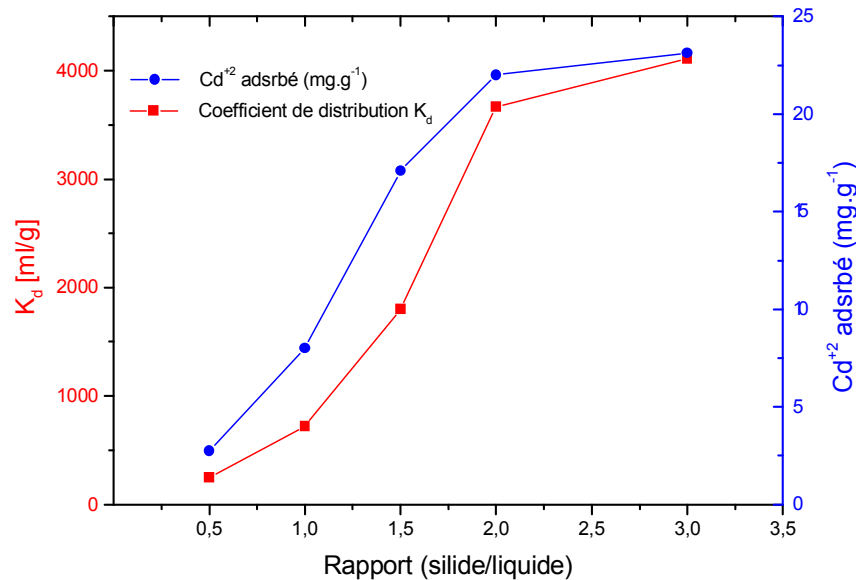
Les représentations graphiques des résultats obtenus suite à cette étude permettent de vérifier que la quantité adsorbée de  $\text{Cd}^{2+}$  diminue avec l'augmentation de la température. Le traitement de ces résultats montre que la quantité adsorbée de  $\text{Cd}^{2+}$  est observée à la température ambiante de  $25^\circ\text{C}$ .

### VI.3.5 Variation du coefficient de distribution $K_d$ .

Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant la concentration des espèces adsorbées par g d'adsorbant divisé par leurs concentrations par ml dans la phase liquide :

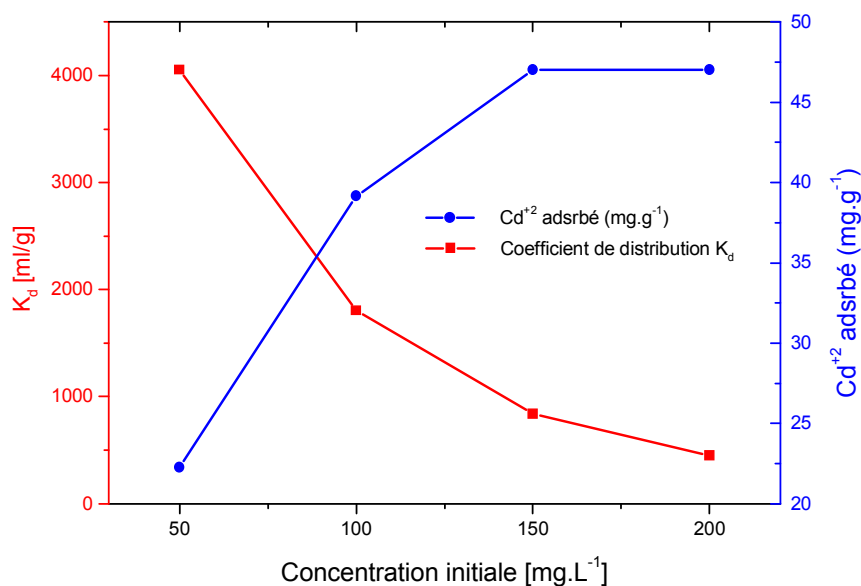
$$K_d = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times \frac{V}{m} \quad (\text{ml.g}^{-1}) \quad (14)$$

La **Figure VI.08** représente la variation du coefficient de distribution  $K_d$  et  $q_t$  en fonction du rapport S/L de la zéolithe Na-P1. D'après ces résultats, nous remarquons que le coefficient de distribution  $K_d$  suit la même évolution que celle de  $q_t$ . Ce qui implique que la quantité adsorbée  $q_t$  est d'autant plus grande quand la masse de zéolithe utilisée est grande. Ces résultats sont en accord avec les travaux de **Sevgi Kocaobaa** [81].



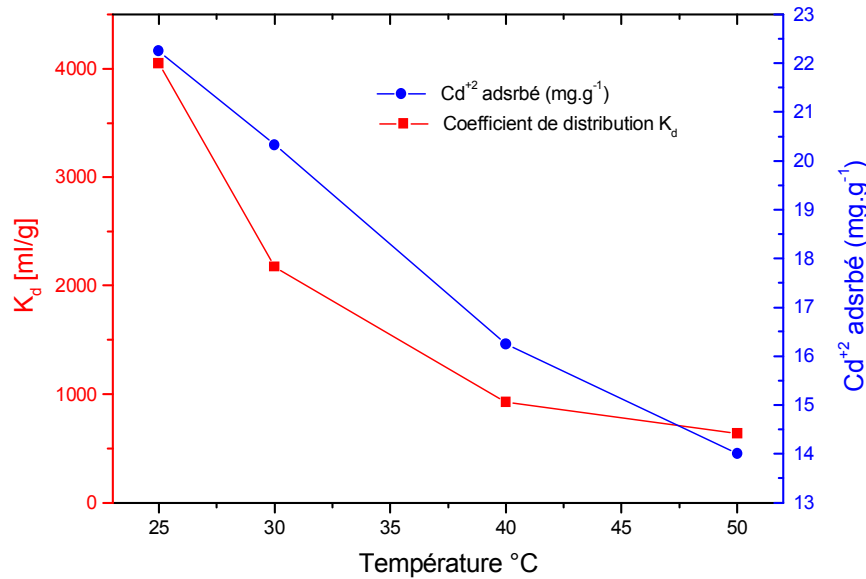
**Figure VI.08 : Variation de  $K_d$  et  $q_t$  en fonction du rapport S/L.**

La **Figure VI.09** représente la variation du coefficient de distribution  $K_d$  et  $q_t$  en fonction de la concentration. D'après ces résultats, nous remarquons que Le coefficient de distribution  $K_d$  diminue avec l'augmentation de la concentration de cadmium et la quantité adsorbée de  $Cd^{2+}$  augmente avec l'augmentation de la concentration. Ces résultats sont en accord avec les travaux de **E. Erdema, N. Karapinar b, R. Donat** [85].



**Figure VI.09 : Variation de  $K_d$  et  $q_t$  en fonction de la concentration.**

D'après la **Figure VI.10**, nous pouvons remarquer que Le coefficient de distribution  $K_d$  et  $q_t$  diminuent avec l'augmentation de la température. A 25°C nous avons obtenus le meilleur résultat ce qui prouve que cette réaction est favorisée à cette température ambiante.



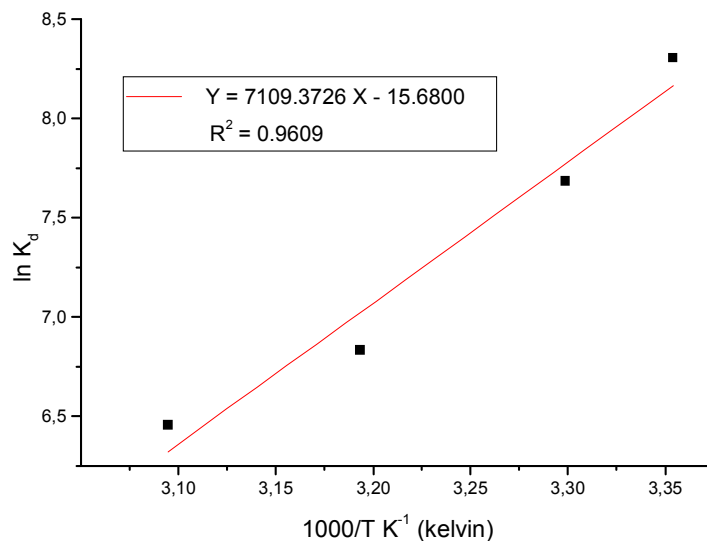
**Figure VI.10 : Variation de  $K_d$  et  $q_t$  en fonction de la température.**

#### VI.4 Détermination des paramètres thermodynamiques.

Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption sont calculés à partir des résultats obtenus à différentes températures selon l'équation suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

Les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard sont déduites respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite  $\ln K_d$  en fonction de  $T^{-1}$  (**Figure VI.11**) :



**Figure VI.11 : Variation de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption du  $Cd^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1.**

La variation de l'enthalpie libre standard est exprimée comme suit :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (16)$$

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  d'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 sont regroupées dans le **Tableau VI.01**.

**Tableau VI.01 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 à différentes températures**

$\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )			
		T=298 K	T=303 K	T=313 K	T=323 K
-59,107	-130,363	-20,239	-19,587	-18,283	-16,980

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption de  $\text{Cd}^{2+}$  sur l'adsorbant (zéolithe Na-P1) se fait avec des réactions spontanées ( $\Delta G < 0$ ).

Les valeurs négatives de  $\Delta H^\circ$  montrent que le phénomène d'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 est exothermique. On remarque que les valeurs d'entropie sont faibles.

Les valeurs négatives de  $\Delta H^\circ$  et l'augmentation de  $\Delta G^\circ$  signifient que l'adsorption du cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  est favorisé à basse température.

Le même comportement thermodynamique a été observé par **Sandra Maria Dal Bosco** [83]., dans son étude de l'élimination des métaux toxiques (Cd, Pb, Ni) dans l'eau par une scolecite naturel brésilienne et **A.Mellah et al** [86] sur l'adsorption de l'uranium sur le charbon actif.

## VI.5 Etude des isothermes d'adsorption du cadmium sur la zéolithe Na-P1

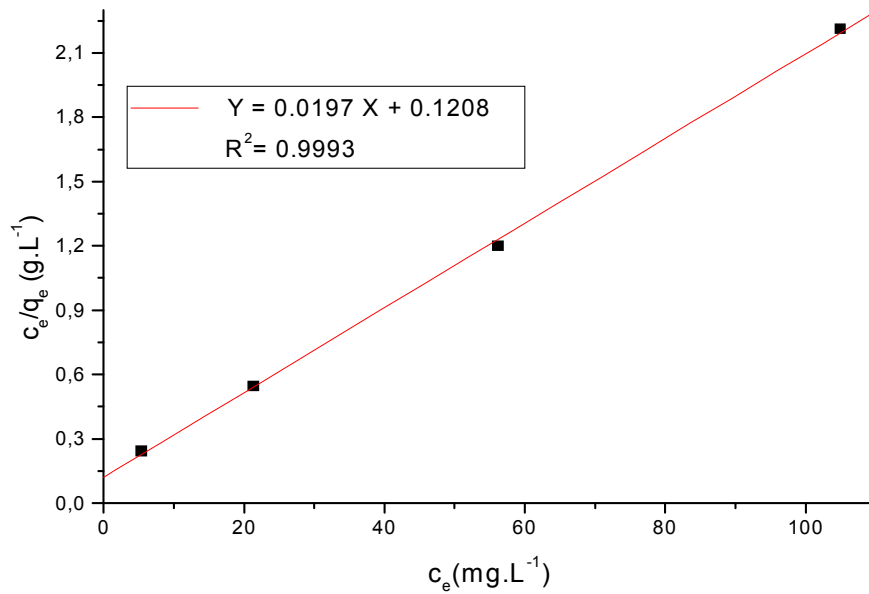
Pour étudier l'équilibre des isothermes d'adsorption du cadmium sur les matériaux microporeux considéré (zéolithe Na-P1), nous avons appliqué les trois modèles à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich (**D-R**) qui sont les plus utilisés dans la description de fixation de différents métaux.

### VI.5.1 Application du Modèle de Langmuir.

Rappelons que la forme linéaire du modèle de Langmuir Eq (2) s'écrit :  $\left( \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \right)$  et que

l'équation (12) permet le calcul des quantités de  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbées  $\left( q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \right)$ .

La représentation graphique de  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  est illustrée par la **Figure VI.12**.



**Figure VI.12 : Application du Modèle de Langmuir.**

L'exploitation de cette figure permet l'obtention des constantes de Langmuir  $Q_0$  et  $b$  pour la zéolithe Na-P1 (**Tableau VI.02**).

**Tableau VI.02 : Valeurs des constantes de Langmuir  $Q_0$  et  $b$  pour la zéolithe Na-P1.**

	$Q_0$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$b$ (l.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>Valeur</b>	50,761	0,162	0,999

Nous avons aussi déterminé la constante adimensionnelle  $R_L$  donnée par l'équation suivante [87].

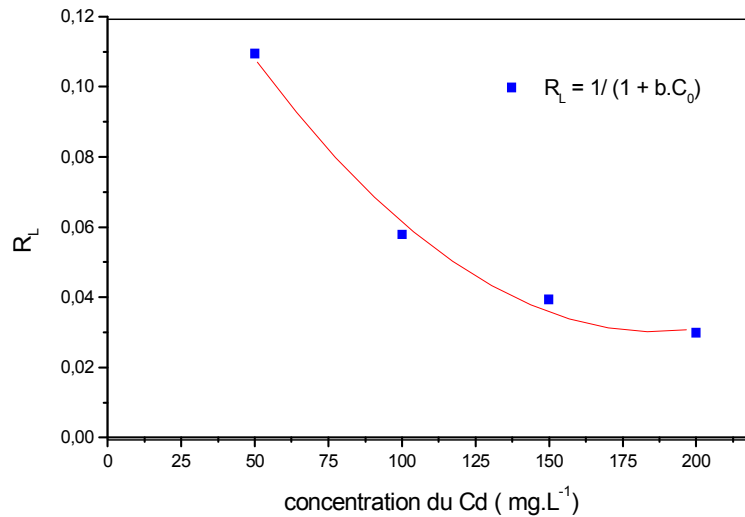
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (14)$$

Avec

- $b$  : constante de Langmuir (mg<sup>-1</sup>).
- $C_0$  : concentration initiale de la solution de cadmium (mg.L<sup>-1</sup>).

Cette constante adimensionnelle  $R_L$  est une caractéristique essentielle du modèle de Langmuir qui indique que le processus d'adsorption des ions métalliques par l'adsorbant est favorable ( $0 < R_L < 1$ ), défavorable ( $R_L > 1$ ), irréversible ( $R_L = 0$ ) ou linéaire ( $R_L = 1$ ) [104,109].

La **Figure VI.13** représente les valeurs de  $R_L$  en fonction de la concentration initiale de cadmium.



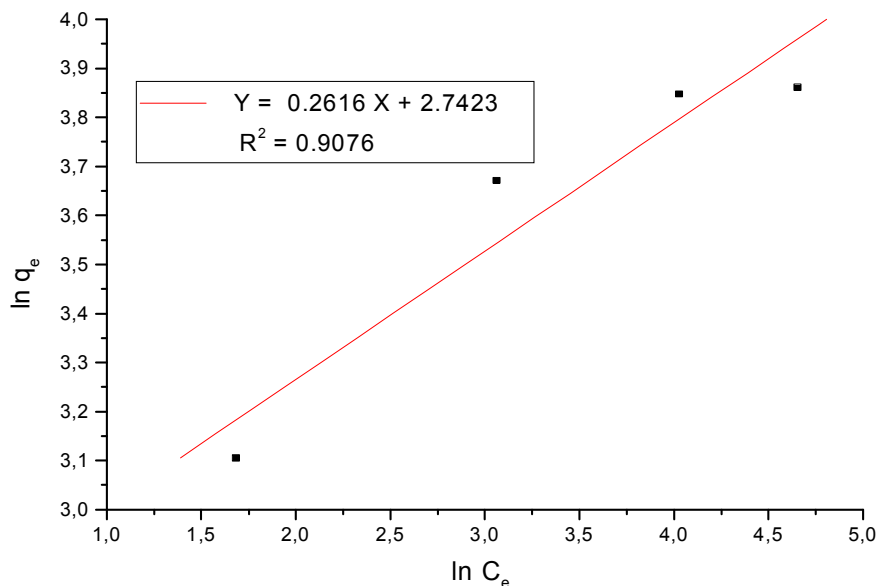
**Figure VI.13 : La constante adimensionnelle R<sub>L</sub> d’adsorption du cadmium sur la zéolithe Na-P1.**

D’après cette courbe nous remarquons que l’adsorption du cadmium est favorable à toutes les concentrations que nous avons utilisé.

**VI.5.2 Application du Modèle de Freundlich :**

L’isotherme de Freundlich, repose sur l’équation empirique (5) déjà cite ( $q_e = K_f C_e^{1/n}$ ). La linéarisation de cette équation conduit à la relation (6) ( $\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \cdot \ln C_e$ ).

L’application du modèle de Freundlich permet de déterminer les valeurs des constantes K<sub>f</sub> et n à partir des droites représentant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  pour la zéolithe Na-P1 échangée au Cd<sup>2+</sup> (Figure VI.14).



**Figure VI.14 Application du Modèle de Freundlich .**

Les paramètres relatifs à ce modèle tirés à partir du tracé de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  sont consignés dans le **Tableau VI.03**.

**Tableau VI.03 : Valeurs des constantes de Freundlich  $K_f$  et  $n$  de pour la zéolithe Na-P1.**

	$K_f(\text{mg.g}^{-1})$	$n$	$R^2$
valeur	554.919	3,822	0,907

Les valeurs de  $n$  situées entre 1 et 10 montrent que l'adsorption des cations  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 est favorable.

### VI.5.3 Application du Modèle Dubinin-Radushkevich (D-R)

Nous avons utilisé un troisième modèle de (D-R) afin d'expliquer les caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  par la zéolithe Na-P1. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est plus généralisée que l'isotherme de Langmuir parce qu'elle n'assume pas de surface homogène ou possibilité de sorption constante [86].

L'équation de Dubinin Radushkevich ((D-R) est exprimée par :

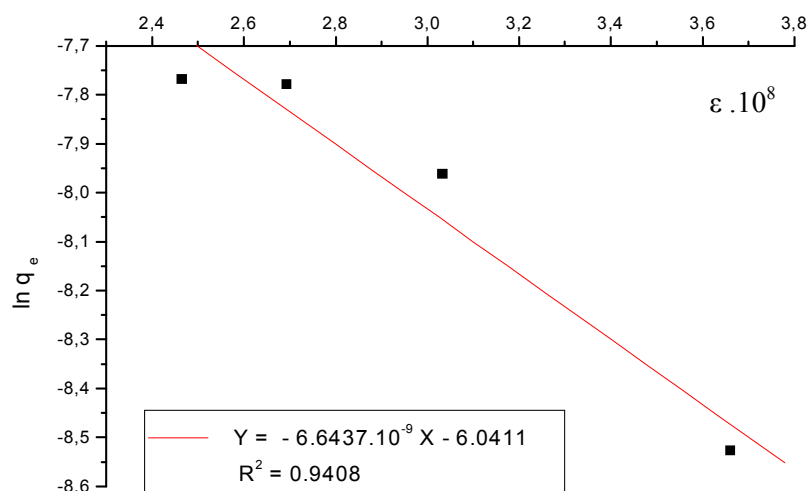
$$\ln q_e = \ln q_m - K_{\text{ads}} \varepsilon^2 \quad (18)$$

$$\text{avec : } \varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (19)$$

où  $q_e$  : quantité du  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbée par g d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$q_m$  et  $K_{\text{ads}}$  : constante de Dubinin-Radushkevich.

L'application du modèle permet de déterminer les valeurs des constantes  $K_{\text{ads}}$  et  $q_m$  à partir des droites représentant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\varepsilon^2$  comme le montre la **Figure VI.15**.



**Figure VI.15 : Application du Modèle de Dubinin Radushkevich (D-R).**

Le **Tableau VI.04** donne les valeurs des constantes de (D-R).

**Tableau VI.04 : Valeurs des constantes de Dubinin-Radushkevich  $K_{ads}$  et  $q_m$ .**

	$K_{ads} (j^2 \cdot mol^{-2})$	$q_m (mg \cdot g^{-1})$	$R^2$
valeur	$6.643 \cdot 10^{-9}$	2.472	0,940

L'application de ce modèle permet aussi la détermination de l'énergie libre moyenne d'adsorption qui est exprimée comme suit suivante [86,87].

$$E_{ads} = \frac{1}{\sqrt{-2 \cdot k_{ads}}} \quad (20)$$

Nous avons trouvé une énergie moyenne d'adsorption de  $E_{ads} = 8.675 \text{ k.J.mol}^{-1}$ . Selon la littérature [89,90] une valeur d'énergie moyenne d'adsorption inférieure à  $8 \text{ k.J.mol}^{-1}$  indique que la nature d'adsorption est physique. Par contre une valeur d'énergie moyenne d'adsorption comprise entre  $8$  et  $16 \text{ k.J mol}^{-1}$  indique que la nature d'adsorption est chimique. Notre valeur d'énergie de  $8.675 \text{ k.J.mol}^{-1}$  prouve que la nature de l'adsorption est donc chimique.

L'examen des résultats (**Tableau VI.05**) obtenus d'après l'application des trois modèles montre que le modèle de Langmuir est le mieux approprié et le plus convenable pour la représentation de l'isotherme d'adsorption pour le matériau étudié. En effet, la valeur du coefficient de corrélation du modèle Langmuir tend vers 1.

**Tableau VI.05 : Comparaison des coefficients de corrélation des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich.**

	isotherme Langmuir	isotherme Dubinin-Radushkevich	isotherme Freundlich
coefficients de corrélation	$R^2$ 0,999	$R^2$ 0,940	$R^2$ 0,907

## VI.6 Dynamique de l'adsorption du cadmium sur la zéolithe Na-P1

Pour examiner le mécanisme dirigeant le processus de l'adsorption et déterminer l'ordre de l'adsorption, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés pour tester les données expérimentales. Nous avons appliqué les modèles de cinétiques de pseudo premier ordre et de pseudo deuxième ordre.

### VI.6.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle de cinétique du pseudo premier ordre est donnée selon l'équation de Lagergren [92]:

$$\log[q_e - q_t] = \log(q_e) - \frac{K_{\text{lads}} \cdot t}{2.303} \quad (21)$$

Où :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),

$q_t$  : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'instant  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),

$K_{\text{lads}}$  : constante de vitesse d'adsorption ( $\text{s}^{-1}$  ou  $\text{min}^{-1}$ ).

Les constantes  $K_{\text{lads}}$  sont déduites de la pente de la droite représentant  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps (min). (Figure VI.16 et VI.17).

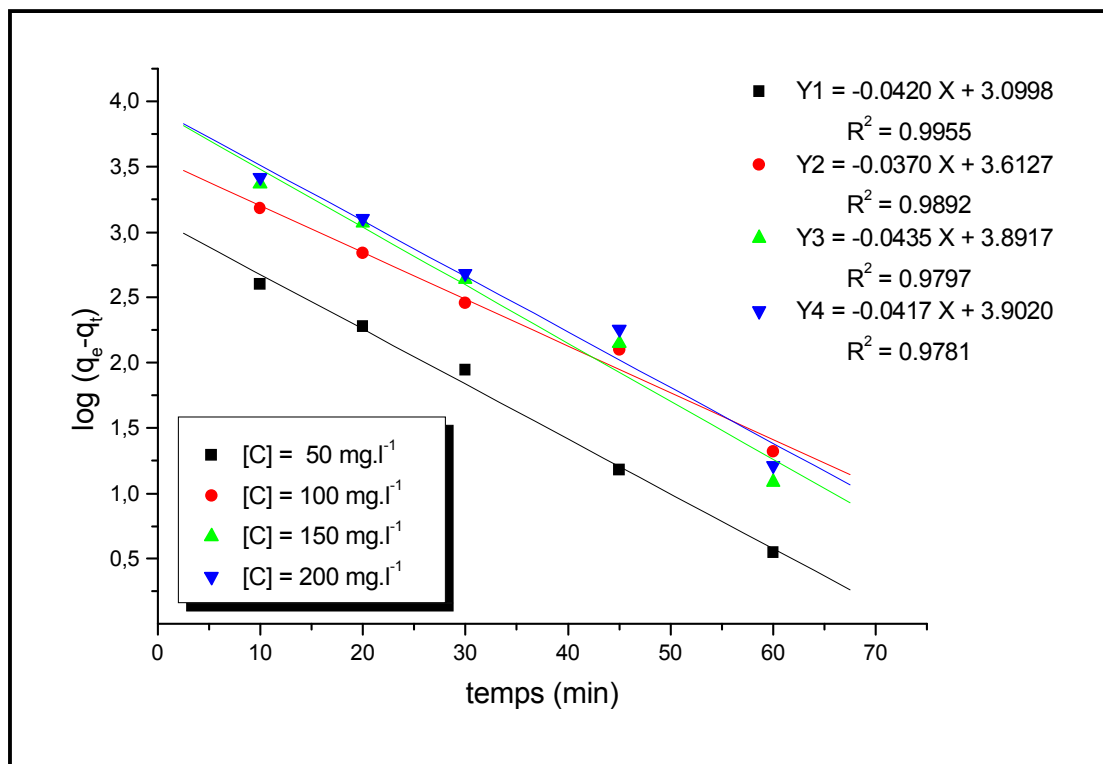


Figure VI.16 :  $\log(q_e - q_t)$  en fonction de  $t(\text{min})$  à différentes concentrations de  $\text{Cd}^{2+}$ .

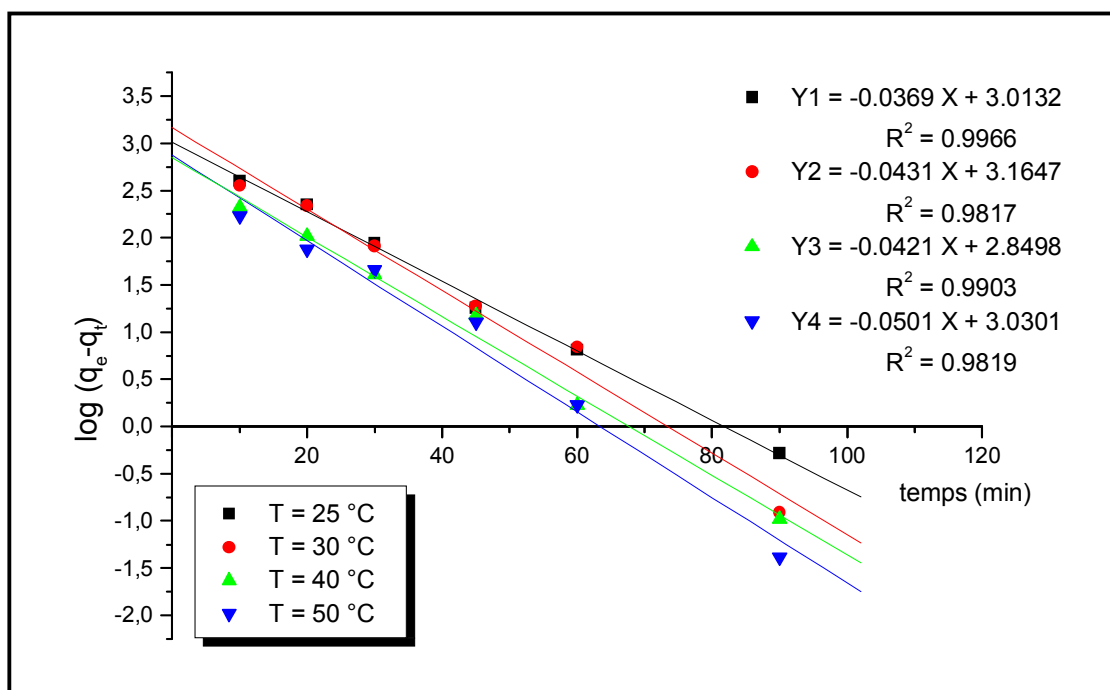


Figure VI.17 :  $\log(q_e - q_i)$  en fonction de  $t(\text{min})$  à différentes températures.

Le **Tableau VI.06** donne les valeurs des constante de vitesses  $K_{1\text{ads}}$  ( $\text{min}^{-1}$ ), les quantités adsorbées expérimentales ( $q_e$ ) et calculée ( $q_{e\text{ cal}}$ ) ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$  à différentes concentrations et températures. Nous constatons une augmentation des valeurs de  $K_{1\text{ads}}$  de  $8,613 \times 10^{-2}$  à  $1.008 \times 10^{-1}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) avec l'accroissement de la température de 25 à 50 °C.

**Tableau VI.06 : Valeurs des constantes d'adsorption  $k_{1\text{ads}}$ , et capacité d'adsorption  $q_e$  (exp),  $q_e$  (cal) et  $R^2$**

Pseudo premier ordre				
$C_0(\text{mg.L}^{-1})$	$K_{1\text{ads}} (\text{min}^{-1}) \times 10^2$	$q_e^{\text{exp}} (\text{mg.g}^{-1})$	$q_e^{\text{cal}} (\text{mg.g}^{-1})$	$R^2$
50	9,672	22,255	22,193	0,995
100	8,521	39,152	37,065	0,989
150	9,995	47,025	48,994	0,979
200	9,603	47,500	49,501	0,978
T °C	$K_{1\text{ads}} (\text{min}^{-1}) \times 10^2$	$q_e^{\text{exp}} (\text{mg.g}^{-1})$	$q_e^{\text{cal}} (\text{mg.g}^{-1})$	$R^2$
25	8,613	22,250	20,352	0,996
30	9,695	20,326	23,681	0,984
40	9,603	16,250	17,284	0,992
50	10,08	14,000	17,721	0,981

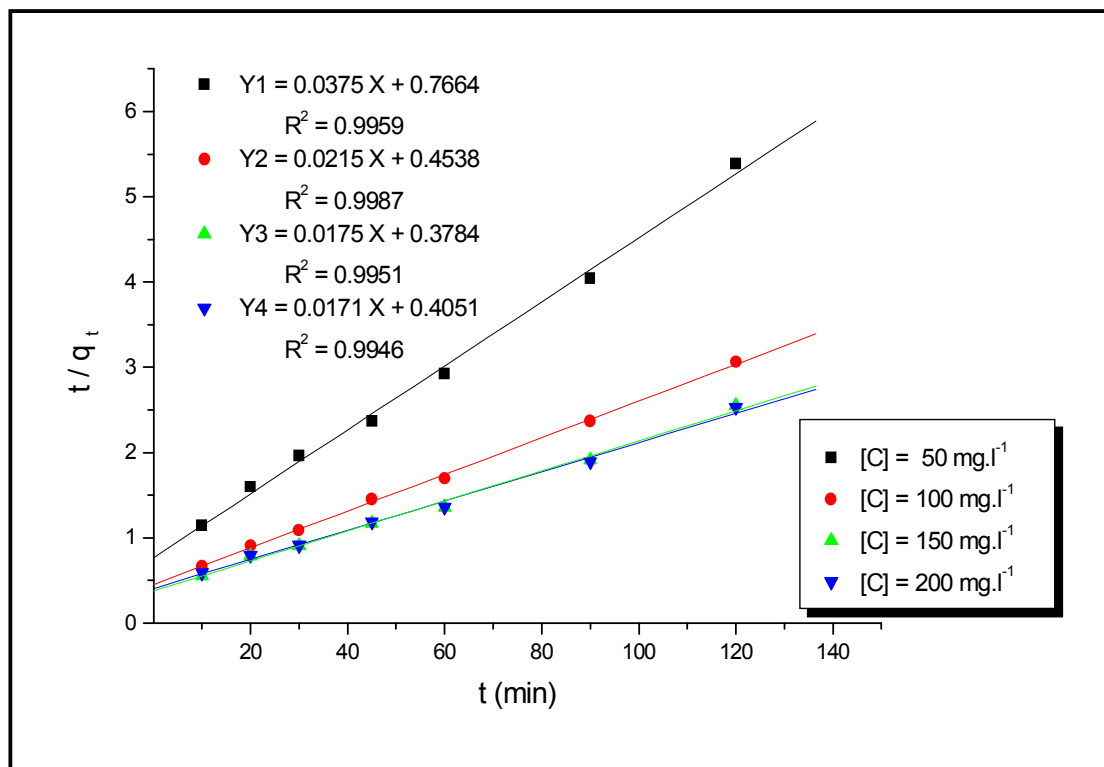
### VI.6.2 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Ce modèle cinétique est exprimé par l'équation :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{2ads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (22)$$

Où  $K_{2ads}$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

La constante de vitesse  $K_{2ads}$  est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant  $t/q_t$  en fonction de  $t$ . Les **Figures VI.18** et **VI.19** montrent les courbes cinétiques du pseudo second ordre de l'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 à différentes concentrations et températures.



**Figure VI.18 :** courbes cinétiques du pseudo second ordre de l'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  par la zéolithe Na-P1 à différentes concentrations.

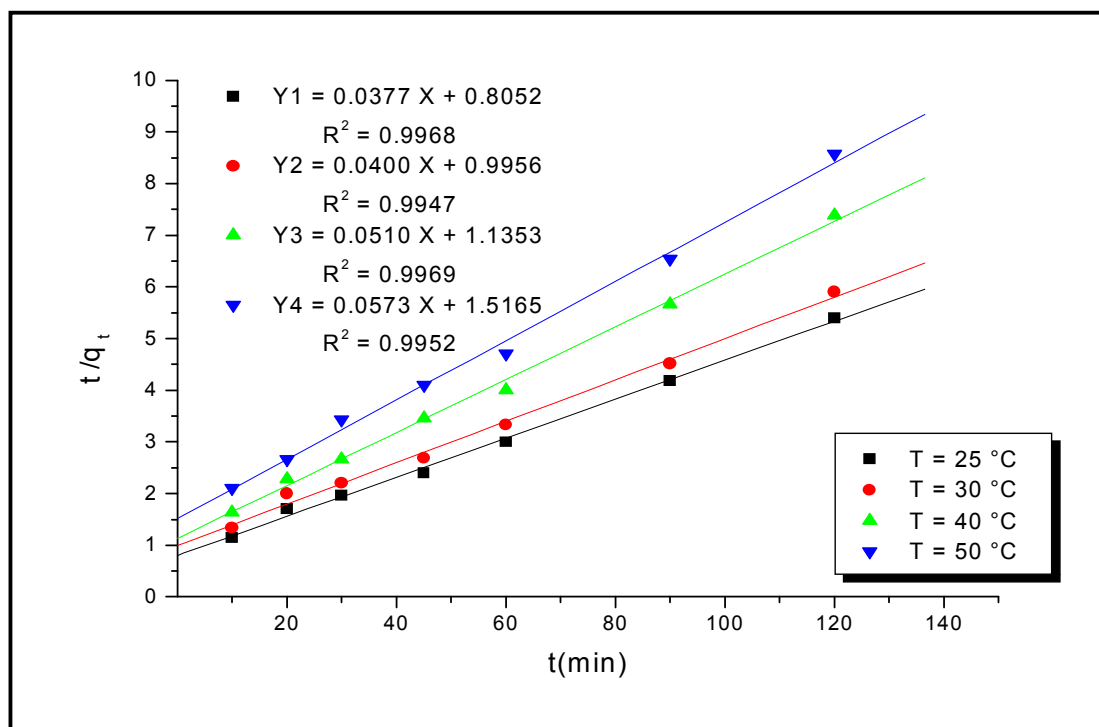


Figure VI.19 : courbes cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du Cd<sup>2+</sup> par la zéolithe Na-P1 à différentes températures.

Le **Tableau VI.07** donne aussi les valeurs des constantes de vitesses  $K_{2ads}$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ), les quantités adsorbées expérimentales  $q_e(\text{exp})$  et calculée  $q_e(\text{cal})$  ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$  à différentes concentrations et températures. Nous constatons une augmentation des valeurs de  $K_{2ads}$  de  $1,765 \times 10^{-3}$  à  $2,165 \times 10^{-3}$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) avec l'accroissement de la température de 25 à 50 °C

**Tableau VI.07 : Valeurs des constantes d'adsorption  $k_{2ads}$ , et capacité d'adsorption  $q_e(\text{exp})$ ,  $q_e(\text{cal})$  et  $R^2$**

Pseudo deuxième ordre				
$C_0(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$K_{2ads}(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \times 10^3$	$q_e^{\text{exp}}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_e^{\text{cal}}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
50	1,834	22,2550	26,666	0,995
100	1,018	39,1527	46,511	0,998
150	0,818	47,0250	56,818	0,995
200	0,721	47,5000	58,479	0,994
T °C	$K_{2ads}(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \times 10^3$	$q_e^{\text{exp}}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_e^{\text{cal}}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
25	1,765	22,250	26,525	0,996
30	1,607	20,326	25,000	0,994
40	2,300	16,250	19,569	0,996
50	2,165	14,000	17,452	0,995

Pour Comparer quantitativement l'applicabilité des modèles de pseudo première ordre et de pseudo deuxième ordre, la déviation standard  $\Delta q$  est calculé par la relation suivante :

$$\Delta q = 100 \times \sqrt{\frac{\sum \left[ \frac{(q_t^{\text{exp}} - q_t^{\text{cal}})^2}{q_t^{\text{exp}}} \right]}{n - 1}} \quad (23)$$

Où  $n$  : le nombre des points des données.

Le **Tableau VI.08** donne les valeurs des de la déviation standard  $\Delta q$ .

**Tableau VI.08 : Les valeurs de la déviation standard  $\Delta q$**

	La déviation standard $\Delta q$	
	concentration	température
<b>Pseudo premier ordre</b>	6,97 %	14,78 %
<b>Pseudo deuxième ordre</b>	16,90 %	17,90 %

D'après  $\Delta q$ , les valeurs de  $R^2$  et les valeurs de  $q_e$  (cal) des deux modèles cinétique du premier ordre et du second ordre, le modèle cinétique du premier ordre est le plus adéquat.

Nous avons aussi déterminé l'énergie d'activation de la réaction d'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  par la zéolithe Na-P1. Nous avons utilisé la loi d'Arrhenius qui permet d'exprimer  $K_{\text{Iads}}$  en fonction de la température [90] :

$$k_{\text{Iads}} = A_0 \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{rea}}}{R \cdot T}\right) \quad (24)$$

où

$A_0$  : facteur de fréquence

$E_{\text{rea}}$  : Énergie d'activation de la réaction

$T$  : température (kelvin)

$R$  : constante des gaz parfait.

En traçant  $\ln K_{\text{Iads}}$  en fonction de  $1/T$ , nous déterminons  $E_{\text{rea}}$  comme le montre la **Figure VI.20**.

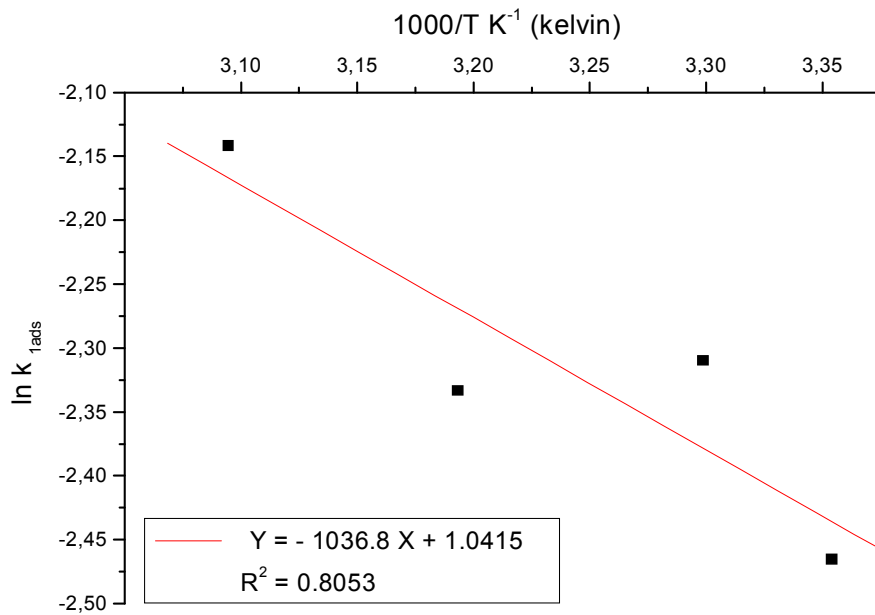


Figure VI.20 variation de  $\ln K_{1ads}$  en fonction de  $1/T$  .

Les Valeurs de l'énergie de la réaction et du facteur de fréquence sont données dans le **Tableau VI.09**.

**Tableau VI.09 : Énergie d'activation et facteur de fréquence.**

	$E_{rea}$ (Kj.mol <sup>-1</sup> )	$A_0$ (g mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
<b>valeur</b>	8.619	2.833

Nous observons que l'ordre de grandeur de la valeur de l'énergie calculée reste dans le domaine des énergies d'activation les plus connues [92,93].

### VI.7 Détermination du coefficient de diffusion intra particule :

Afin de comprendre le mécanisme de diffusion des ions Cd<sup>2+</sup> dans la zéolithe Na-P1, nous rappelons les différentes étapes d'adsorption :

- 1 - diffusion dans la film : le soluté est transporté jusqu'à la surface externe du film.
- 2 - transfert ou passage du soluté jusqu'aux pores de l'adsorbant : c'est la diffusion intra particule.
- 3 - adsorption du soluté à l'intérieur des pores de l'adsorbant.

L'étape 3 ne peut être l'étape déterminante de la vitesse. Par, contre, les 2 premières étapes peuvent donner 3 cas :

- a - lorsque le transport externe l'emporte sur le transport interne, l'équation de vitesse est régit par la diffusion intra particule.
- b - lorsque le transport interne l'emporte sur le transport externe, l'équation de vitesse est régit par la diffusion dans le film.
- c - les deux transports sont égaux, la diffusion est dans ce cas impossible [95].

Dans ce sens, nous avons utilisé un modèle basé sur les lois de Fick et utilisant l'équation de Helfferich [96]. Cette équation utilisée, en première fois par Boyd et al [97] est exprimée par :

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_i \cdot n^2 \pi^2 \cdot t}{r_0^2}\right) \quad (25)$$

où

$D_i$  : coefficient de diffusion initial

$n$  : nombre entier

$r_0$  : rayon de la particule solide sphérique

$q_t$  : quantité du  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbée à l'instant  $t$

$q_e$  : quantité du  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbée à l'équilibre

La résolution de cette équation passe par deux approximations, l'une au temps courts et l'autre aux temps longs.

Aux temps courts, le coefficient de diffusion  $D_i$  sera calculé à partir de l'équation 26

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{r_0} \left( \frac{D_i \cdot t}{\pi} \right)^{0.5} \quad (26)$$

La pente à l'origine (partie linéaire initiale de la courbe) nous permettra de déterminer le coefficient de diffusion aux temps courts [90].

En portant  $\frac{q_t}{q_e}$  en fonction de  $t^{1/2}$ , le calcul de la pente  $p = \frac{6}{r_0} \left( \frac{D_i \cdot t}{\pi} \right)^{0.5}$  donne  $D_i = \frac{p^2 \pi r_0^2}{36}$ .

Quand la diffusion intra particule est l'étape limitante de l'adsorption, les courbes  $\left( \frac{q_t}{q_e} = f(t^{1/2}) \right)$  doivent être des droites passant par l'origine.

Les Figure VI.21 et Figure VI.22 montrent des droites passant par l'origine. Ce qui implique que l'étape limitante de l'adsorption des ions de  $Cd^{2+}$  dans la zéolithe Na-P1 est bien gouvernée par la diffusion intra particule à différentes températures et concentrations.

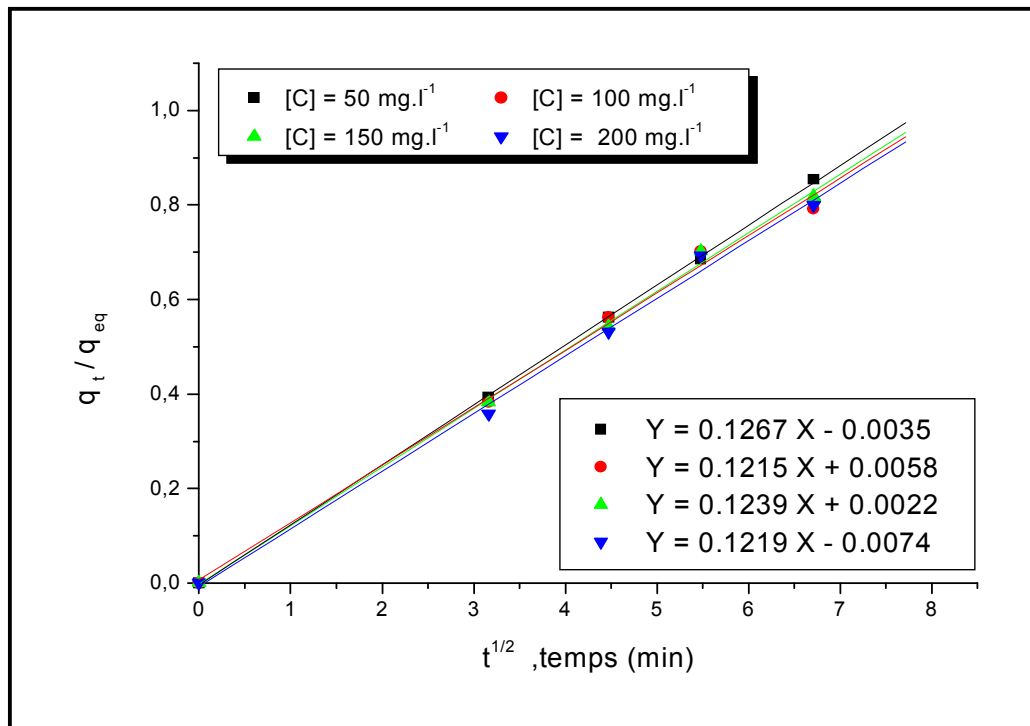


Figure VI.21 : ( $q_t / q_e$ ) en fonction de  $t^{1/2}$  de la diffusion du  $Cd^{2+}$  dans la zéolithe Na-P1 à différentes concentrations.

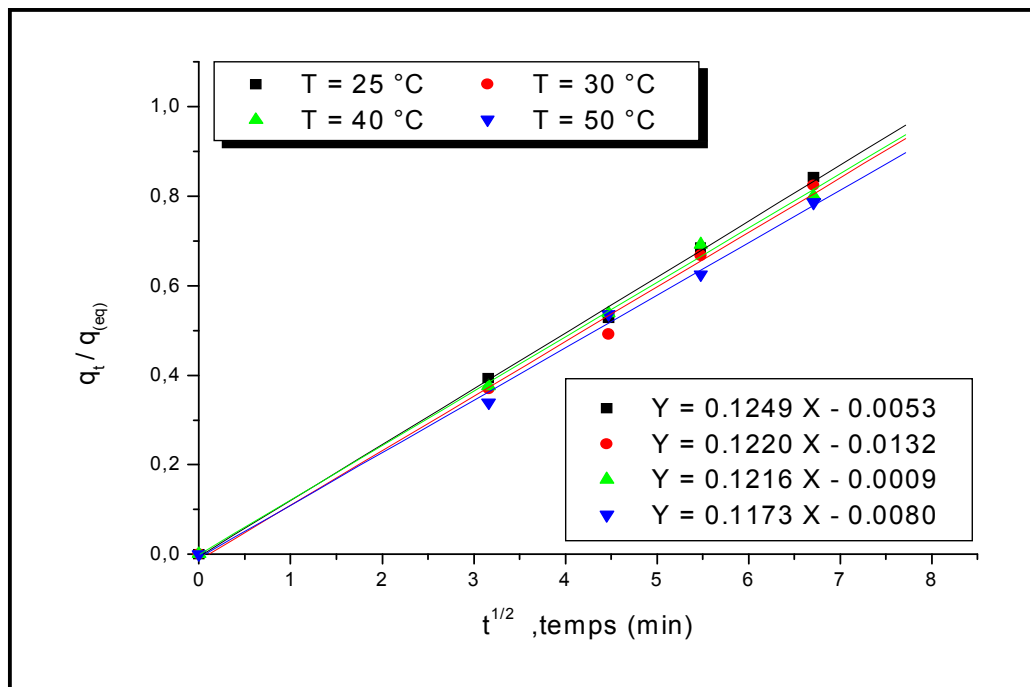


Figure VI.22 : ( $q_t / q_e$ ) en fonction de  $t^{1/2}$  de la diffusion du  $Cd^{2+}$  dans la zéolithe Na-P1 à différents températures .

Les valeurs des coefficients de diffusion aux temps courts  $D_i$  sont regroupées dans le **Tableau VI.10**.

**Tableau VI.10 : Coefficient de diffusion de l'adsorption du  $Cd^{2+}$  par la zéolithe Na-P1 aux temps courts**

Les valeurs des coefficients de diffusion aux temps courts ( $cm^2 \cdot min^{-1}$ ) $\times 10^{13}$ .	
<b>Concentration (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	
50	1,314
100	1,209
150	1,255
200	1,215
<b>Température °C</b>	
25	1,275
30	3,853
40	3,796
50	3,538

L'application de la relation (27) aux résultats expérimentaux permet aussi de déterminer graphiquement les coefficients de diffusion intra particulaire pour le temps longs.

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \left(\frac{D_f}{r_0^2}\right) \cdot \pi^2 \cdot t \quad (27)$$

Le calcul de la pente  $\left(p = \frac{D_f}{r_0^2} \cdot \pi^2\right)$  nous donne  $\left(D_f = -\frac{p \cdot r_0^2}{\pi^2}\right)$ .

La pente de la partie finale de la droite  $\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)$  en fonction du temps permet la détermination de la valeur de  $D_f$  (**Figures VI.23 et VI.24**).

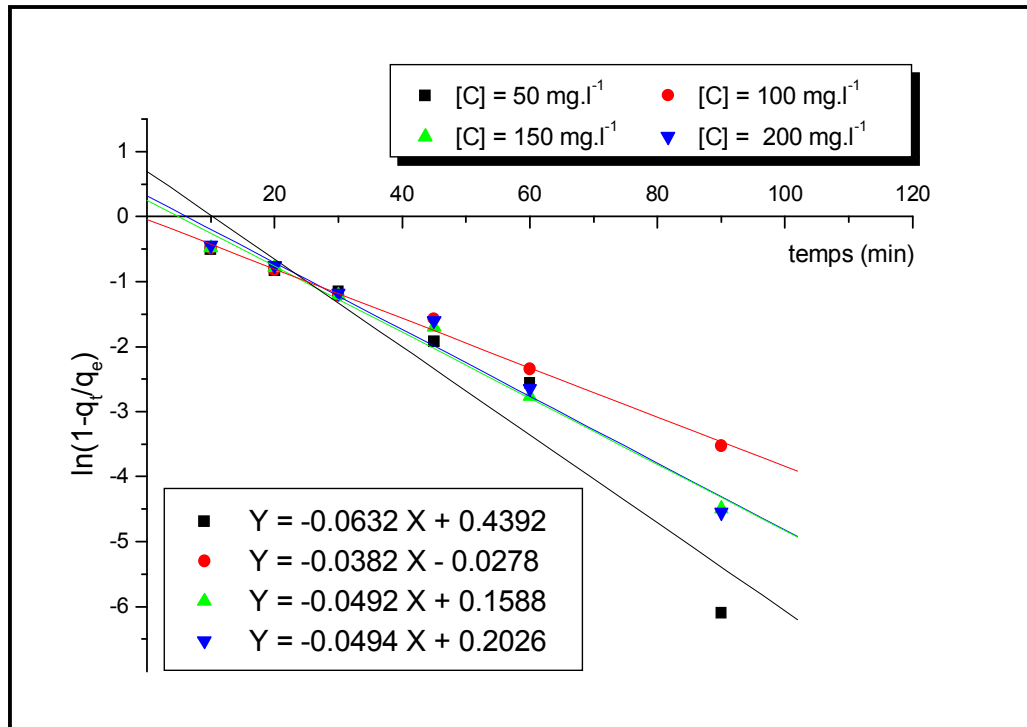


Figure VI.23 : le coefficient de diffusion aux temps longs en fonction de la concentration

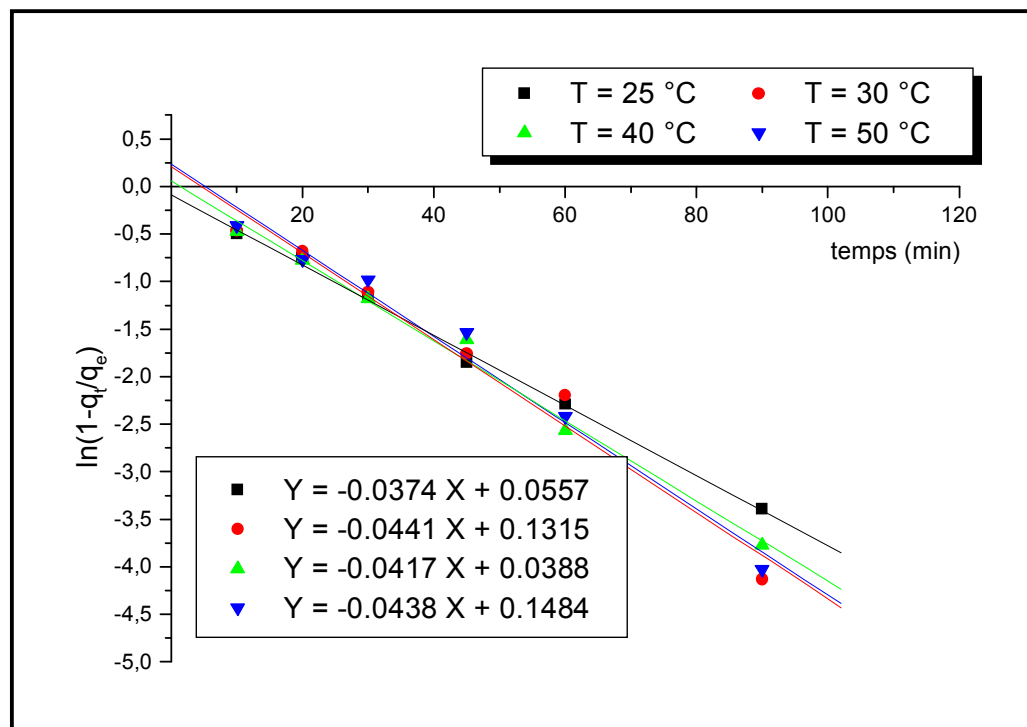


Figure VI.24 : le coefficient de diffusion aux temps longs en fonction de la température

Les valeurs des coefficients de diffusion aux temps longs  $D_f$  sont regroupées dans le **Tableau VI.11**.

**Tableau VI.11 : Coefficient de diffusion de l'adsorption du Cd<sup>2+</sup> par la zéolithe Na-P1 aux temps longs**

Les valeurs des coefficients de diffusion aux temps longs (cm <sup>2</sup> .min <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>13</sup> .	
<b>Concentration (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	
50	6,018
100	3,641
150	4,678
200	4,697
<b>Température °C</b>	
25	3,556
30	4,202
40	3,965
50	4,174

D'après ces résultats, nous constatons que les valeurs du coefficient de diffusion  $D_i$  restent presque constantes ( $1,315 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ) en augmentant la concentration de 50 à 200 mg.L<sup>-1</sup>. Par contre, elles augmentent légèrement avec l'augmentation de la température de  $1,275 \cdot 10^{-13}$  à  $3,538 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ .

De même, les valeurs de  $D_f$  subissent des variations. Elles diminuent en fonction de l'augmentation de la concentration (de  $3,018 \cdot 10^{-13}$  à  $4,697 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ) contrairement aux valeurs de  $D_i$ . Elles augmentent aussi en fonction de l'augmentation de la température de  $3,556 \cdot 10^{-13}$  à  $4,174 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ .

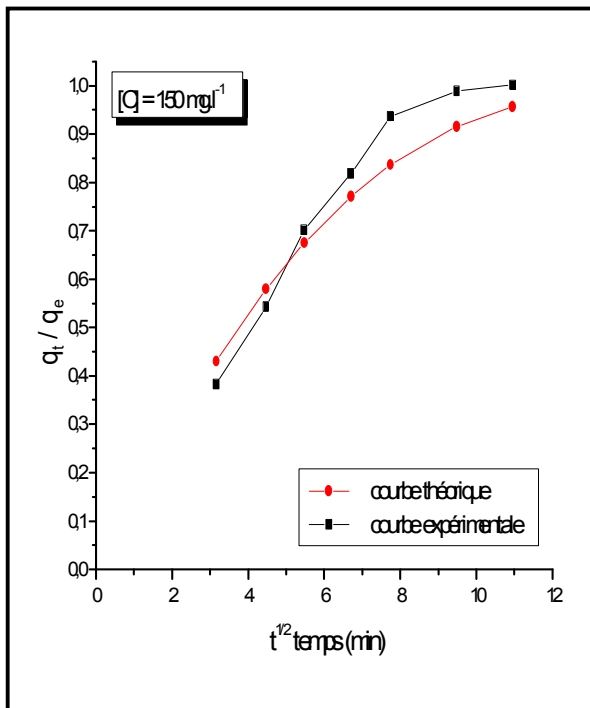
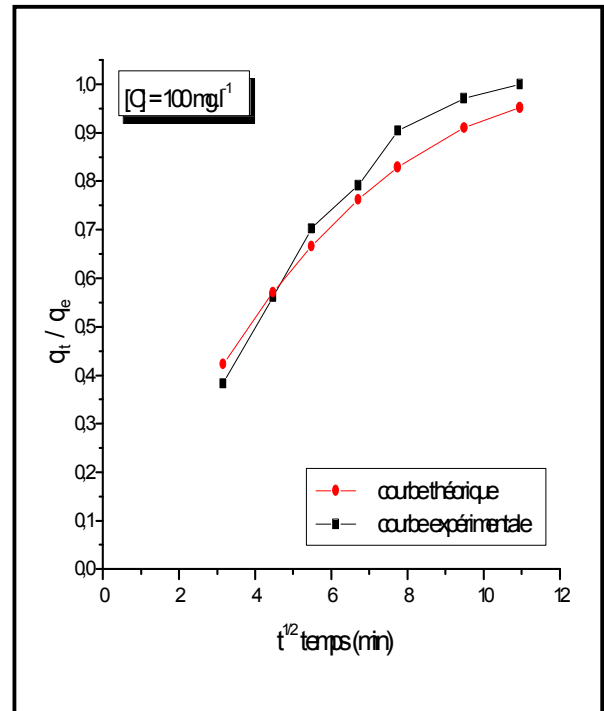
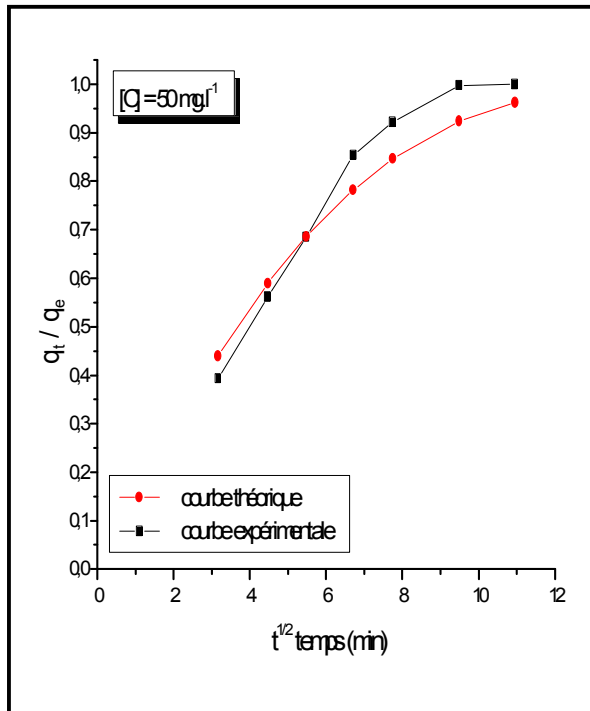
Afin d'expliquer ces différences de valeurs des coefficients de diffusion  $D_i$  et  $D_f$ , nous avons procédé à valider le modèle de Fick aux temps courts et longs.

#### VI.7.1 Validation du modèle de Fick aux temps courts et longs :

Pour vérifier la validité de l'approximation effectuée aux temps courts qui découle des lois de Fick, une comparaison des courbes expérimentales et celles théoriques a été effectuée.

Les courbes théoriques sont tracées en remplaçant les coefficients de diffusion  $D_i/r_0^2$  ainsi que  $D_f/r_0^2$  expérimentaux dans l'équation principale (25).

Les **Figure VI.25** et **VI.26** présentent les comparaisons des courbes expérimentales et théoriques aux temps courts et longs respectivement.



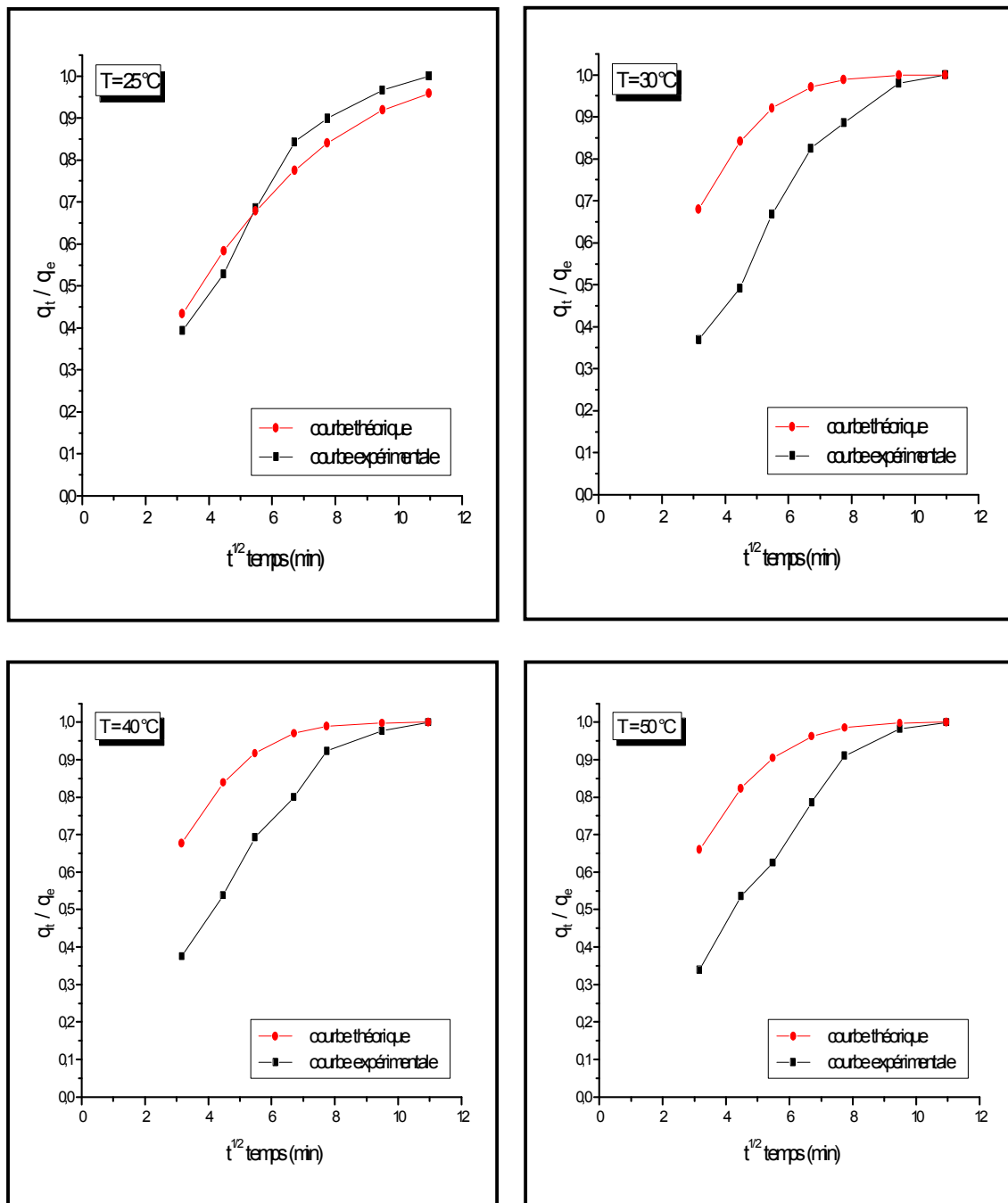
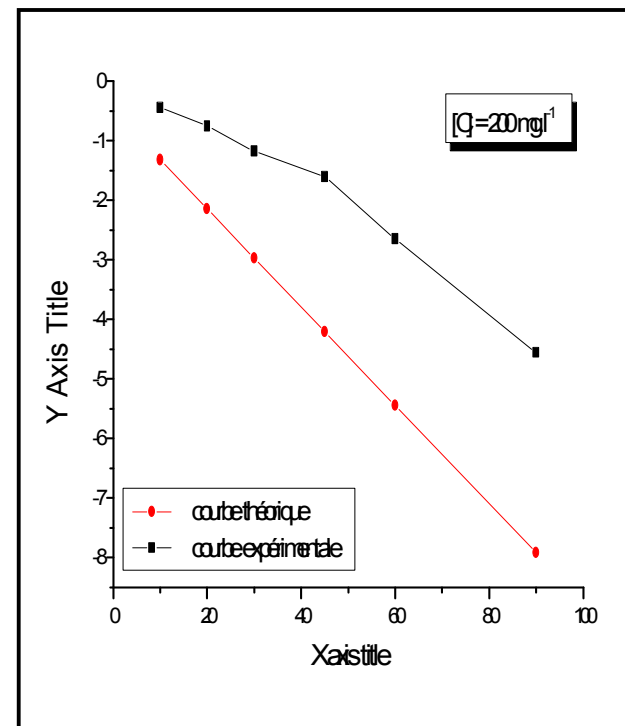
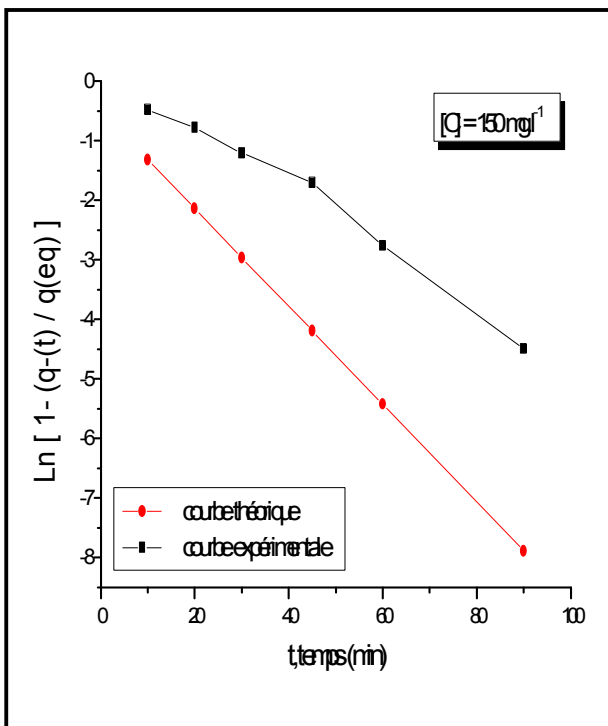
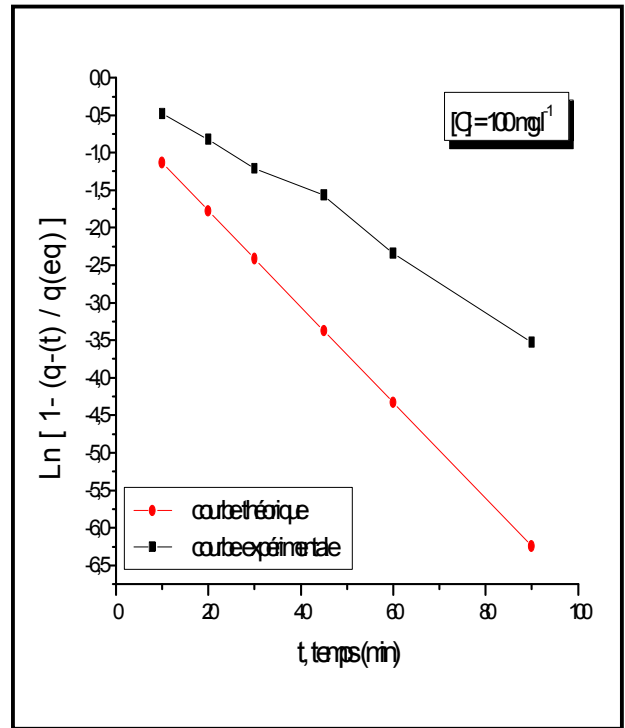
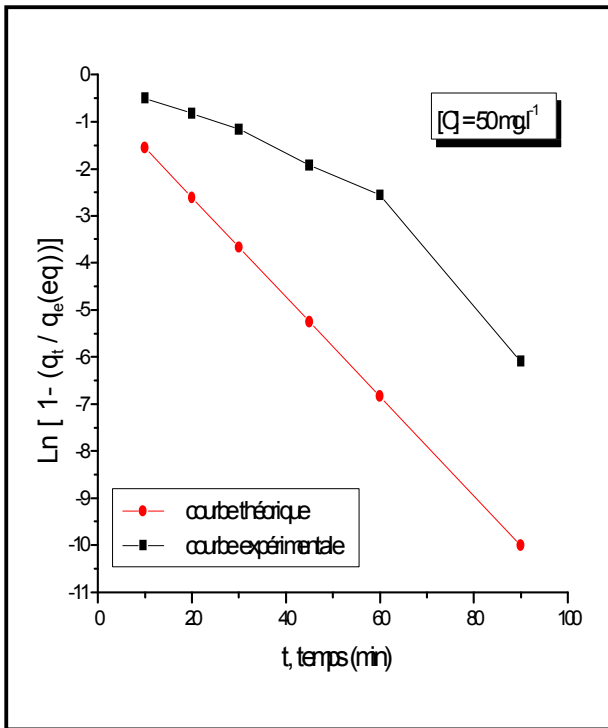


Figure VI.25 : Comparaison des courbes expérimentales et théoriques aux temps courts.

Nous remarquons que les courbes expérimentales et théoriques sont presque superposables aux temps courts, ce qui indique que la validité de l'approximation de la loi de Fick est vérifiée.



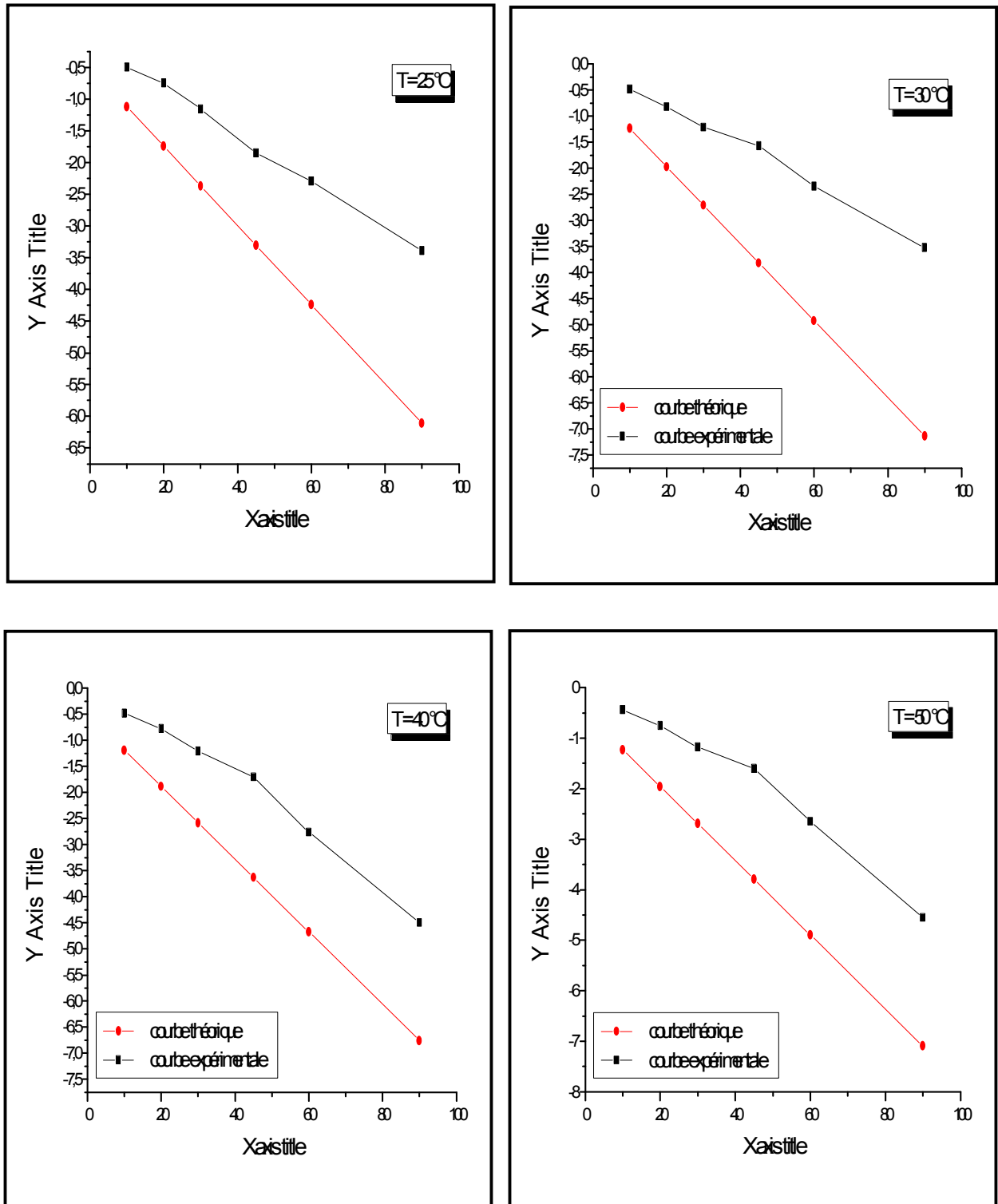


Figure VI.26 : Comparaison des courbes théoriques et expérimentales aux temps longs

Par contre, Les courbes expérimentales et théoriques ne sont pas superposables dans le cas des temps longs. Ce qui indique que la loi de Fick n'est pas valide dans ces conditions.

### VI.6.2 Détermination de l'énergie d'activation de la diffusion

L'énergie de l'activation pour la diffusion de  $\text{Cd}^{2+}$  a été calculée à partir de l'équation d'Arrhenius [98]

$$\ln D_i = \ln D_0 - \frac{E_{\text{dif}}}{RT} \quad (28)$$

où :

$D_0$  : facteur de fréquence

$E_{\text{dif}}$  : Énergie d'activation de la diffusion

T : température (kelvin)

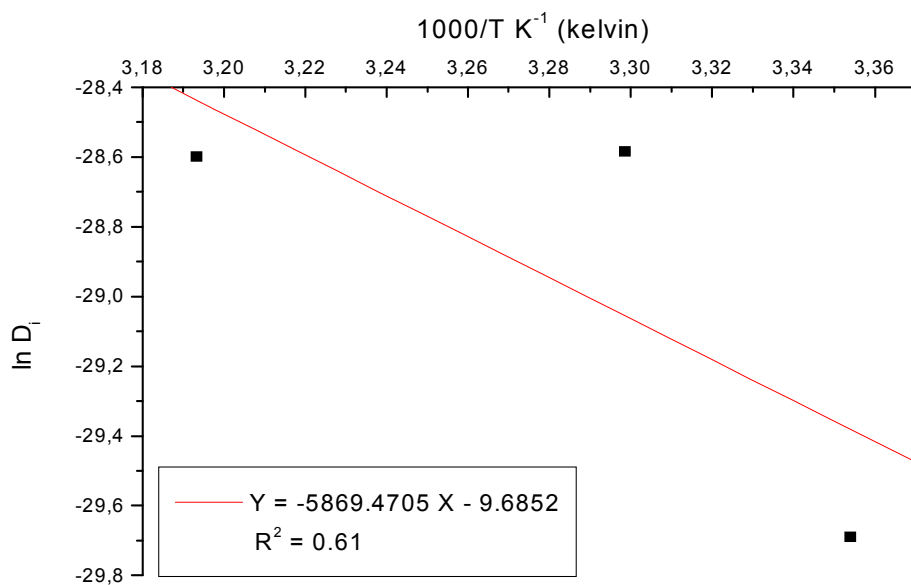
R : constante des gaz parfait.

En traçant  $\ln D_i$  en fonction de  $1/T$ , nous déterminons  $E_{\text{dif}}$ . La **Figure VI.27** présente la variation de  $\ln D_i$  en fonction de  $1/T$  pour les différents matériaux étudiés.

Le calcul de  $E_{\text{dif}}$  sera effectué pour l'intervalle de température 298 à 313 K. Les valeurs de  $E_{\text{dif}}$  sont données dans le **Tableau VI.12**.

**Tableau VI.12 : Énergie d'activation de la diffusion  $E_{\text{dif}}$  et  $D_0$**

	$E_{\text{dif}}$ (Kj.mol <sup>-1</sup> )	$D_0$ (m <sup>2</sup> .S <sup>-1</sup> )
valeur	48.799	6.219 10 <sup>-5</sup>



**Figure VI.27 : Variation de  $\ln D_i$  en fonction de  $1/T$**



**Conclusion**

## CONCLUSION GENERALE

D'après les résultats obtenus dans ce mémoire, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- la zéolithe Na-P1 a été obtenue par synthèse hydrothermale à une température de cristallisation de 100 °C et pendant 24 h.

- La caractérisation de la zéolithe Na-P1 a été faite par DRX, MEB, ATD, TG, FX et FTIR. Cette caractérisation a permis l'identification de la phase Na-P1 et identifier les bandes d'adsorption infrarouge attribuées aux différentes liaisons Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O, Si-O et Al-O de la structure de la zéolithe. L'analyse thermique différentielle a permis de mettre en évidence une des hydroxylation de surface de la zéolithe Na-P1 qui se traduit par une perte des -OH (groupement hydroxyl) à partir de 300 °C. Par contre, la structure de la zéolithe Na-P1 est stable thermiquement jusqu'à une température de 900 °C. La même de la surface spécifique du matériau par la technique BET a donné une valeur de 280 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et un volume poreux de l'ordre de 8.10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

- La réactivité de la zéolithe Na-P1 a été mis en évidence par adsorption des ions Cd<sup>2+</sup> à partir de solutions aqueuses. Les conditions optimales d'adsorption des ions Cd<sup>2+</sup> sur cette zéolithe sont : [Cd<sup>2+</sup>] = 50 mg.L<sup>-1</sup>, pH = 6, rapport solide liquide = 2 et T = 25 °C. l'adsorption est favorisée à température ambiante est favorisée à température ambiante (25 °C). L'étude thermodynamique a montré que le phénomène d'adsorption est exothermique ( $\Delta H = -59.107$  KJ.mol<sup>-1</sup>).

- L'étude des isothermes d'adsorption en appliquant 3 modèles différents (Langmuir, Freundlich et Dubinin Radushkevich) a montré que celui de langmuir est plus approprié et que selon la valeur de la constante adimensionnelle ( $R_L$ ) de 0,109, l'adsorption est favorable. L'énergie moyenne d'adsorption ( $E_{ads}$ ) de 8,675 KJ.mol<sup>-1</sup>, calculée à partir du modèle D-R, montre que la nature de l'adsorption est chimique.

- L'étude cinétique de l'adsorption des ions Cd<sup>2+</sup> par la zéolithe Na-P1 a montré que l'ordre du processus d'adsorption le plus adéquat est celui du pseudo premier ordre.

---

- L'étude de la diffusion intra particule des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur la zéolithe Na-P1 a montré qu'effectivement que la diffusion intra particule est l'étape limitante de l'adsorption en utilisant la loi de Fick aux temps courts. Les courbes  $\left(\frac{q_t}{q_e} = f(t^{1/2})\right)$  obtenues sont toutes des droites passant par l'origine et les valeurs des coefficients de diffusion ( $D_i$ ) sont de même ordre de grandeur que celles obtenues par d'autres auteurs.

- Enfin, la zéolithe Na-P1 peut être utilisée comme échangeur ou adsorbant d'ions tel le cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) à partir de solutions aqueuses.

En perspective, nous envisageons l'utilisation d'autres modèles tels d'Einstein et Blauchard pour l'étude de diffusion intra particule des ions métalliques à travers les pores des zéolithes.

---



**Références**

**Bibliographie**

---

*Références Bibliographique*

---

- [01] A.Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm, 1756, 18, 120.
- [02] Gauthier Wine, université louis pasteur de strasbourg, thèse de doctorat, 2004
- [03] H.Eichhorn, Fpoggendor, Ann. Phys. Chem., 1858, 105, 126.
- [04] G.Friedel, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 1896, 19 (14), 96.
- [05] Mc J.W.Bain, "The sorption of gases and vapors by solids", George Routledge & Sons, Londres, 1932, chap 5.
- [06] D.Breck, W.Eversole, R.Milton, T.Reed, T.Thomas, J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 5963.
- [07] T.Reed, D.Breck, J.Am. Chem. Soc., 1956, 78, 5972.
- [08] R.W.Grosse, E.M.Flanigen, U.S. Patent 4,061,724, (1977).
- [09] D.E.W.Vaughand, dans "Industrial uses of zeolite catalysts, the properties and applications of zeolites", éditeur R.P. Townsend, The chemical Society, Londres, (1980), p,294
- [10] S.T.Wilson, B. M.Lok, C. A.Messina, T.R.Cannan, E.M.Flanigen, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 1146.
- [11] J.Patarin, J.L.Paillaud, H.Kessler, Handbook of porous solids, Ed. F.Schüth, K.S.W.Sing, J.Weitkamp, WILEY-VCH, Weinheim, 2002, vol. IV, 815.
- [12] D.M.Bibby, M.P.Dale, Nature, 1985, 317, 157.
- [13] E.M.Flanigen, R.L.Patton, U. S. Patent 4,073,865, (1978).
- [14] J.L.Guth, H.Kessler, R.Wey, "New developments in zeolite science and technology", Stud. Surf. Sci. Catal., Ed. Y.Murakami, A.Iijima, J.W.Ward, Elsevier, Amsterdam, 1986, 28, 121.
- [15] Bogdan HARBUZARU, thèse de doctorat, l'Université de Haute Alsace, 2003
- [16] CH.Baerlocher, W.M.Meier, D.H.Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types" 5th revised edition, Elsevier, 2001.
- [17] E.M.Flanigen in proceedings 5<sup>th</sup> Inter .conf. zeolithe, L.V.C.Rees(ED),Naples,Italy,june 2-6, p.780(1982)
- [18] S.T.Wilson, B.M.Lok et E.M.Flanigen, Application: EP43562, 1982.
- [19] B.M.Lok, C.A.Messina, R.L.Patton, R.T.Gajek, T.R.Cannan et E.M.Flanigen, Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline
-

- inorganic solids, *Journal of the American Chemical Society* 1984, 106, 6092-6093.
- [20] E.M.Flanigen, B.M.Lok, R.L.Patton et S.T.Wilson, Aluminophosphate molecular sieves and the Periodic Table, *Studies in Surface Science and Catalysis* 1986, 28, 103-112.
- [21] D.W.Breck, *J.Chem. Education* 41(12), 678,(1964)
- [22] C.Knight, S.D.Kinrade, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 106, 3329.
- [23] W.Schmidt, "Handbook of porous solids", Ed. F.Schüth, K.S.W.Sing, J.Weitkamp, WILEY-VCH, Weinheim, 2002, vol II, 1087.
- [24] J.V.Smith, *Adv. Chem. Ser.* 101, Editeurs E.M. Flanigen et L.B. Sand, Am.Chem.Soc, washington DC,1971 p .173
- [25] E.Bruc .E.Leach, *Applied industrial catalysis*, Academic Press Inc, New Yourk, 1984
- [26] K.Fischer, and V.Schramm, "Crystal structure of gismondite, a detailed refinement" , *Adv. Chem. Ser.*, 101, 250-258 (1971)
- [27] W.Van Erp, H.W.Kouwenhover, J.M.Nanne, *Zeolites*, 1987, 7, 286.
- [28] X.Xu, W.Yang, J.Liu, L.Lin, *Adv. Mater.*, 2000,12,3,195
- [29] R.M.Barrer, J.W.Buynham, F.W.Bultitude, W.M.Meier, *J. Chem. Soc.*, 1959, 195.
- [30] E.M.Flanigen, D.W.Breck, 137<sup>th</sup> Nat. Meeting of the ACS, Cleveland, Ohio, 1960, 33 M.
- [31] J.L.Guth, P.Caullet, *J. Chim. Phys.*, 1986, 83, 155.
- [32] J.L.Guth, H.Kessler, "Catalysis and zeolites", Ed. Weitkamp J., Puppe L., Springer-Verlag, Berlin, 1999, 1.
- [33] D.P.Serrano, R.van Grieken, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 2391.
- [34] K.Hamilton, E.N.Coker, A.Sacco, A.G.JR.Dixon, R. W.Thompson, *Zeolites*, 1993, 13, 643.
- [35] T.Antonic, B.Subotic, V.Kaucic, R.W.Thompson, "Porous materials in environmentally friendly process", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Ed. Kiricsi I., Pal-Borbely G., Nagy J. B., Karge H. G., Elsevier, Amsterdam, 1999, 125, 13.
- [36] T.Reed, D.Breck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 5972.
- [37] R.L.Wadlinger, N.Y.Oneonta, E.J.Rosinski, ALMONESSON, C.J.Plank , N. J.Woodbury, U. S. Patent 3,375,205, (1968).
- [38] R.Szostak, *Handbook of molecular sieves*, van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [39] R.J.Argauer; LANDOLT G. R. U. S. Patent 3,702,886, (1972).
- [40] E.M.Flanigen, J.M.Bennet, R.W.Grose, J.P.Cohen, R.L.Patton, R.M.Kirchner, J. V.Smith, *Nature*, 1978, 271, 512.
-

- [41] D.P.Serrano, van GRIEKEN R., P.Sanchez, R.Sanz, L.Rodriguez, *Microporous and mesoporous materials*, 2001, 46, 35.
- [42] G.J.Kim, W.S.Ahn, *Zeolites*, 1991, 11, 745.
- [43] E.M.Flaningen, R.L.Patton, U. S. Patent 4,073,865, (1978).
- [44] KERR G. T., *J. Phys. Chem.*, 1966, 70, 1047.
- [45] HOU L.-Y., THOMPSON R. W., *Zeolites*, 1989, 9, 526.
- [46] R.D.Edelman, D. V.Kudalkar, *Zeolites*, 1989, 9, 492.
- [47] L.Gora, R.W.Thompson, *Zeolites*, 1995, 15, 526.
- [48] R.Szostak, *Molecular sieves*, second edition, Blackie Academic & Professional, London, 1998.
- [49] T.S.R.Prasado Rao, R.B. Borade, A.B.Halgori, *Chem.Express*, 1(12), (1986).
- [50] T.W.Chd.Cynthia, G.H.Kuehl, R.M.Lago, C.D.Chang, *J.Catal*, 93 (2), 451(1985).
- [51] R.N.Meshram, *J.Chem.Tech.Biot*, 37(2), 111 (1987).
- [52] A.V.Kucherov, A.A.SLINKIN, D.A.Kondorat, *J.Md.Catal*; 37(1), 107 (1986).
- [53] N.Gourine, *Memoire De Magister Universite De Boumerdes*. (2003)
- [54] B.A.Dadachev, S.E.Mamedov, *Neftkim*, 20 (1980) 655.
- [55] A.J.Maira, W.N.LAU, C.Y.LEE, P. L. Yue, C.K.Chan, K.L.Yeung, *Chem. Eng. Sci.*, 2003, 58, 959.
- [56] D.W.Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, New York, 1974, p.771.
- [57] P.M.M.Blauwhoff, J.W.Gosselink, E.P.Kieffer, S.T.Sie et W.H.J.Stork, *Catalysis and Zeolite: Fundamentals and Applications*, Weitkamp, J. and Puppe, L. (Eds.), Springer, Berlin, 1999, p. 564.
- [58] J.B.Nagy, P.Bodart, I.Hannus et I.Kiricsi, *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*, Z.Konza and V.Tubac (Technical editors), DecaGen Ltd, Zseged, 1998, p. 192.
- [59] N.F.Chelishchev, "Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use.", *International Committee on Natural Zeolites*, Ed. Ming D.W., Mumpton A., Brockport, New York, 1995, 525.
- [60] R.M.Barrer, *Syntheses and reactions of mordenite*, *Journal of the Chemical Society*, Abstracts 1948, 2158-2163.
-

- [61] A.A.G.Tomlinson, "Modern Zeolites, structure and function in detergents and petrochemicals", Materials Science Foundations , Ed. Magini M., Wöhlbier F. H., Trans Tech Publications Ltd., 1998, vol. III.
- [62] H.Upadek, B.Kottwitz, B.Schreck, Tenside Surfact. Det., 1996, 33, 385.
- [63] A.Dyer, An introduction to zeolite molecular sieves, John Wiley & Sons Ltd., Bath Press, Bath, 1988.
- [64] T.Boix, M.Puche, M.A.Cambolor, A.Corma, U. S. Patent 6,471,939, B1, (2002).
- [65] H.Ghobarkar, O.Schaf, U.Guth, Prog Solid St. Chem., 1996, 27, 29
- [66] C.Schomburg, Y.Rohlfing, G.Schulz-Ekloff, M.Wark, D.Wohrle ,J. Mater.Chem., 2001,11, 2014.
- [67] J.Caro, F.Marlow, M.Wubbenhorst, Adv. Mater., 1994, 6 (5), 413.
- [68] K.Alberti, J.Haas, C.Plog, F.Fetting, Catal. Today, 1991, 8, 509.
- [69] O.P.Tkachenko, E.S.Shpiro, M.Wark, G.Schulz-Ekloff, JAEGER N. I., J. Chem.Soc. Faraday Trans., 1993, **89** (21), 3987.
- [70] M.Wark, G.Schulz-Ekloff, N. I.Jaeger, Catal. Today, 1991, 8, 467.
- [71] P. G.Fifferi, C.Pasquali, M. G.Tocco, I.M.Domini-Pellerano Technol. Aliment. 2003(4), 9.
- [72] P.B.Venuto,Organic catalysis over zeolites: a perspective on reaction paths within micropores ,Microporous Materials 1994
- [73] R.Calvet, M.Terce, J.C.Arviu ,Mise au point bibliographique :Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. Ann. Agron., 31, 413-427, 1980.
- [74] M.El Azzouzi ,Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau . Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Maroc.(1999)
- [75] E.Mechrafi ,Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de Doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat.Maroc.2002
- [76] M.Mekaoui ,Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'état.Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. 2001
- [77] K.S.W.Sing, D.H.Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, et T. Siemieniewska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to
-

- the determination of surface area and porosity (IUPAC). *Pure Appl.Chem.*, 57, 603, 1985.
- [78] G.D.Halsey. Plane monolayer adsorption with area changes. *J.Colloid Interface Sci.*, 21, 358, (1966).
- [79] M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolitesm Fourth Revised, Edition Elsvier, 2001.*
- [80] D.W.Breck, *Zeolite Molecular sieves-Structure chemistry and use' Ed. Wiley Interscience, New york, (Chap.7) p.588 ,1974.*
- [81] Sevgi Kocaobaa, Yüksel Orhanb, Tanıl Akyüz, Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, *Desalination* 214 (2007) 1–10
- [82] D.B. Singh , D.C. Rupainwar , G. Prasad , K.C. Jayaprakas, Studies on the Cd\_II removal from waterby adsorption, *Journal of Hazardous Materials* 60,1998.29-40
- [83] Sandra Maria Dal Bosco, Ricardo Sarti Jimenez, Wagner Alves Carvalho,Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 424–431
- [84] Biserka Biškup, Boris Suboti, Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions, *Separation and Purification Technology* 37 (2004) 17–31
- [85] E. Erdem a, N. Karapinar b, R. Donat The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309–314
- [86] A.Mellah, S.Chegrouche , M.Barkat ,The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon Kinetic and thermodynamic investigations, *Journal of Colloid and Interface Science* 296 (2006) 434–441
- [87] Kadir Saltalı , Ahmet Sarı , Mehmet Aydın , Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 258–263
- [88] S.Aksoyoglu , *J.Radioanal. Nucl. Chem.* 134 (2) (1989) 393–403.
- [89] T.Akar , S.Tunali , Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution, *Biores.Technol.* 97 (2006) 1780–1787.
- [90] A.M. El-Kamash, Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations, *Journal of Hazardous*
-

Materials xxx (2007) xxx–xxx

- [91] E.Alvarez-Ayuso, A.Garcia-Sancheza , X.Querol , Purification of metal electroplating waste waters using zeolites , Water Research 37 (2003) 4855–4862
- [92] A.krobba, “Mise en évidence de la réactivité de surface des matériaux microporeux par méthode potentiométrique”, thèse de magister, USTHB, Alger, 2008
- [93] M.Barkat , D.Nibou , S.Chegrouche , A.Mellah ,Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions , Chemical Engineering and Processing 48 (2009) 38–47
- [95] F.Houhoune, thèse de magister, USTHB, 2009
- [96] F.Holefferich,Ion exchange, McGraw Hill, New Yourk, 1962
- [97] G.E Boyd, A,W,Adamson and L,S,Mayers, J,Am, Chem..Sec.69,28(1947)
- [98] H.Mekatel, “ Utilisations des zéolithes de type A et X dans la récupération des métaux par réactions d’échange d’Ions”, thèse de magister, USTHB, Alger, 2008
- [99] S.khemissia, Synthèse et caractérisation de matériaux de types zéolithes et leurs applications dans le traitement des déchets radioactifs, these de doctorat, USTHB, , Alger, 2008
- [100] D.Nibou, “ Elaboration et caractérisation de matériaux microporeux solides”, Thèse de doctorat d’état, USTHB, Alger, 1999.
-