



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
U.S.T.H.B.

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés

Memoire de Magister

Spécialité
Génie Mécanique

Option
Génie de Surfaces

Réalisé par

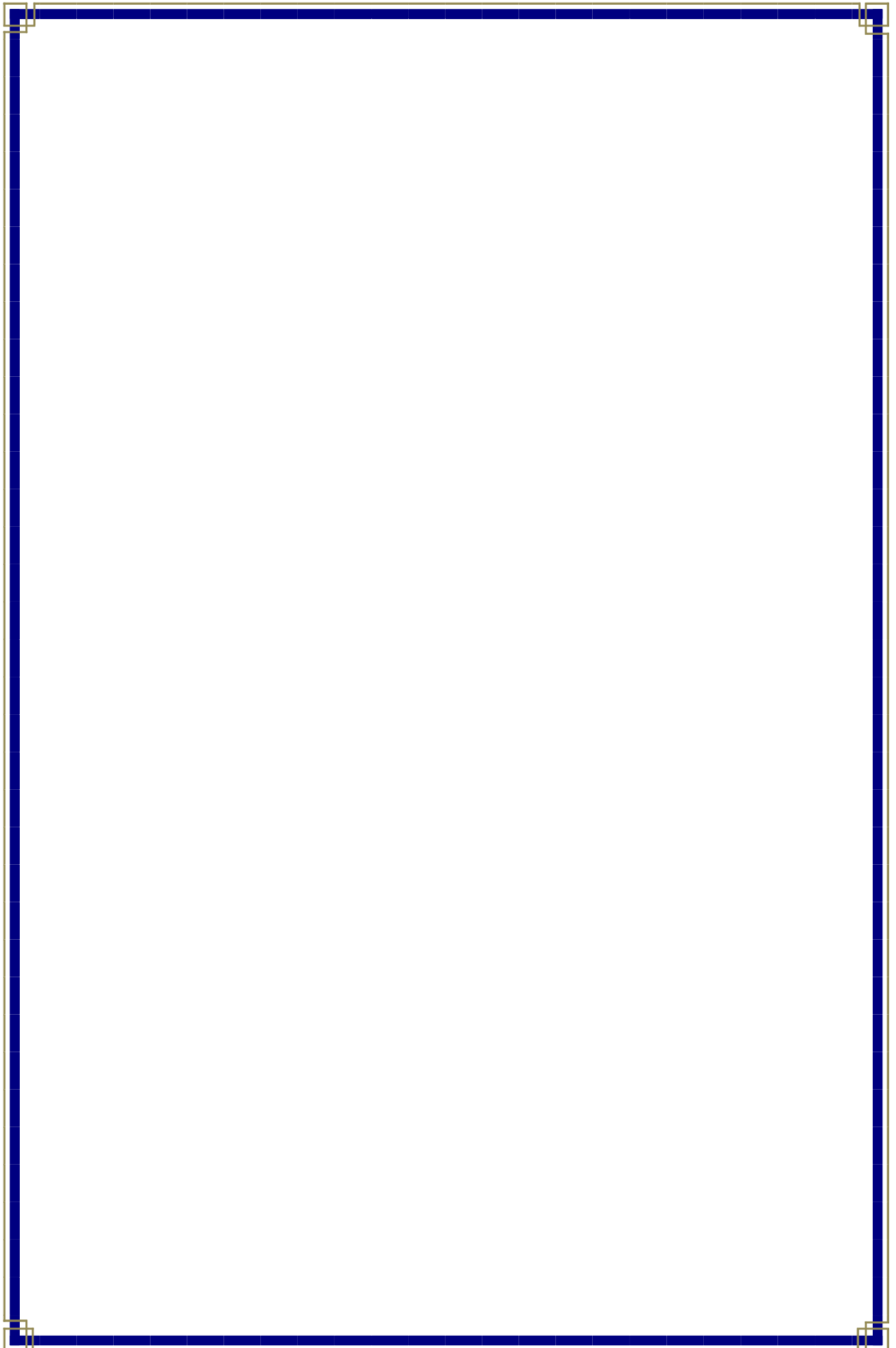
ZOUAOUI EL HADI

THEME

**Etude du phénomène de la diffusion intra granulaire
des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et UO_2^{2+} échangés sur des
matériaux poreux de types zéolithes**

Soutenue publiquement le : 22 / 04 /2010 devant le jury composé de :

M ^r S. LEBAILI	Professeur a l'USTHB	Président
M ^r D. NIBOU	Professeur a l'USTHB	Directeur de Memoire
M ^{me} N. ZAOURAR	Professeur a l'USTHB	Examinatrice
M ^{me} H. MOGHRANI	Maître de Conférences a l'USTHB	Examinatrice
M ^r S. CHEGROUCHE	Maître de Recherches a CRND	Examineur



Remerciement

Avant de remercier n'importe qui, je remercie Allah le tout mesicordieux qui nous a guidé et nous a donnée le courage de terminer ce travail, merci a Allah le clément et très mesicordieux et el hadmoulilah awalane ou akhirane.

Je tiens a remercie mon directeur de thèse monsieur Nibou Djamel professeur a l'USTHB pour sa bonne orientation dans le travail, pour sa sympathie, pour ses compétences aussi pour sa méthode de travail inédite et très efficace.

Je remercie aussi tous les membres de jury Monsieur Lebaili professeur a l'USTHB, Madame Boutarek professeur a l'USTHB ,Madame Moghrani maitre de conférence A l'USTHB, Monsieur Chegrouche maitre de recherche a CRND pour leur présence et aussi pour leur temps consacré a ma soutenance .

Je tiens a remercie aussi tous les membres de ma famille surtout ma mère et sans oublier mes amis, et tous le personnel de laboratoire LSGM, je remercie aussi tous les gens qui ont participé dans ce travail de loin ou de prés.

Dédicace.

Je dédie ce travail a mon directeur de thèse, a toute ma famille surtout a ma mère, sans oublier le père qu'Allah le tout mesicordieux bénisse son âme.

Je dédie ce travail aussi à haddouche Mohammed, à Samer Karim ainsi qu'à sa femme Samer Dounia, sans oublier Fatma Aissaoui.

Je dédie ce travail a tous les gens que je les aime et ils m'aiment sans exception. Ainsi à tous les scientifiques et les chercheurs qui continuent a donné leur savoir malgré leurs conditions difficiles.

Sommaire

Introduction	2
--------------------	---

CHAPITRE I: Etude bibliographique

I.1. Les zéolithes.....	6
I.2. Structure de quelques types d'aluminosilicates	9
a. Zéolithe NaA	9
b. Zéolithe Bêta (BEA).....	8
I.3. Synthèse des zéolithes.....	8
I.4. Principales application des zéolites	9
I.5. Porosité des zéolites.....	9
I.6. Echange d'ions sur les zéolites.....	8
I.7. Cinétique de transfert de matière	8
I.8. Lois de cinétique d'échange ionique.....	8
a. Cas de l'échange isotopique.	9
I.8.1. Première loi de Fick	9
I.8.2. Seconde loi de Fick.....	9
I.8.3. Méthode d'approximation aux temps courts.....	9
b. Cas de l'échange général.....	9
c. Modification de la fonction $U(t)$	8
I.8.4. Modèle d'Einstein:.....	9
I.8.4.1. Mouvement brownien	9
I.8.4.2. Formule d'Einstein	9

CHAPITRE II: Techniques Expérimentales

<u>II.1. Procédés d'élaboration</u>	<u>21</u>
II.2. Techniques de caractérisation utilisées.....	22
II.2.1 Diffraction des rayons X.....	22

II.2.2 Microscope électronique à Balayage (MEB).....	21
II.2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	21
II.2.4 Analyse thermique.....	21
II.2.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	21
II.2.4.2 Analyse thermo différentielle (ATD).....	21

CHAPITRE III: Résultats et Discussions

III.1. Caractérisation de la Zéolithe Bêta	26
III.1.1 Identification des phases par DRX :.....	26
Sans HF	26
Amorphe + Bêta	26
III.1.2. Caractérisation de la zéolithe Bêta par spectroscopie infra rouge.....	26
III.1.3. observation de la morphologie par MEB	30
III.1.4. Analyse qualitative par (EDS).....	27
III.1.5. Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (TG)	27
III.2. Caractéristiques des zéolithes NaX, NaY, NaA, NaP1 et Mordenite utilisées.	27
III.3. Application de l'équation empirique $U(t)$ à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire du zinc	26
III.4. Application de l'équation corrigée à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire du zinc: $f(\beta t) = \ln(1 - U(t)^2)$	26
III.5. Application de l'équation empirique $U(t)$ à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire de l'uranium (VI)	27
III.6. Application de l'équation corrigée à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire de l'uranium (VI) : $f(\beta t) = \ln(1 - U(t)^2)$	27
III.7. Application de l'équation empirique $U(t)$ à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire du cuivre (II)	27
III.8. Application de l'équation corrigée à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire du cuivre (II) : $f(\beta t) = \ln(1 - U(t)^2)$	43

III.9. Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion initiaux D_i et libres D_L des ions métalliques de Zn^{2+} , Cu^{2+} et UO_2^{2+} adsorbés dans les zéolites utilisées.....	26
III.10. Généralisation, vérification de la validité de l'équation empirique quant à la description de la diffusion intra granulaire dans d'autres zéolithes	26
III.11. Application de l'équation empirique d'Einstein à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire des ions métalliques de zinc, cuivre et uranium	26
Conclusion générale	62
Bibliographie.....	63
Annexe.....	68

Liste des figures et des tableaux

I-Liste des figures

Figure I.1. Assemblages d'unités tétraédriques [TO₄] liées par leurs sommets, formant des structures ouvertes et régulières.....6

Figure I.2 : Représentation de la structure de zéolite A (a) - cages α et β (b.....7

Figure I.3: Structure de la charpente zéolithe Bêta selon l'axe [100] et ouverture des pores selon l'axe [100] et [001].....8

Figure I.4 : Mode opératoire d'élaboration des matériaux microporeux solides.....9

Figure I.5 : Domaines d'application des zéolithes.....10

Figure I.6 : Échangeurs cationiques à base de sodium10

Figure I.7 : Schématisation du phénomène de diffusion dans les pores..... 12

Figure I.8 : Cas limites de la diffusion intra particulaire (gauche) et de la diffusion du film.....13

Figure I.9 : Mouvement brownien d'une particule.....18

Figure II.1 : Autoclave utilisée pour la synthèse des zéolithes.....20

Figure II.2 : Etapes de synthèse de la zéolithe Bêta.....21

Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons élaborés (E₃ et E₅).....27

Figure III.2 : Spectre infrarouge de l'échantillon élaboré et traité (E₅)29

Figure III.3 : Micrographies de l'échantillon E₅ obtenue par microscopie électronique à balayage31

Figure III.4: Spectre d'énergie de la zéolithe Bêta (E₅)..... 32

Figure III.5: Diagramme thermique différentielle de la zéolithe Bêta (E₅)..... 33

Figure III.6 : Cinétique de diffusion intra granulaire de Zn²⁺ dans la zéolithe NaA aux temps courts36

Figure III.7 : Cinétique de diffusion intra granulaire de Zn²⁺ dans la zéolithe NaX aux temps courts.....36

Figure III.8 : Cinétique de diffusion de zinc dans NaA ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$).....38

Figure III.9 : Cinétique de diffusion de zinc dans NaX ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$).....38

Figure III.10 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la NaA ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$).....40

Liste des figures et tableaux

Figure III.11 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la NaY ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$).....	40
Figure III.12 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la Bêta ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$).....	41
Figure III.13 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la NaP1 ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$).....	41
Figure III.14 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la NaX ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$).....	42
Figure III.15 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la mordenite ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$).....	42
Figure III.16 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaA ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence de la concentration initiale du cuivre	45
Figure III.17 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaA ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence du rapport S/L.....	46
Figure III.18 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaA ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence de la température.....	47
Figure III.19 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaX ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence de la concentration initiale du cuivre	48
Figure III.20 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaA ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence de la température	49
Figure III.21 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaA ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence du rapport S/L.....	50
Figure III.22 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaY ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence de la concentration initiale du cuivre.....	51
Figure III.23 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaY ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence du rapport S/L	52
Figure III.24 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaY ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence de la température.....	53
Figure III.25 : Cinétique de diffusion intra particulaire du strontium $^{85}\text{Sr}^{2+}$ dans une zéolithe de type NaX	58
Figure III.26 : Détermination graphique du coefficient de diffusion intra granulaire libre de $^{85}\text{Sr}^{2+}$ dans la NaX par $\ln[1-U(t)^2] = f(t)$ et $f(\beta t)$	58

II. Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales applications des zéolites dans l'échange ionique	12
Tableau II.1 : Liste des réactifs inorganiques et organiques utilisés.....	22
Tableau II.2 : Compositions molaires des différents gels utilisés pour l'élaboration du matériau Bêta ainsi que les conditions de synthèse.....	23
Tableau III.1 : Description représentative de l'élaboration du matériau Bêta.....	26
Tableau III.2 : Comparaison des plans de cristallisation les plus importants de la zéolithe Bêta traité avec ceux de la référence.....	28
Tableau III.3 : Attributions des bandes de vibration de la charpente de la zéolithe Bêta.....	30
Tableau III.4 : Composition chimique anhydre des matériaux élaborés NaX, NaY, NaA, NaP1 et Mordenite.....	32
Tableau III.5 : Dimension des grains et surfaces spécifiques des zéolithes élaborées NaX, NaY, NaA, NaP1 et Mordenite.....	32
Tableau III.6 : Caractérisation par absorption infrarouge des zéolithes dans le domaine 1400-400 cm^{-1}	33
Tableau III.7 : Valeurs des coefficients de diffusion intra granulaire des ions Zn^{2+} dans les zéolithes NaA et NaX aux temps courts.....	35
Tableau III.8 : Valeurs des coefficients β et de diffusion libres des zéolithes NaA et NaX.....	36
Tableau III.9 : Coefficients de diffusion aux temps courts des zéolithes NaA, NaX, NaY, Bêta, NaP1 et mordenite.....	37
Tableau III.10 : Valeurs des coefficients de diffusion libres des zéolithes mordenite, NaP1, bêta, NaX, NaA et NaY.....	41
Tableau III.11 : Valeurs des coefficients de diffusion aux temps courts de l'ion cuivre dans NaA, NaX et NaY.....	42
Tableau III.12 : Valeurs des coefficients de diffusion libre de l'ion cuivre dans les différentes zéolithes.....	52
Tableau III.13 : Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion initiaux et libres de l'ion zinc des zéolithes NaA et NaX.....	53
Tableau III.14 : Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion initiaux et libres de l'ion uranyle des zéolithes NaA, NaX, NaY, Bêta, NaP1 et mordenite.....	53
Tableau III.15 : Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion initiaux et libres de l'ion cuivre dans NaA, NaX et NaY.....	54
Tableau III.16 : Valeurs des coefficients de diffusion selon Einstein des ions métalliques de cuivre, de zinc et d'uranium à $T = 25^\circ\text{C}$	57
Tableau III.17 : Variation de la viscosité dynamique de l'eau en fonction de la température.....	58
Tableau III.18 : Coefficients de diffusion des zéolithes NaA, NaX et NaY	

Liste des figures et tableaux

en fonction de la température.....59

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

De nos jours, les matériaux solides microporeux occupent une place prépondérante dans le domaine industriel. Ces derniers furent les premiers solides à être utilisés dans les sciences des matériaux et le génie chimique. Les matériaux solides microporeux ont un impact économique certain par leur utilisation dans diverses industries spécialement le traitement des effluents aqueux et l'industrie pétrolière [1]. Les matériaux solides microporeux telles que les zéolites sont élaborées par cristallisation hydrothermale [2], d'un gel amorphe obtenu à partir d'une source d'aluminium de silicium en présence d'eau et du sodium à une température de 100°C et une pression autogène [3]. En comparaison avec les matériaux cristallins inorganiques, les matériaux solides microporeux possèdent des propriétés physico- chimiques très intéressantes à savoir :

- ✓ Réactivité de la surface des matériaux microporeux pour l'élimination des ions toxiques (métaux lourds : Pb, Fe, Cu, Zn,...) ou récupération des métaux nobles par procédé d'échange d'ions [4].
- ✓ La possibilité de développer une réactivité par l'accroissement d'acidité de surface qui leurs permettent une utilisation dans la catalyse hétérogène [5].
- ✓ Un caractère microporeux avec des dimensions des pores uniformes [6]
- ✓ Une stabilité thermique élevée.
- ✓ Une sélectivité de forme qui permet à certaines molécules d'hydrocarbures dont les diamètres critiques sont inférieurs aux égales à celui du cristal de diffuser à l'intérieur des pores de celui-ci [7].

Cette dernière propriété très importante est le but de cette présente étude. La description du phénomène de diffusion à travers les pores des zéolites nécessite l'utilisation de plusieurs modèles mathématiques [8]. Ils décrivent l'adsorption des molécules ou d'ions à travers les micropores des matériaux [9], ils permettent également d'accéder aux coefficients de diffusion. Le modèle intra particule ou intra granulaire suppose que la diffusion à l'intérieur du film est négligeable et que la diffusion intra particule est la l'étape dominante de la diffusion ce qui est vraie pour les solutions idéales. Le modèle intra particule le plus connu découle de la seconde loi de Fick [10].

Introduction Générale

En appliquant les équations différentielles de Fick, au cas particulier de l'échange ionique sur des matériaux de types zéolithes, plusieurs auteurs [11] ont utilisé une équation semi-empirique ci-dessous afin de déterminer les coefficients de diffusion D.

$$U(t) = \left[1 - \exp \left(-\frac{Dt\pi^2}{r_0^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

où U(t) est la fraction de l'échangeur au temps t. Cette équation est généralement utilisée pour les échanges ioniques isotopiques et ne tient pas compte le fait qu'à chaque ion qui s'échappe de la particule, correspond un ion qui y pénètre, donc que le flux des espèces sortantes se heurte au flux des espèces entrantes [12]. Il est légitime de penser que dans l'un et l'autre cas, la diffusion de l'espèce sortante sera plus lente qu'elle ne le serait si elle n'avait pas à ce « frayer un passage » au travers le flux des espèces entrantes [13]. La diffusion d'un ion simple donc commandée à la fois, par un phénomène purement physique, par la nature de l'espèce entrante, mais aussi, par le nombre de rencontre que fera l'espèce sortante avec l'espèce entrante [14].

La première de ces trois propositions pourrait être alors quantifiée par un coefficient de « diffusion libre », caractéristique d'une espèce ionique et d'un réseau de zéolithe donné, tandis que la dernière interviendrait sous forme d'un coefficient de pondération à appliquer au coefficient de «diffusion libre» [15].

Dans cette optique, nous nous sommes proposé de réécrire la fonction U(t) sous la forme :

$$U(t) = \left[1 - \exp \left(-\frac{\beta Dt\pi^2}{r_0^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

et de trouver une expression de β telle que le tracé de la fonction $\ln [1-U^2(t)] = f(\beta t)$ soit une droite de pente $D_L\pi^2/r_0^2$, formulation proposée pour le coefficient β .

Ainsi, la modification de la fonction U(t) introduisant le terme β , $\beta = [1-U(t)]^{2/3}$ permet de linéariser les courbes expérimentales et de déterminer les coefficients de diffusion libres des espèces considérées.

A titre de comparaison, un autre modèle basé sur l'équation d'Einstein a été utilisé afin de déterminer les coefficients de diffusion de différents ions métalliques en solution aqueuse.

Introduction Générale

Les matériaux microporeux solides utilisés dans ce présent travail sont des zéolithes de types NaA, NaX, NaY, NaP1, Bêta et Mordenite. Les ions métalliques adsorbés par ces matériaux sont le zinc (II), le cuivre (II) et l'uranium (VI).

Ce travail est présenté en quatre chapitres :

Le premier chapitre traite l'étude bibliographique sur les matériaux microporeux, spécialement les zéolithes, leurs synthèses, leurs applications dans différents domaines et la cinétique de transfert de matière ainsi que les lois qui régissent la diffusion intra granulaire.

Dans le deuxième chapitre nous donnerons :

- Le mode d'élaboration du matériau Bêta et
- Les techniques de caractérisation utilisées: DRX, MEB, IR, ATD et TG au niveau de CRNA (centre de recherche nucléaire).

Enfin la troisième et dernière partie de ce travail fait l'objet de résultats, discussions et recommandations.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates formés par l'empilement tridimensionnel de tétraèdres $[TO_4]$ où T est un atome d'aluminium ou de silicium. Les atomes d'Al ou Si sont au centre du tétraèdre, et les atomes d'oxygène sont des sommets de tétraèdre [16] comme montre la figure I.1.

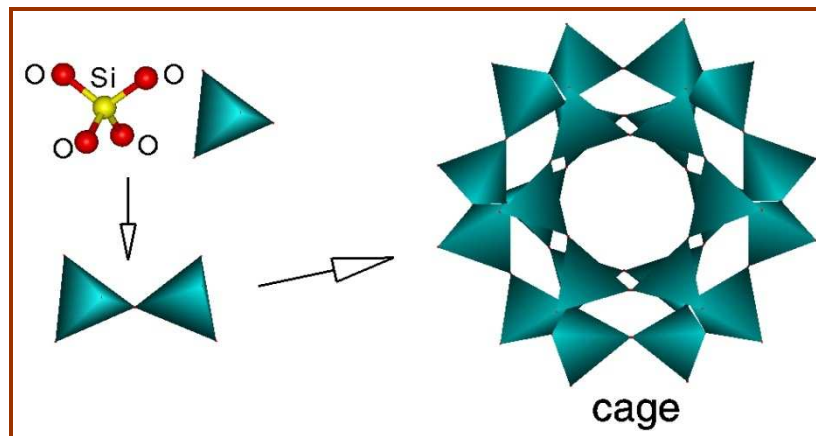


Figure I.1. Assemblages d'unités tétraédriques $[TO_4]$ liées par leurs sommets, formant des structures ouvertes et régulières [17].

La coordinence de l'aluminium est égale à 4 et sa valence à 3, donc le tétraèdre $[AlO_4]^-$ est porteur d'une charge négative qui est équilibrée par un cation de compensation généralement alcalin ou alcalino-terreux (Na, K, Li, Ca) [18].

La composition chimique de la maille unitaire d'aluminosilicate est représentée par la formule générale suivante [19] :



M : cation qui doit compenser la charge négative

n : valence des cations.

x+y : nombre totale des tétraèdres par maille élémentaire

W : nombre de molécule d'eau

I.2. Structure de quelques types d'aluminosilicates

a. Zéolithe NaA

Nous allons montrer à titre d'exemple les structures des zéolithes NaA et Bêta. La structure de la NaA est montrée par la figure I.6. Elle est basée sur un assemblage de cuboctaèdres ou sodalite (composées de 6 faces carrées et 8 faces hexagonales) qui sont reliés les un aux autres par des prismes cubiques, ces polyèdres sont liés dans une structure cubique [20].

L'espace ou centre de maille forme une cage (dite cage α) d'environ 11 Å de diamètre. Les cage α sont reliées entre elles par des fenêtres octogonales a ouverture de diamètre 4.2 Å [21].

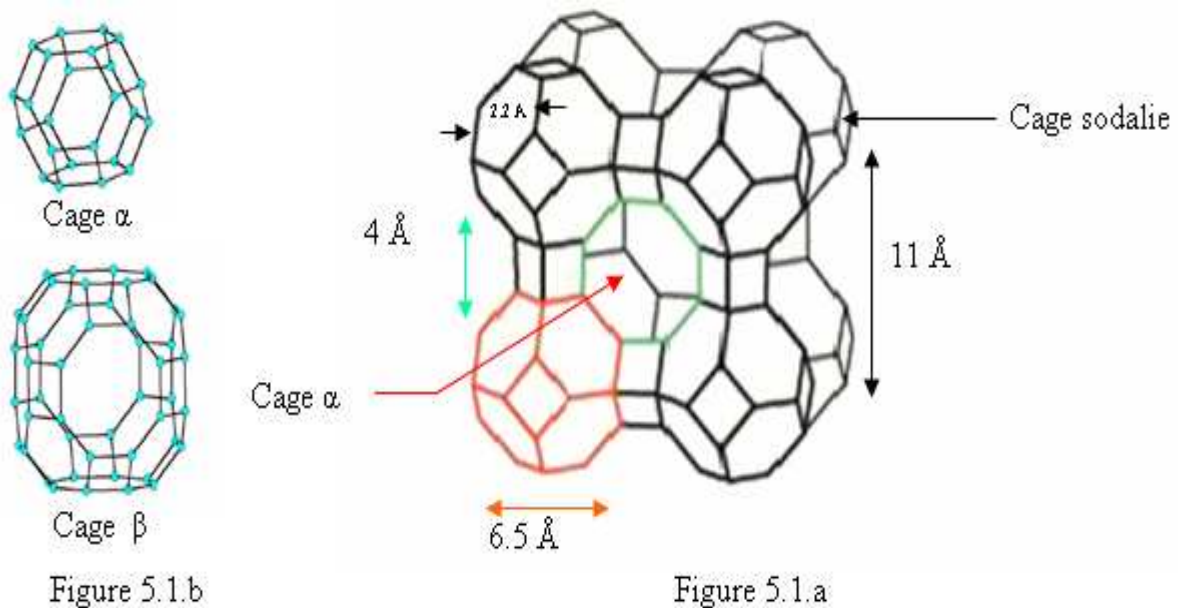
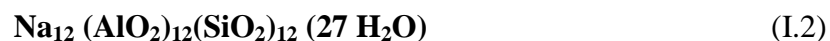


Figure I.2 : Représentation de la structure de zéolite A (a) [22] - cages α et β (b).

La maille élémentaire de la structure de la zéolite A est cubique ($a = 24.61 \text{ \AA}$) [23] et constituée de 8 sodalites, et 8 prismes cubiques.

La formule générale des zéolithes A est [24]:



Les cations de compensation peuvent occuper trois types de sites [25] :

Sites I : ils sont situés sur les diagonales du cube au voisinage de l'anneau à 6 oxygènes du cuboctaèdre. Il y'a 8 sites de type (I) par cavité, tous occupés par un cation

- sites (II) : ils sont situés sur les pores d'accès aux cavités et c'est le cation de ce site qui

- détermine le diamètre effectif des fenêtres (4,2 Å pour le sodium).
- sites (III) : les sont situés entre deux motifs (cuboctaèdres) en face du pont à 4 oxygènes.

b. Zéolithe Bêta (BEA)

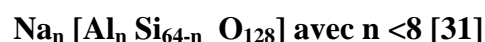
La zéolithe Bêta est un composé aluminosilicate qui a été synthétisé pour la première fois en 1967 par Wadlinger, Kerr et Rosinski [26], avec un rapport silice/Alumine de la charpente compris entre 10 et 200. Elle présente un réseau de canal tridimensionnel hautement complexe. En réalité, sa structure résulte de l'intercroissance de 2 poly types structuraux proches l'un de l'autre, et notés A pour le poly type tétragonal et b pour le poly type monoclinique [27].

Son réseau de canaux est en fait l'interconnexion d'un système de canaux monodimensionnels et d'un système à 2 dimensions. Respectivement le premier est parallèle à l'axe [001] et présente des ouvertures de canaux de 12 tétraèdres (7,6x 6,4Å) (fig.I.3). Quant au deuxième, il est parallèle à l'axe [100] et constitué par des canaux sinusoïdaux avec des ouvertures de pores de 12 tétraèdres (4,5 x 5,5 Å) [28].

Cette première synthèse a été effectuée en milieu alcalin, le structurant employé était un mélange de cation sodium et (TEA⁺) tétraéthyl ammonium, avec de la silice amorphe comme source de silicium et de l'aluminate de sodium comme source d'aluminium.

Ces dernières décennies, l'intérêt pour la zéolithe Bêta n'a cessé de croître. En effet, sa structure à larges pores et à larges cavités résultant de l'interconnexion de ses canaux, ses propriétés de sélection de forme et de taille [29], mais également son acidité contrôlable, en font un bon candidat pour des processus en catalyses hétérogènes comme additif pour les réactions de FCC, hydro isomérisation [30], ainsi que pour des réactions de chimie organique.

La zéolithe Bêta a pour formule générale dans sa forme déshydratée :



Le groupe spatial P4₁22, paramètres de maille a= 12.632 Å, b=12.632 Å, c=26.186Å, la densité de la charpente 15.3 T/1000 Å³.

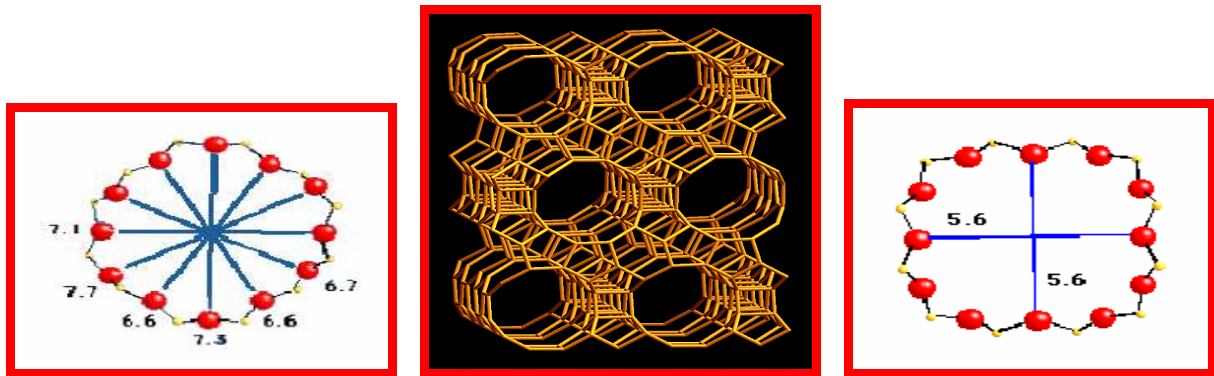


Figure 1.3: Structure de la charpente zéolithe Bêta selon l'axe [100] et ouverture des pores selon l'axe [100] et [001]

I.3. Synthèse des zéolites

Les zéolites sont généralement synthétisées par cristallisation hydrothermale sous pression autogène d'un mélange réactionnel appelé « gel » [38] et contenant les espèces suivantes :

- ✓ l'aluminium, le silicium (dans les cas d'aluminosilicate) et/ou le phosphore et autres métaux nécessaires (dans le cas des aluminophosphates et dérivés)
- ✓ l'agent minéralisateur (mobilisateur) OH^- ou F^- selon la synthèse a lieu en milieu basique OH^- ou acide F^- .
- ✓ l'agent structurant (quand c'est nécessaire).comme sel d'amines quaternaire, amines, alcoles.
- ✓ l'eau qui joue le rôle double de solvant et de réactif.

La figure 1.4 schématise le procédé général d'élaboration d'aluminosilicate.

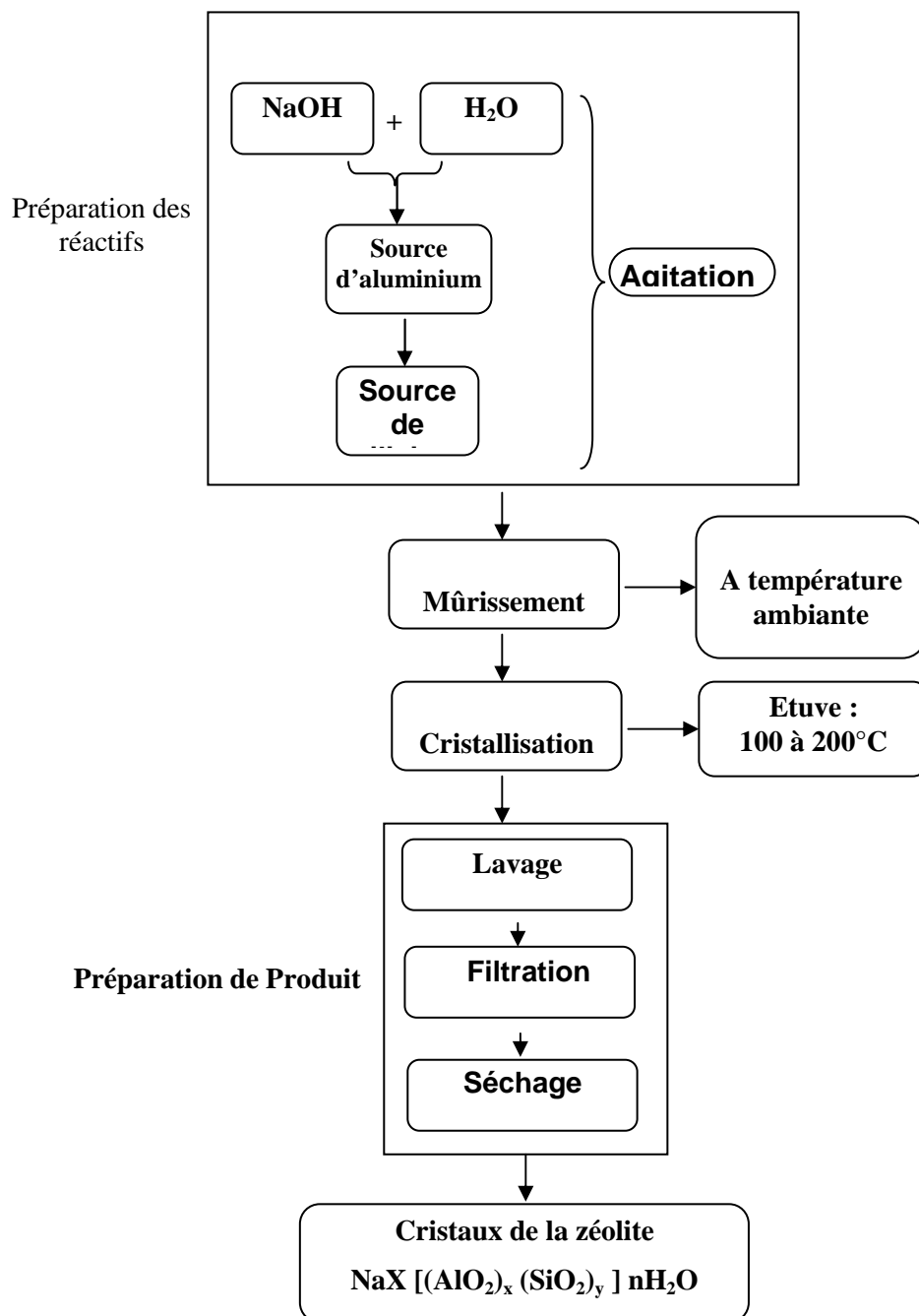


Figure I.4 : Mode opératoire d'élaboration des matériaux microporeux solides

I.4. Principales application des zéolites

Les propriétés physico-chimiques des zéolithes dépendent du type structural et de leur composition chimique et permettent leur utilisation dans divers secteurs industriels [32] (Fig.I.5).

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.

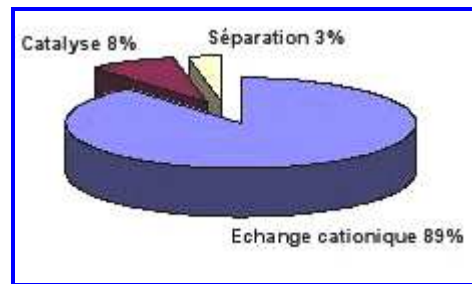


Figure I.5 : Domaines d'application des zéolithes [33].

Les zéolithes ont une grande capacité d'échange ce qui leur permet une variété d'applications et principalement 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 (remplacement des polyphosphates dans les lessives) (Fig.I.6). 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) [34]. Par ailleurs, elles sont utilisées dans les engrais agricoles pour favoriser la libération lente et contrôlée des cations fertilisants.

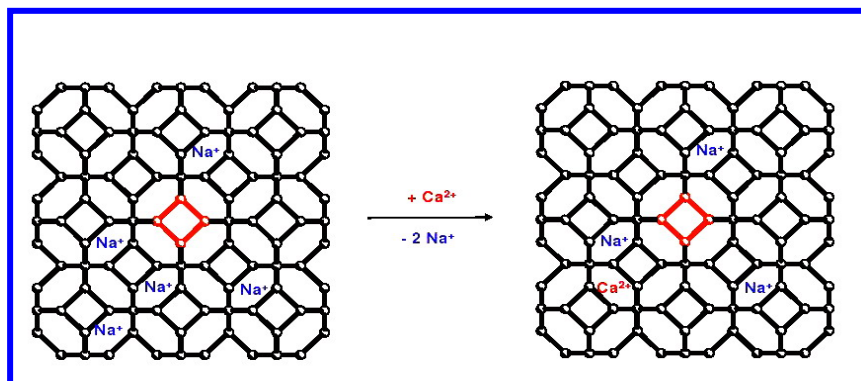


Figure I.6 : Échangeurs cationiques à base de sodium.

Le tableau I.1 présente les principales applications des zéolithes basées sur leurs propriétés d'échange ionique.

Tableau I.1 : Principales applications des zéolites dans l'échange ionique

Application	zéolite	Rôle	Référence
Détergence	zéolithe A (LTA) et P (GIS), x	adoucissement de l'eau (base de détergent, pour de calcium et Mg présente dans l'eau de lavage)	[35]
traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordenite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	fixation des radio-isotopes de césium $^{137}\text{Cs}^+$ et de strontium $^{90}\text{Sr}^{2+}$ et d'autres cations radioactifs	[36]
traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	enlèvement d'ions ammonium, cuivre, cadmium, d'eaux polluées	[36]
Agriculture	clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	régulateurs de pH	[36]

I.5. Porosité des zéolites

La porosité est l'une des propriétés essentielles des zéolites. Cette porosité est due à la présence, dans la structure zéolitique, de pores, de canaux et de cavités de différentes dimensions. Pour cette propriété de matériau microporeux c'est la plus petite dimension qui devient déterminante de l'accès [37], de la diffusion ou de la sortie de molécules étrangères. La figure 1.7 représente ce phénomène.

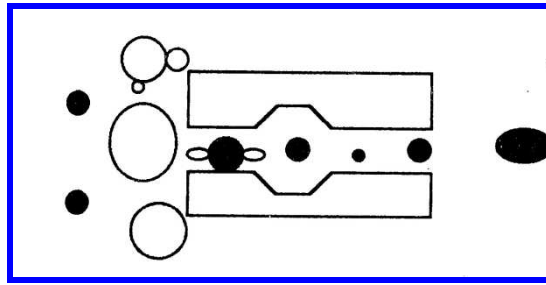


Figure I.7 : Schématisation du phénomène de diffusion dans les pores [38].

- en noir: molécules pouvant diffuser à travers les pores de la zéolite
- en blanc: molécules ne pouvant diffuser à travers les pores de la zéolite

I.6. Echange d'ions sur les zéolites

Les cations zéolitiques présents pour équilibrer les charges négatives des réseaux créés par l'espèce aluminique, peuvent être échangés avec des cations mono-, di- ou trivalents présents en solution. De nombreux auteurs se sont intéressés à l'échange ionique sur diverses zéolites et par différents cations, afin de comprendre et d'améliorer les propriétés physico-chimiques, zéolites [39]. L'équilibre de distribution des ions entre la solution et l'échangeur ionique dépend de plusieurs paramètres dont les plus importants sont:

- ✓ la nature du cation échangé (diamètre et sa valence).
- ✓ la température de la solution.
- ✓ la nature de la zéolite.
- ✓ la concentration de la solution d'échange cationique.
- ✓ le pH de la solution.
- ✓ le temps de contact.
- ✓ La turbulence du milieu d'échange cationique.

La réaction générale d'échange entre un cation A en solution aqueuse et un cation B initialement dans la zéolite peut s'écrire de la façon suivante :



Z_A, Z_B : charge du cation A et B,

A_S : cation A dans la solution initiale

B_S : cation B dans la solution finale

B_Z : cation B trouvé dans la zéolite avant l'échange,

A_Z : cation A localisé dans la zéolite après l'échange.

I.7. Cinétique de transfert de matière

L'échange ionique entre une phase solide Z_A et une solution renfermant le cation B^+ procède par trois phénomènes de diffusion pouvant définir la cinétique de la réaction :

- ❖ La diffusion des ions appartenant initialement à l'échangeur de l'intérieur de celui-ci vers sa périphérie (diffusion intra particulaire);
- ❖ La diffusion de ces mêmes ions au travers d'un film liquide de quelque centième de mm d'épaisseur à la surface des grains (diffusion de film) et
- ❖ La diffusion de la périphérie du film liquide au cœur de la solution.

Dans le même temps, les ions B^+ effectuent bien entendu le trajet inverse.

La cinétique est faite le plus souvent contrôlée pour la diffusion intra particulaire et par la diffusion de film, car le transfert des ions du cœur de la solution à la périphérie du film est un phénomène plus rapide.

Les deux cas limites importants ont été schématisés à la Fig.I.8 d'après Helfferich [40].

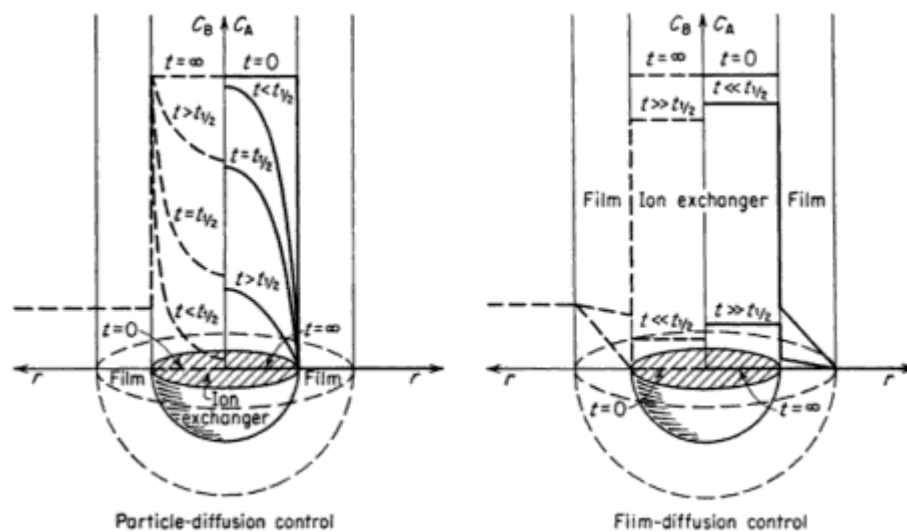


Figure I.8 : Cas limites de la diffusion intra particulaire (gauche) et de la diffusion du film (droite). Côté droit du diagramme montre le profil de l'espèce A (initialement dans l'échangeur ionique) et côté gauche celui de l'espèce B (initialement dans la solution). Les temps de contact sont indiqués par les différentes courbes.

I.8. Lois de cinétique d'échange ionique

Les lois qui régissent la cinétique de l'échange ionique découlent de l'application des équations de Fick au système considéré. Elles ne sont en fait parfaitement connues que pour quelques cas limites:

a. Cas de l'échange isotopique.

Le cas le plus aisé à formuler concerne l'échange isotopique. Les équations sont définies pour un système à un seul cation présent sous deux formes isotopiques (A) et (B).

Au temps $t=0$, l'échangeur est entièrement sous la forme AZ, et la solution ne contient que la forme isotopique (B) ; les particules d'échange sont supposées parfaitement sphériques et de rayon identique. La solution par ailleurs considérée comme « infini », c'est-à-dire qu'à tout moment. La concentration de (A) y est prise égale à 0.

I.8.1. Première loi de Fick

Le flux, quantité d'atomes traversant une surface de référence en une unité de temps, est proportionnel au gradient de la concentration :

$$J = -D_t \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.4)$$

où J : flux en $[\text{mol} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}]$ et D : constante appelée coefficient de diffusion $[\text{cm}^2/\text{s}]$.

Expérimentalement, cette loi n'est pas adaptée car pour déterminer D par la mesure du flux J, il faut avoir un gradient de concentration fixe. Il est donc plus aisé de mesurer la vitesse de variation de la concentration et on déduit alors la loi de Fick[41].

I.8.2. Seconde loi de Fick

La seconde loi de Fick se présente sous forme d'une équation différentielle partielle de deuxième ordre.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_t \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (1.5)$$

La combinaison des deux équations de Fick et son application au cas d'une particule sphérique traitée en coordonnées polaires conduit à l'expression :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2\partial C_A}{r\partial r} \right] \quad (1.6)$$

(L'indice C_A indique que l'ion est sur la zéolite)

Sa résolution donne la fonction $C_A(r, t)$ dont l'intégration entre les bornes $r = 0$ et $r = r_0$ conduit à l'expression:

$$U(t) = 1 - \frac{Q_t}{Q_{\max}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{D_t \pi^2 n^2}{r_0^2} \right) \quad (1.7)$$

où $Q_A(t)$ est la quantité restante de l'ion A sur l'échangeur au temps t, Q_A est la quantité initiale.

$U(t)$ peut être considéré comme étant la fraction de l'échangeur régénéré au temps t (soit 0 au temps 0 lorsqu'il est en totalité sous forme A, et 1 à $t = \infty$ lorsqu'il est en totalité sous forme B).

Cette équation, peu facile d'emploi, est généralement utilisée sous une forme simplifiée :

$$U(t) = \left[1 - \exp\left(-\frac{Dt\pi^2}{r_0^2}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.8)$$

I.8.3. Méthode d'approximation aux temps courts

En appliquant la loi de Fick aux temps courts, l'approximation est régie par la relation suivante :

$$\lim_{t \rightarrow 0} U(t) = b \cdot \sqrt{t} \quad (1.9)$$

En partant de l'équation (1.5) et quand t tend vers zéro [58], La cinétique se déroulant à pression constante, on peut écrire alors :

$$U(t) = \frac{6}{r_0} \left(\frac{D_i t}{\pi} \right)^{0.5} \quad (1.10)$$

En portant U(t) en fonction de $t^{1/2}$, le calcul de la pente donne : $p = \frac{6}{r_0} \left(\frac{D_i}{\pi} \right)^{0.5}$, d'où le coefficient de diffusion D_i dit « initial »

$$\frac{D_i}{r_0^2} = \frac{p^2 \pi}{36} \quad (1.11)$$

Il est souvent préférable de calculer le rapport (exprimé en unité temps⁻¹) car r_0 n'est pas connu de façon précise [59].

b. Cas de l'échange général.

Dans le cas d'un échange entre deux ions de mobilités différentes on ne connaît pour U(t) que des solutions numériques de la forme :

$$U(t) = \left\{ 1 - \exp\left[\pi^2(f_1(x)\tau + f_2(x)\tau^2 + f_3(x)\tau^3)\right] \right\}^{1/2} \quad (1.12)$$

où

τ Est un paramètre de temps (sans dimension) égal à $D_A t / r_0^2$.

x est le rapport des coefficients de diffusion des ions A et B (D_A/D_B).

Les fonctions $f_1(x)$, $f_2(x)$ et $f_3(x)$ dépendent de la nature des cations en présence.

c. Modification de la fonction $U(t)$

La formulation de l'équation différentielle est en elle-même discutable, dans la mesure où elle ne fait intervenir que l'espèce ionique fixée initialement sur la zéolite et que par conséquent, elle ne prend pas en compte le fait qu'à chaque ion qui s'échappe de la particule, correspond un ion qui y pénètre, donc que le flux des espèces sortantes se heurte au flux des espèces entrantes. Il est légitime de penser que dans l'un et l'autre cas, la diffusion de l'espèce sortante sera plus lente qu'elle ne le serait si elle n'avait pas à ce « frayer un passage » au travers le flux des espèces entrantes. La diffusion d'un ion simple donc commandée à la fois :

Par un phénomène purement physique (relation entre taille des canaux et taille de l'espèce ionique, interaction électrostatique entre le réseau et l'entité ionique...);

Par la nature de l'espèce entrante, les ions les plus rapides étant freinés par les plus lents et inversement. Mais aussi, par le nombre de rencontre que fera l'espèce sortante avec l'espèce entrante, et, en ce sens on peut penser qu'un ion aura d'autant plus de difficultés à sortir, de la particule qu'il aura, outre le chemin à parcourir, plus de rencontres à faire.

La première de ces trois propositions pourrait être alors quantifiée par un coefficient de « diffusion libre », caractéristique d'une espèce ionique et d'un réseau zéolitique donné, tandis que la dernière interviendrait sous forme d'un coefficient de pondération à appliquer au coefficient de « diffusion libre ». L'équation (1.6) devient sous la forme:

$$U(t) = \left[1 - \exp \left(- \frac{\beta D t \pi^2}{r_0^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.13)$$

et de trouver une expression de β telle que le tracé de la fonction $\ln [1-U^2(t)] = f(\beta t)$ soit une droite de pente $D\pi^2/r_0^2$, formulation proposée pour le coefficient β .

Revenons au cas d'une particule sphérique de rayon r_0 et considérons la diffusion d'une espèce située à une distance r du centre de la particule: la pondération du coefficient de « diffusion libre » doit être nulle pour $r/r_0 = 1$ (espèce située à la périphérie, donc n'ayant aucune « rencontre » à faire pour quitter la particule) et maximale pour $r/r_0 = 0$ (espèce située au centre de la particule).

En admettant en premières approximations que la diffusion des espèces sortantes ait lieu par couches successives, c'est-à-dire à partir d'une surface de valeur $4\pi r^2$, le coefficient de

pondération à appliquer à la diffusion libre semble être de la forme

$$\frac{4\pi r^2}{4\pi r_0^2} = \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \quad (1.14)$$

En pratique, l'expérience donnant $U(t)$ et non $r(t)$, le coefficient $\left(\frac{r}{r_0}\right)^2$ sera utilisé sous une autre forme. Ainsi au temps t , on admettra :

$$U(t) = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = \frac{r_0^3 - r^3}{r_0^3} = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad (1.15)$$

d'où

$$\left(\frac{r}{r_0}\right)^3 = 1 - U(t) \quad (1.16)$$

Et

$$\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 = [1 - U(t)]^{2/3} \quad (1.17)$$

Nous avons alors ré exploité les résultats expérimentaux à l'aide de l'équation :

$$U(t) = \left[1 - \exp - \frac{[1 - U(t)]^{2/3} D t \pi^2}{r_0^2}\right]^{3/2} \quad (1.18)$$

et tracé pour chacun des essais présentés précédemment les fonctions :

$$\ln[1 - U(t)^2] = f\left\{\left[1 - U(t)^{2/3}\right] \times t\right\} \quad (1.19)$$

I.8.4. Modèle d'Einstein:

Avant de parler sur le modèle d'Einstein on a voulu faire une petite approche sur le mouvement brownien et qui est la base de modèle d'Einstein [42]

I.8.4.1. *Mouvement brownien*

Le mouvement brownien est une description mathématique du mouvement aléatoire d'une « grosse » particule immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les « petites » molécules du fluide environnant (Fig.I.9).

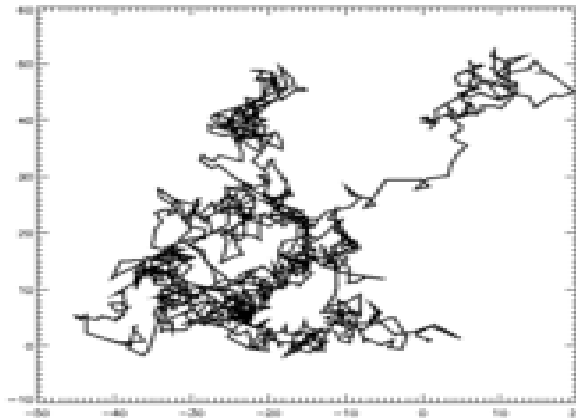


Figure I.9 : Mouvement brownien d'une particule.

Il en résulte un mouvement très irrégulier de la grande particule, qui a été décrit pour la première fois en 1827 par le botaniste Robert Brown en observant des mouvements de particules à l'intérieur de grains de pollen de *Clarkia pulchella* (une espèce de fleur sauvage nord-américaine), puis de diverses autres plantes [43].

La description physique la plus élémentaire du phénomène est la suivante:

- entre deux chocs, la grosse particule se déplace en ligne droite avec une vitesse constante ;
- la grosse particule est accélérée lorsqu'elle rencontre une molécule de fluide ou une paroi.

Ce mouvement permet de décrire avec succès le comportement thermodynamique des gaz (théorie cinétique des gaz), ainsi que le phénomène de diffusion. Il est aussi très utilisé dans des modèles de mathématiques financières. [44]

1.8.4.2. Formule d'Einstein

A l'origine, Einstein voulait tester la théorie cinétique moléculaire de la chaleur dans les liquides. Cela l'a mené à une formule qui permettait, à partir de l'observation du mouvement brownien, permet de calculer le coefficient de diffusion d'un couple particule-fluide (Eq.1.20). En connaissant les caractéristiques de la particule diffusante ou du fluide, on peut en déduire les caractéristiques de l'autre. En connaissant les caractéristiques des deux, on peut évaluer le nombre d'Avogadro [45].

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta\mathcal{N}_{Av}r} \quad (1.20)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T la température, η la viscosité du fluide, r le rayon de la particule et \mathcal{N}_{Av} le nombre d'Avogadro [46].

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Procédés d'élaboration

Dans cette partie de notre travail, il s'agit de décrire la préparation de la zéolithe la Bêta selon un procédé hydrothermal [47].

Les élaborations hydrothermales ont été effectuées dans des autoclaves en acier inoxydable équipés d'une chemise en téflon (Fig. II.1).

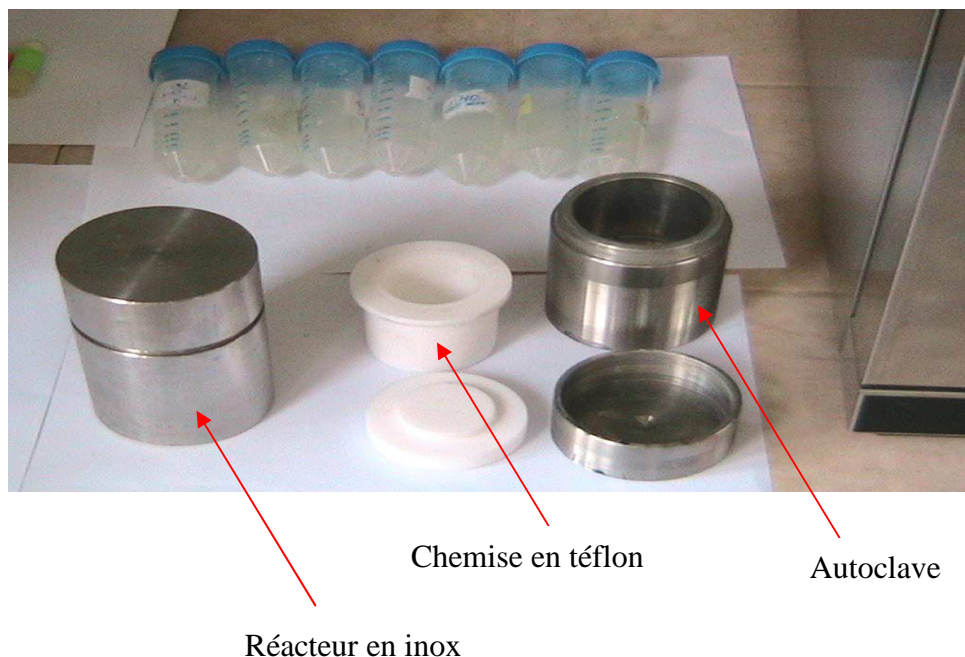


Figure II.1 : Autoclave utilisée pour la synthèse des zéolithes

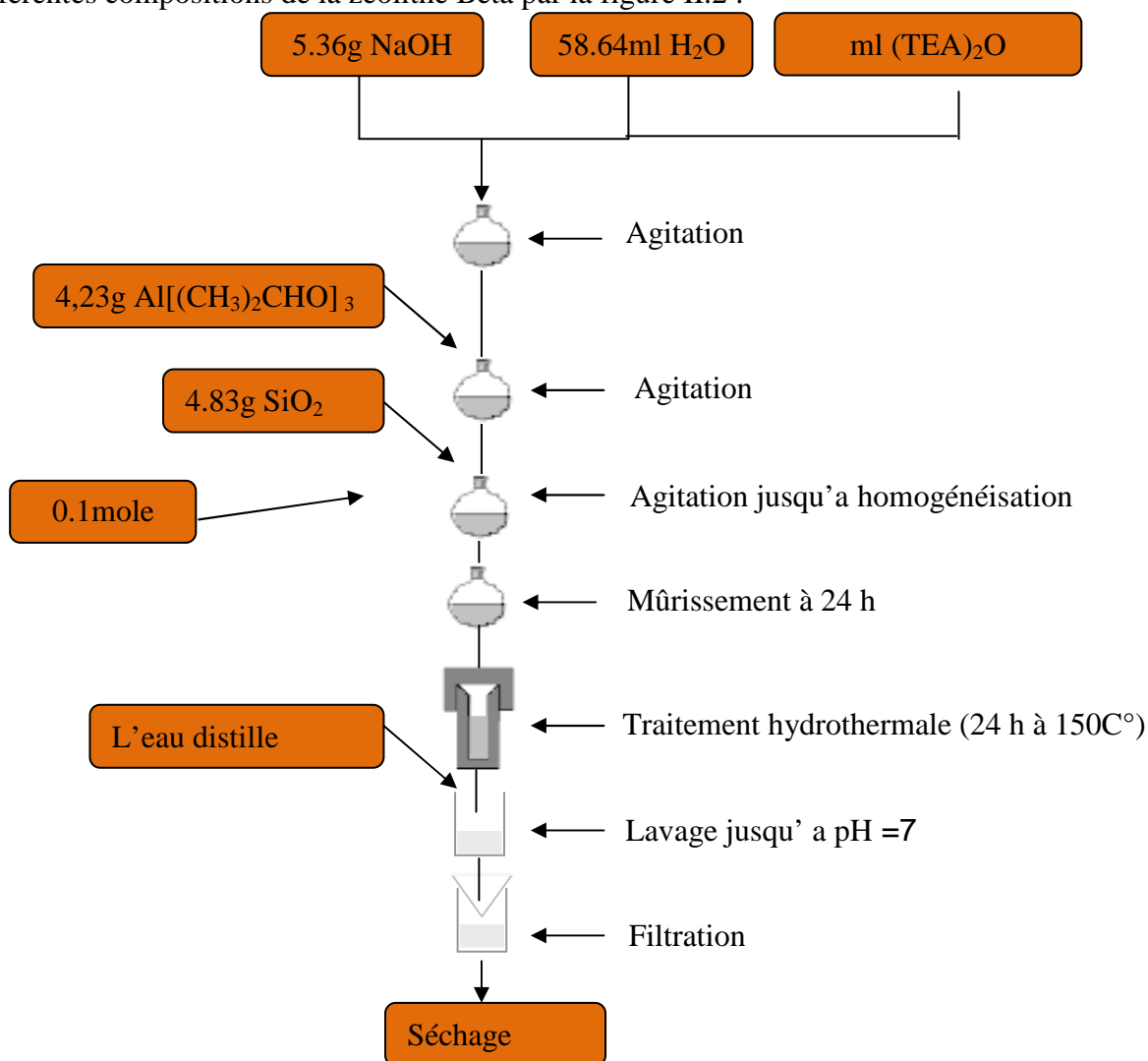
Le tableau II.2 regroupe tous les réactifs (source minérales et organiques) utilisés au cours de ce travail.

Les gels amorphes ont été préparé de la manière suivante : on mélange le structurant organique $(TEA)_2O$ et de l'eau et l'hydroxyde de sodium qu'on laisse sous agitation jusqu'à l'obtention d'un gel dense, on ajoute ensuite la source d'aluminium et après la silice, on ajoute ensuite la solution d'acide fluorhydrique nécessaire[68]. Il se forme un gel blanc qui subit un mûrissement d'au moins 24 h à température ambiante [69]. Par la suite, ce dernier est placé dans un autoclave chemisé en téflon puis chauffé à différentes températures allant de 100 à 150°C pendant 24 à 72 heures [48].

Tableau II.1 : Liste des réactifs inorganiques et organiques utilisés.

Source	Réactifs	Pureté (observée)	Fournisseur
Silicium	Aérosil 200	> 99 %	Fluka
Aluminium	$\text{Al}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3$	69% Al_2O_3 31% H_2O	Prolabo
Cation alcalin	Hydroxyde de sodium (NaOH)	> 98%	Fluka
Fluor	Acide fluorhydrique (HF)	40% HF, 60 % H_2O	CarloErba
Structurant	Hydroxyde de tétraéthyl ammonium TEAOH	20% TEAOH, 80% H_2O	Fluka

Après cristallisation, le produit est récupéré après filtration, lavé avec de l'eau distillée puis séché à 100°C pendant une nuit. On peut schématiser les différentes étapes d'élaboration avec les différentes compositions de la zéolithe Bêta par la figure II.2 :

**Figure II.2** : Etapes de synthèse de la zéolithe Bêta

Les compositions molaires des différents gels utilisés pour la synthèse des zéolithes ainsi que leurs conditions de synthèse, température et durée de chauffage sont reportées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Compositions molaires des différents gels utilisés pour l'élaboration du matériau Bêta ainsi que les conditions de synthèse

N°	Composition molaire des gels	Température de chauffage (C°)	Temps de cristallisation (h)	Mûrissement (h)
E ₁	1.4Na ₂ O 5.4(TEA) ₂ O Al ₂ O ₃ 30SiO ₂ 490H ₂ O	100	72	24
E ₂	1.4Na ₂ O 5.4(TEA) ₂ O Al ₂ O ₃ 30SiO ₂ 490H ₂ O 0.1HF	100	72	24
E ₃	1.4Na ₂ O 5.4(TEA) ₂ O Al ₂ O ₃ 30SiO ₂ 490H ₂ O	150	24	24
E ₄	1.4Na ₂ O 5.4(TEA) ₂ O Al ₂ O ₃ 30SiO ₂ 490H ₂ O 0.1HF	150	24	24
E ₅	1.4Na ₂ O 5.4(TEA) ₂ O Al ₂ O ₃ 30SiO ₂ 490H ₂ O 0.1HF	150	40	24
E ₆	1.4Na ₂ O 5.4(TEA) ₂ O Al ₂ O ₃ 30SiO ₂ 490H ₂ O 0.1HF	150	72	24

II.2. Techniques de caractérisation utilisées

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de l'échantillon Bêta. Les principales techniques sont la diffraction des rayons X, l'analyse thermo différentielle et l'analyse thermogravimétrique, la spectroscopie infrarouge et le microscope électronique à balayage.

II.2.1 Diffraction des rayons X

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique Bruker axs D8 Advance, à 40 kVx40mA travaillant sur la radiation monochromatique K α 1 du cuivre (1,54056 Å). Les fenêtres avant et arrière ont été fixées à 1mm, plus une fente supplémentaire à l'arrière de 0,1 mm [49]. Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation (1 °/mn) avec un pas de 0,1 ° et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies [50]. Le domaine observé de l'angle 2 θ est compris entre 2 et 60 °. Le diffractogramme obtenu est comparé à ceux des bases de données du fichier ICDD (International Centre of diffraction Data) [51].

II.2.2 Microscope électronique à Balayage (MEB)

L'observation a été réalisée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (ESEM XL 30 FEG) pour la caractérisation de nos échantillons solides. Cet appareil a une tension d'accélération allant jusqu'à 40 KV [74]. Ce microscope est couplé à un système de Microanalyse X fonctionnant en dispersion d'énergie (EDS) permettant l'analyse chimique des matériaux [52].

II.2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse infra rouge a été effectuée sur un appareil NICOLET 380 entre 400 et 4000 cm^{-1} , le nombre de balayage ainsi que la résolution utilisés sont respectivement de 64 et 4 cm^{-1} . L'échantillon est une poudre blanche que l'on met sous forme d'une pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons infra rouge [53]. La poudre est finement broyée et tamisée et ensuite mélangé avec du KBr, le mélange solide sous forme de poudre fine est alors pressé de façon à obtenir une pastille très fine [54].

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé [55]. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents [56].

II.2.4 Analyse thermique

La thermogravimétrie est une technique bien adaptée à l'étude des systèmes solides. Il s'agit de l'étude du comportement de l'échantillon en fonction de la température. Son utilisation en chimie du solide pour caractériser des transformations de phases [57]. On peut mesurer le gain ou la perte en poids d'un matériau en fonction de la composition atmosphérique et de la température, le principal paramètre est souvent la température [58]. Il faut noter que la variation de masse de certains matériaux est souvent due à la déshydratation, à l'oxydation ou à la décomposition. Ce qui est le cas pour les zéolithes, l'instrument de mesure est donc un outil de pesage qui permet de prédire la stabilité thermique des matériaux à des températures élevées [59].

II.2.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures ont été effectuées sur un thermo analyseur SETARAM – LABSYS. Il est équipé d'une unité de gestion d'un système informatique qui fournit la courbe thermogravimétrique,

ainsi que sa dérivée [60]. Le logiciel de traitement permet de connaître les températures des phénomènes et les variations de masse qu'ils engendrent avec une précision de l'ordre du microgramme. La quantité de produit utilisée pour les analyses de poudres est toujours de l'ordre de 40 mg [61].

La thermo balance est équipée de deux fours symétriques, l'un contenant la référence et l'autre l'échantillon, les creusets utilisés lors de nos mesures sont en platine. Le cycle thermique utilisé est le suivant une vitesse de montée en température de 15°C/min de 20 jusqu'à 900°C puis une descente à 20°C/min jusqu'à la température ambiante. Le teneur en eau a été déterminé [62].

II.2.4.2 Analyse thermo différentielle (ATD)

Les mesures d'analyse thermique différentielle ont été effectuées sur le même appareil SETARAM-LABSYS. Celui-ci permet de mesurer, en fonction de la température, la différence ΔT entre l'échantillon à étudier et un corps de référence, placé à côté et soumis au même traitement thermique. Tant qu'il n'y a pas de transformation les températures $T_{\text{éch}}$ et $T_{\text{réf}}$ sont identiques ou très voisines. Sinon un écart de température apparaît et la différence ΔT se traduit par un pic exothermique si $\Delta T > 0$ et par un pic endothermique si $\Delta T < 0$ [63].

La quantité de produit analysé est de l'ordre de 40 mg, les analyses ont été réalisées sous atmosphère d'Argon en procédant à une montée de température de 20 jusqu'à 900°C à la vitesse de 15°C/min [64].

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation de la Zéolithe Bêta

III.1.1 Identification des phases par DRX :

Nous avons élaboré la zéolithe selon le procédé hydrothermal cité dans la partie expérimentale II. Après cristallisation, nous avons identifié nos échantillons par diffraction des rayons X.

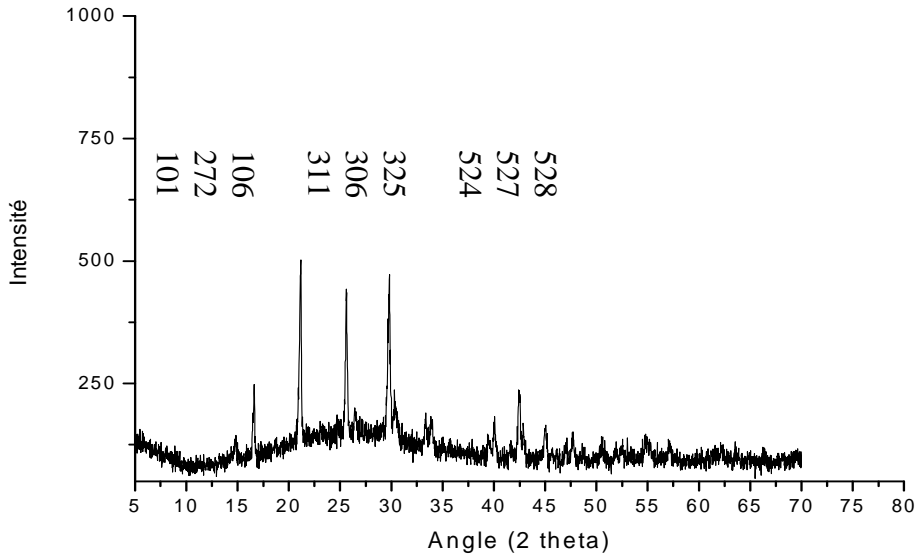
Le tableau III.1 regroupe tous les résultats de synthèses effectuées pour l'obtention de la zéolithe Bêta pur. Les différentes et nombreuses expériences réalisées nous ont permis en s'appuyant sur les différents travaux publiés et réalisés d'avoir des matériaux purs après variation de certaines conditions opératoires notamment, l'ordre d'ajout, la façon d'introduire les réactifs, la température de cristallisation, le temps de chauffage [65] et surtout l'ajout de l'acide fluorhydrique[66].

Tableau III.1 : Description représentative de l'élaboration du matériau Bêta

N°	Réactif	Température de chauffage (C°)	Temps de cristallisation (h)	Mûrissement (h)	Résultats DRX
E ₁	Sans HF	100	72	24	Amorphe
E ₂	Avec HF (0.1mole)	100	72	24	Amorphe + Bêta
E ₃	Sans HF	150	24	24	Amorphe + Bêta
E ₄	Avec HF(0.1mole)	150	24	24	Bêta + amorphe
E ₅	Avec HF(0.1mole)	150	40	24	Bêta pur
E ₆	Avec HF(0.1mole)	150	72	24	Bêta + amorphe

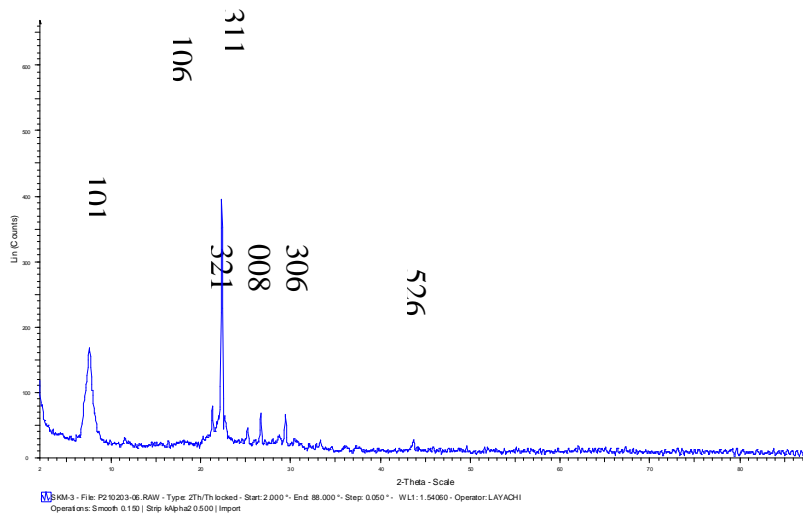
A partir de ces résultats, nous pouvons déduire que la présence de l'acide fluorhydrique HF ainsi que la durée de chauffage sont importantes pour l'élaboration du matériau Bêta. L'ajout d'ions fluorure dans le milieu de synthèse a favorisé la cristallisation du gel et l'obtention d'une phase pure. D'après la littérature [67] la synthèse au milieu fluoré est plus rapide car ces ions jouent un rôle crucial dans la diminution du temps de cristallisation dans la synthèse de la zéolithe Bêta. Koller et al [68] ont rapporté aussi que la présence de l'ion F⁻ dans la structure d'aluminosilicate ou zéolithe accélère la formation de la liaison Si-O-Si.

Les spectres des échantillons élaborés (E₃ et E₅) sont montrés par la figure III.1.



Echantillon sans HF (E₃)

(1.4Na₂O 5.4(TEA)₂O Al₂O₃ 30SiO₂ 490H₂O, T_{chauffage}=150°C, temps_{cristallisation}=24H, temps_{murissement}=24H)



Echantillon traité à l'HF (E₅)

(1.4Na₂O 5.4(TEA)₂O Al₂O₃ 30SiO₂ 490H₂O 0.1HF, T_{chauffage}=150°C, temps_{cristallisation}=40H, temps_{murissement}=24H)

Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons élaborés (E₃ et E₅)

Nous avons identifié notre échantillon (E₅) en comparant les plans de cristallisation de ce dernier par rapport à ceux de référence donnés par Treacy et al. [69] comme le montre le Tableau III.2.

D'après ces résultats, nous pouvons déduire que l'échantillon élaboré et traité à l'acide fluorhydrique (HF) est identifié comme étant une zéolithe de type Bêta. Tous les pics de

crystallisation appartenant à la structure de la BEA sont présents dans cet échantillon. Par contre, le spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon élaboré sans HF ne montre pas de plan de cristallisation [101] le plus intense. Ainsi, il apparaît que la présence de l'acide fluorhydrique a un effet réel sur la cristallisation de la zéolithe Bêta [70].

Tableau III.2 : Comparaison des plans de cristallisation les plus importants de la zéolithe Bêta traité avec ceux de la référence

Echantillon traité au HF (E ₅)			Echantillon de référence			h	k	l
Angle (2 Θ)	d(Å)	I _{rel}	Angle (2 Θ)	d(Å)	I _{rel}			
7,70	11,45	100	7,74	11,41	100	1	0	1
21,32	4,16	19,6	21,37	4,15	1,0	1	0	6
22,43	3,50	52,0	22,46	3,55	3,7	3	1	1
25,54	3,45	11,2	25,59	3,48	0,8	3	2	1
26,68	3,33	16,9	27,01	3,30	2,4	0	0	8
29,41	3,03	16,4	29,32	3,03	2,1	3	0	6
43,67	2,07	6,3	43,65	2,07	0,4	5	2	6

En effet, dans l'étape de germination, le gel amorphe est dissout partiellement par des agents mobilisateurs qui sont, en général, les ions hydroxyles OH⁻ jusqu'à la découverte par Guth et al. [71] de la potentialité des ions fluorures (F⁻). Ces derniers jouent le même rôle et interviennent donc dans le milieu réactionnel permettant la formation de cristaux solides.

III.1.2. Caractérisation de la zéolithe Bêta par spectroscopie infra rouge

L'analyse du spectre d'absorption infra rouge de la zéolite (figure III.2) a été faite selon les données de Flanigen et al. [72] qui ont décrit les zéolithes à partir d'un modèle d'unités de construction tétraédriques. Ainsi, selon le spectre obtenu, on constate l'apparition de deux types de bandes:

Des bandes dues aux vibrations internes des tétraèdres TO₄ (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 TO₄ les uns par rapport aux autres. Elles sont évidemment sensibles à la façon dont les tétraèdres sont liés entre eux. Dans le cas des zéolithes où chaque oxygène d'un TO₄ 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) [73].

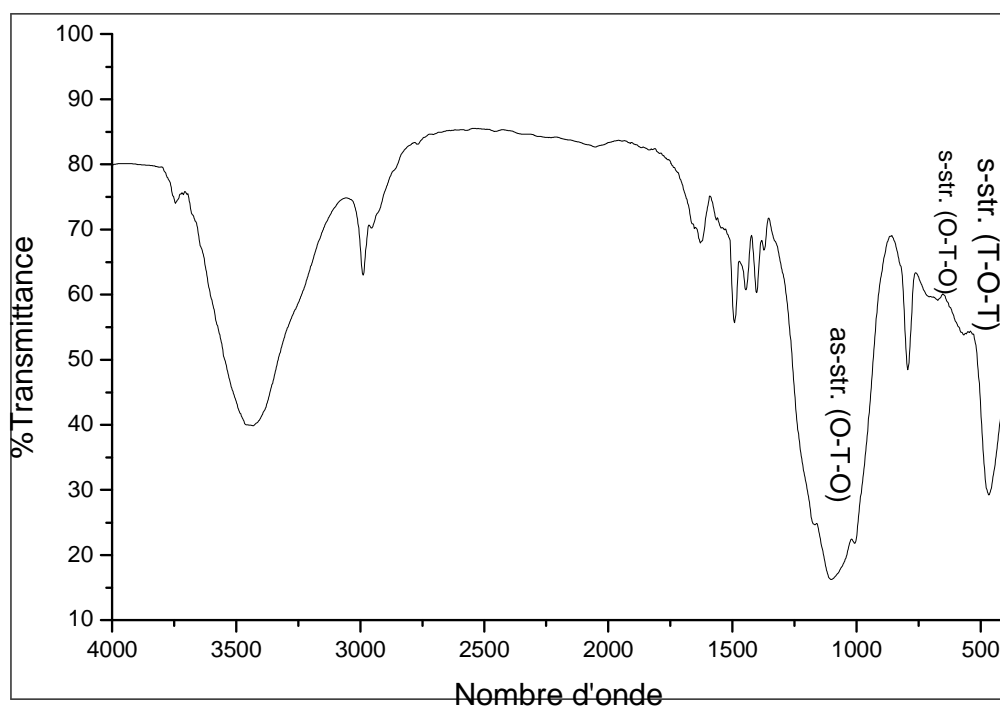


Figure III.2 : Spectre infrarouge de l'échantillon élaboré et traité (E₅)

Le Tableau III.3 répertorie les différentes attributions des bandes d'absorption de la zéolithe. Les unités de construction O-T-O ou T-O-T (T étant Si ou Al) sont considérées comme étant des unités de construction tétraédriques. Le silicium et l'aluminium possédant des masses atomiques très proches, aucune distinction entre les deux ne peut être faite par spectroscopie infrarouge [74]. Les vibrations des constructions O-T-O sont des vibrations internes aux tétraèdres, faiblement affectées par les modifications de réseau. Les vibrations des constructions T-O-T sont des vibrations externes aux tétraèdres et dépendent de la nature du réseau et de sa symétrie[75].

Si on attribue des bandes infrarouge au regard des dimensions des unités de construction secondaires, auxquelles elles se réfèrent, on peut faire l'analyse suivante :

Tableau III.3 : Attributions des bandes de vibration de la charpente de la zéolithe Bêta.

Vibrations internes aux tétraèdres			
1250-950 cm^{-1} 720-650 cm^{-1} 500-420 cm^{-1}	as-str. (O-T-O) s-str. (O-T-O) δ (O-T-O)	Elongation asymétrique Elongation symétrique Déformation de l'angle (TOT)	OTO OTO
Vibrations externes aux tétraèdres			
1150-1050 cm^{-1}	as-str. (T-O-T) s-str. (T-O-T)	Elongation asymétrique Elongation symétrique	TOT TOT
720-650 cm^{-1} 650-500 cm^{-1} 420-300 cm^{-1}		Vibration des doubles anneaux (D6R, ...) Overtures des pores	

Les abréviations **str.** et **δ** désignent respectivement les vibrations d'élongation (stretching) qui peuvent être symétriques (s) ou antisymétriques (as) et les vibrations de déformation angulaire.

les modes fondamentaux de vibration des petites unités de construction, de type O-T-O ou T-O-T, ne sont pas localisées dans un domaine étroit de nombre d'onde mais dans un très large domaine, de l'ordre de plusieurs centaines de cm^{-1} . Un exemple peut en être donné avec l'élongation symétrique (s-str. T-O-T) qui ne conduit pas à une absorption unique vers 800 cm^{-1} mais à une série de bandes d'absorption dont la principale est localisée autour de 800 cm^{-1} et dont les autres s'étendent de 800 à 100 cm^{-1} [76]. De même, la déformation d'angle δ (T-O) donne lieu à une absorption discontinue de 600 à 50 cm^{-1} , avec une bande principale vers 450 cm^{-1} . Dans ces deux cas, pour des raisons pratiques, les dénominations s-str. T-O-T et δ (T-O) peuvent être conservées pour les contributions principales à 800 et à 450 cm^{-1} [77].

Toutefois, il faut signaler que ces bandes ne correspondent pas à un mode fondamental donnée, mais à la combinaison de plusieurs modes, dont l'un a une contribution prépondérante. Ce comportement peut être généralisé à la quasi-totalité des modes de vibration des petites unités de construction, à l'exception de ceux d'élongation antisymétrique (as-str) qui se caractérisent par des zones d'absorption étroites, localisées vers 1200-1000 cm^{-1} . [78]

Les unités de construction plus importantes, comme les doubles anneaux et les ouvertures de pores, ne possèdent à priori pas de modes de vibration spécifiques. Ainsi, il n'est pas possible d'assigner, comme cela était fait jusqu'alors dans les régions 650-500 cm^{-1} et 420-300 cm^{-1} , des bandes infrarouges propres à leurs vibrations [79].

III.1.3. observation de la morphologie par MEB

D'après la figure III.3 obtenue à l'aide d'un microscope électronique à balayage, nous pouvons observer les cristaux de la zéolithe Bêta rassemblés sous forme de plusieurs agglomérats [80].

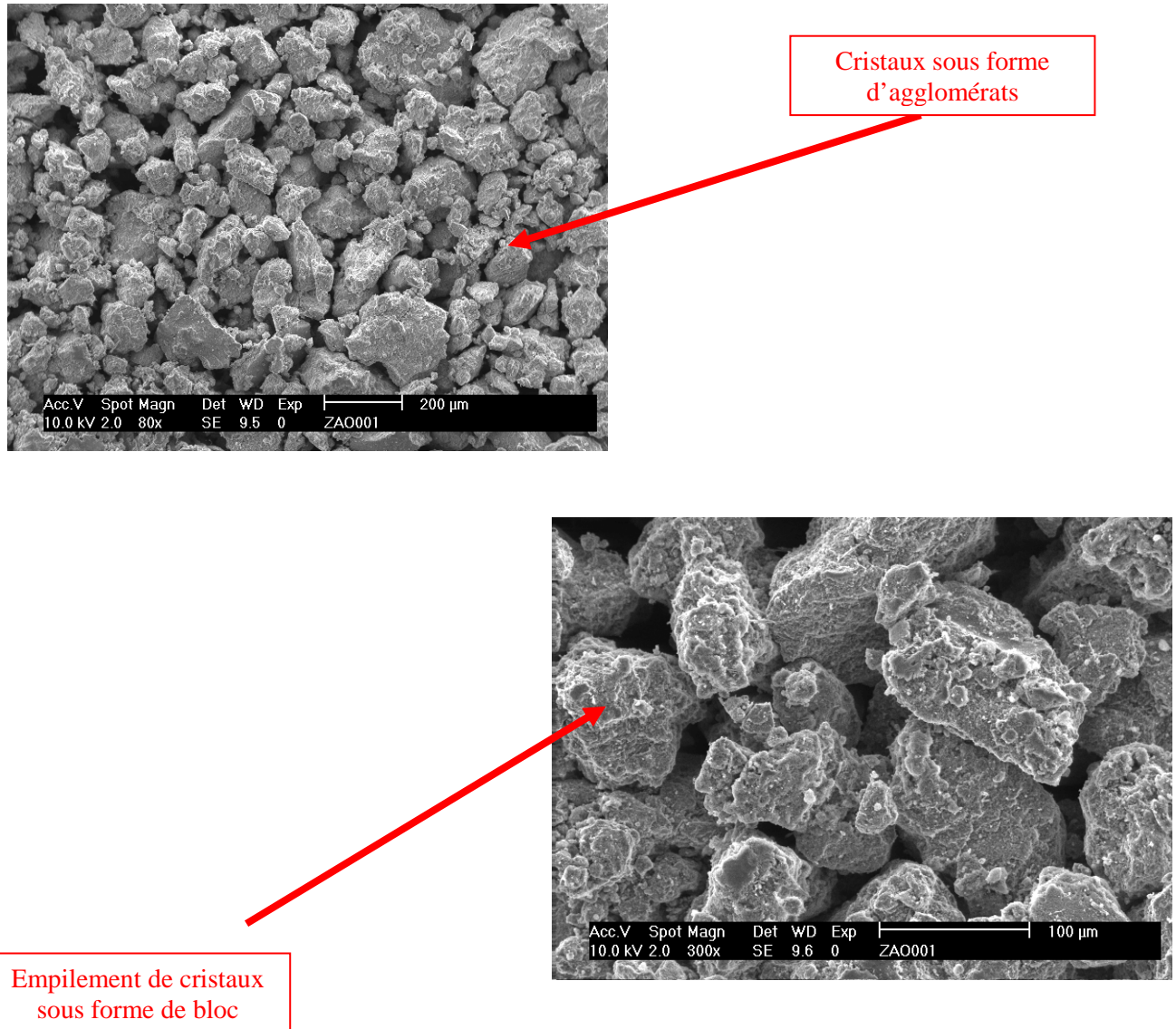


Figure III.3 : Micrographies de l'échantillon E₅ obtenue par microscopie électronique à balayage

En observant bien ces agglomérats et blocs, nous constatons que les particules cristallisées ont une dimension de l'ordre de 10 à 15 µm. Ces derniers se présentent comme de petits bâtonnets sous forme de losange caractéristique des cristaux de zéolithe Bêta [81].

III.1.4. Analyse qualitative par (EDS)

Nous avons effectué une analyse par EDS de la zéolithe Bêta élaborée (E_5). Les résultats sont montrés par la figure III.4 et le tableau III.4.

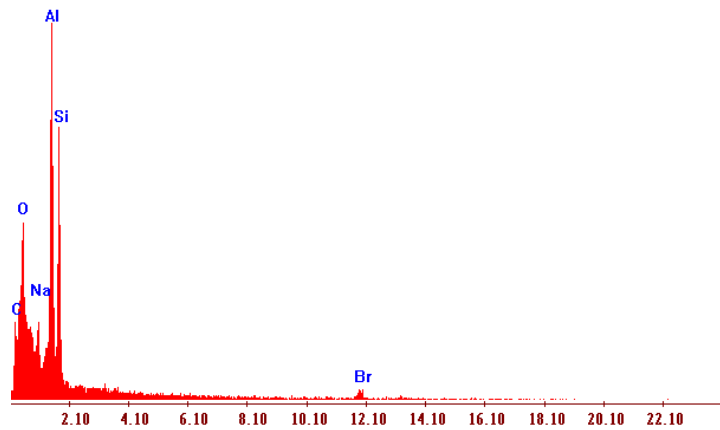


Figure III.4: Spectre d'EDS de la zéolithe Bêta (E_5)

Tous les éléments principaux de la charpente de la zéolithe Bêta sont détectés à savoir le silicium, l'aluminium et le sodium.

III.1.5. Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG)

La figure III.5 montre les résultats de l'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) du matériau Bêta élaboré (E_5).

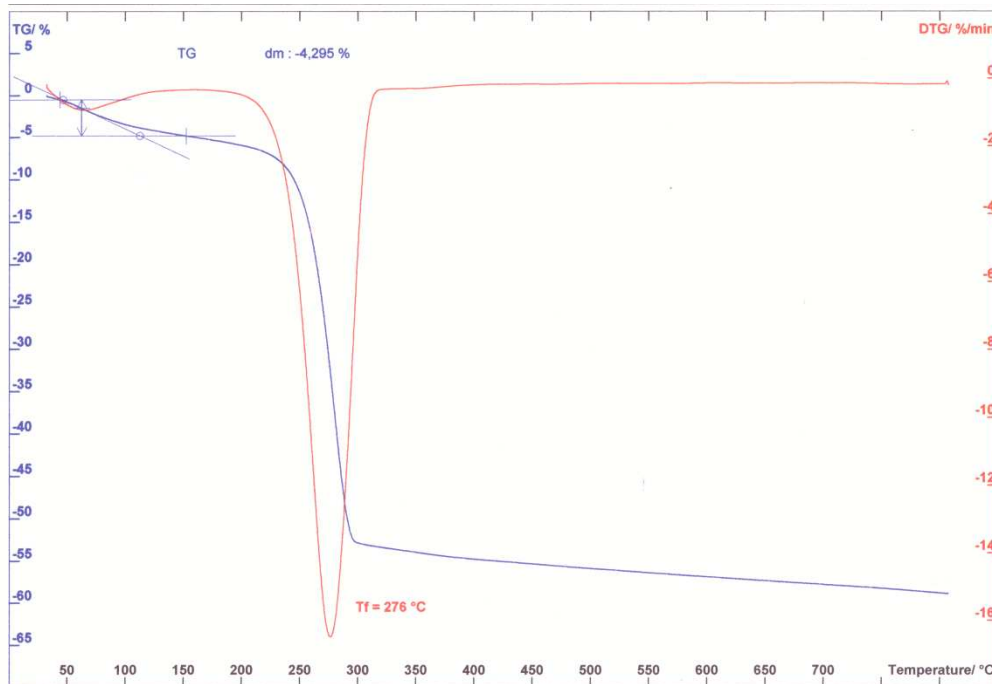


Figure III.5: Diagramme thermique différentielle de la zéolithe Bêta (E_5)

La zéolithe enregistre une perte en masse totale de l'ordre de 55 % jusqu'à une température de chauffage de 750°C. Ce qui montre que cette dernière retient énormément les molécules d'eau et organiques occluses dans ces micropores par rapport aux autres zéolithes telles que les faujasites X et Y dont la perte massique est de l'ordre de 30 % à la même température. D'ailleurs, nous remarquons d'après la même figure que la zéolithe présente deux pics endothermiques à 100 et 276°C. Ces pics sont attribués respectivement à la disparition de l'eau et de la matière organique utilisée dans le processus de synthèse. Le pic endothermique correspondant à la désorption des molécules d'eau est très faible [82]. En plus, la zéolithe est très stable thermiquement jusqu'à 900°C dans ces conditions de chauffage [83].

III.2. Caractéristiques des zéolithes NaX, NaY, NaA, NaP1 et Mordenite utilisées.

En plus de la zéolithe Bêta, élaborée par nos soins, d'autres zéolithes seront aussi utilisées dans la suite de notre travail. Il s'agit des zéolithes NaX, NaY, NaA, NaP1 et Mordenite. Nous donnerons quelques caractéristiques de ces dernières qui ont été élaborées et caractérisées au sein du Laboratoire LSGM de l'USTHB [84-86].

Les tableaux III.4 et III.5 donnent la composition chimique de ces zéolithes ainsi que leurs rapports massiques et leurs dimensions des particules ainsi que leurs surfaces spécifiques et volumes microporeux [87].

Tableau III.4 : Composition chimique anhydre des matériaux élaborés NaX, NaY, NaA, NaP1 et Mordenite.

	% massique en oxydes			% massique en éléments			Rapport massique		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Si	Al	Na	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Si/Al	Na/Al
MOR	74.10	11.25	5.31	34.58	5.95	3.94	6.58	5.81	0.7
NaA	32.28	28.26	17.80	15.06 4	14.91	6.60	1.14	1.01	0.44
NaX	44.02	25.18	10.76	20.54	13.33	7.98	1.74	1.5	
NaP1	52.98	29.14	7.32	24.72	15.42	5.43	1.8	1.6	0.35
NaY	63.37	16.55	5.63	30.50	8.76	4.17	3.94	3.48	0.47

Tableau III.5 : Dimension des grains et surfaces spécifiques des zéolithes élaborées NaX, NaY, NaA, NaP1 et Mordenite.

Type de zéolithe	Surface spécifique (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)	Taille des grains (µm)
NaA	245	0.081	7 [43]
NaP1	267	0.096	2 [43]
NaX	352	0.109	3 [45]
NaY	458	0.118	1 [45]
Mordenite	320	0.103	10 [45]

Le tableau III.6 donne et regroupe aussi quelques caractéristiques infra rouges de ces zéolithes.

Tableau III.6 : Caractérisation par absorption infrarouge des zéolithes dans le domaine 1400-400 cm^{-1}

	Type de liaisons	Fréquences cm^{-1}	NaX	NaP1	NaA	NaY	MOR
1. Vibrations des liaisons internes	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1250-950	970	997.07	968	1017.9	1042
	Elongation symétrique Al-O	720-650	694-673	660	661	719.2	-
	Déformation T-O	500-420	446-480	435	416-433	452.2	-
2. Vibrations des liaisons externes	Vibrations des sommets des tétraèdres Si, Al-O	650-500	518-566	546-570-597	545-520-501	577.6	-
	Ouverture des pores	420-300	422	435	404-416	-	-
	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si	820-750	748	740	-	-	-
	Elongation asymétrique Si-O-Al	1150-1050	-	-	1050	1017.9	1042

III.3. Application de l'équation empirique $U(t)$ à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire du zinc

Nous allons présenter les courbes $U(t)$ (Eq.1.8) selon le modèle mathématique de l'approximation aux temps courts (Eq.1.10) dans les deux cas d'échange ionique sur les zéolithes NaA et NaX.

Rappelons que nous avons exploité les données concernant l'échange ionique sur les zéolithes NaA et NaX et obtenues dans des travaux antérieurs effectués au sein du Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux [88].

Nous avons ainsi tracé $U(t)$ où le rapport (q_t/q_e) en fonction de la racine du temps. q_t et q_e représentent ici les quantités échangées ou adsorbées aux temps t et à l'équilibre respectivement. Ainsi, la pente à l'origine (partie linéaire initiale de la courbe) nous permettra de déterminer le coefficient de diffusion initial avec $U(t) = 0.4$ à 0.6 .

Les figures III.6 à III.7 présentent les courbes obtenues pour les deux zéolithes.

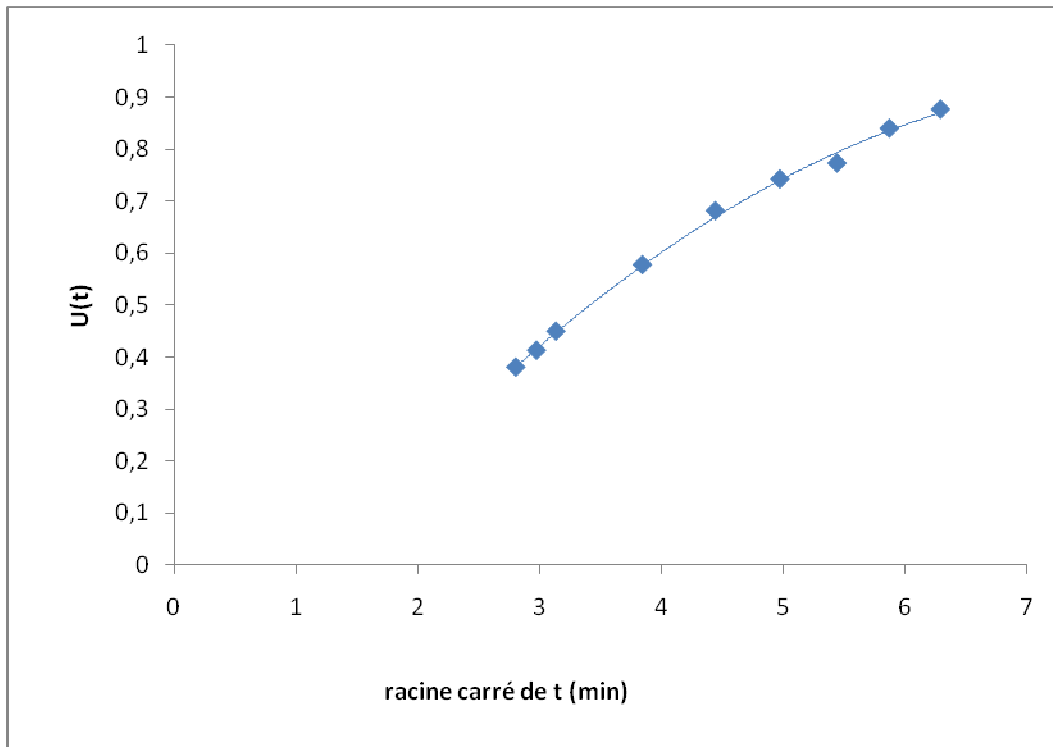


Figure .III.6 : Cinétique de diffusion intra granulaire de Zn^{2+} dans la zéolite NaA aux temps courts ($T=25^{\circ}C, S/L=2.5, [Zn^{2+}]=100mg/l$)

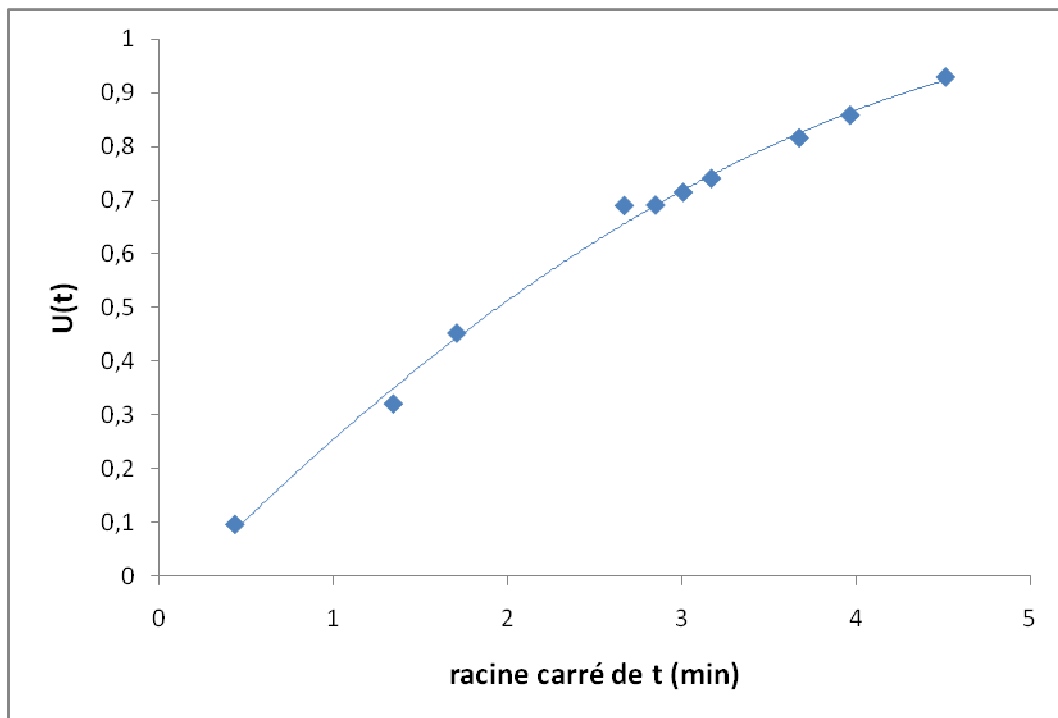


Figure.III.7 : Cinétique de diffusion intra granulaire de Zn^{2+} dans la zéolite NaX aux temps courts ($T=25^{\circ}C, S/L=2.5, [Zn^{2+}]=100mg/l$)

Les valeurs des coefficients de diffusion des ions Zn^{2+} dans les zéolites NaA et NaX aux temps courts sont regroupées dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Valeurs des coefficients de diffusion intra granulaire des ions Zn^{2+} dans les zéolithes NaA et NaX aux temps courts ($T=25^{\circ}C$, $S/L=2.5$, $[Zn^{2+}]=100mg/l$)

Zéolites	$D_i \cdot 10^{16} (m^2 / s)$	R^2
NaA	0,21	0.983
NaX	0.75	0.969

Les valeurs des coefficients de diffusion pour les temps courts obtenues pour ces zéolites sont du même ordre et son en accord avec celles obtenues par Targo et al. [89] et Biškup et al. [89].

III.4. Application de l'équation corrigée à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire du zinc: $f(\beta t) = \ln(1 - U(t)^2)$

Toutes les courbes $U(t)$ présentées précédemment on été ré exploitées, comme indiqué dans l'équation ci-dessus :

$$\ln[1 - U(t)^2] = f\left\{\left[1 - U(t)^{2/3}\right] \times t\right\} \quad (1.19)$$

L'introduction du terme correctif β , avec $\beta = [1 - U(t)]^{2/3}$ dans l'équation de Fick, nous permet de linéariser les courbes expérimentales et de déterminer les coefficients de diffusion libres.

Nous remarquons que les graphes de $\ln(1 - U(t)^2) = f(t)$ (Fig.III.8 et III.9) nous donnent des courbes de pente négatives qui tendent vers une valeur limite constante dans le temps.

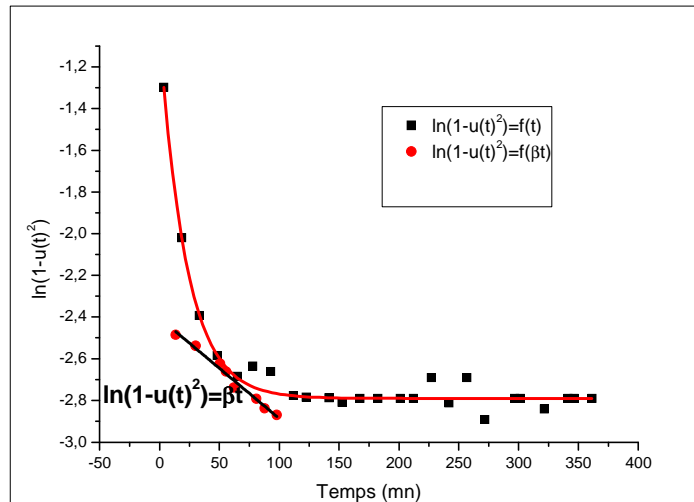


Figure III.8 : Cinétique de diffusion de zinc dans NaA ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$) ($T=25^\circ\text{C}, S/L=2.5, [\text{Zn}^{2+}]=100\text{mg/l}$)

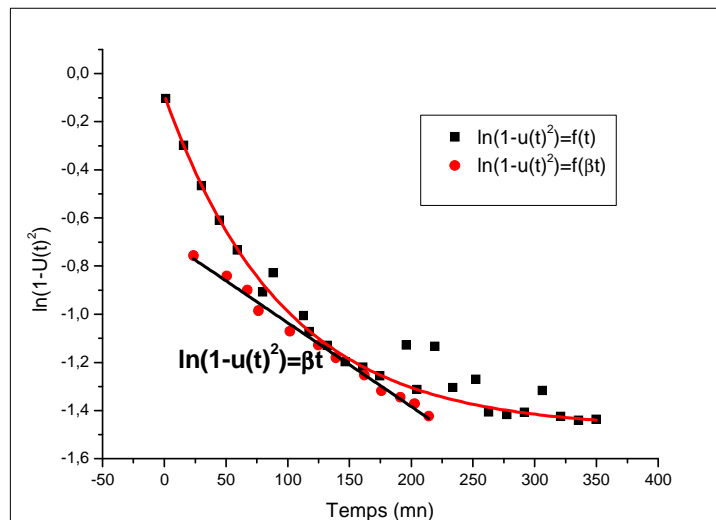


Figure III.9 : Cinétique de diffusion de zinc dans NaX ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$) ($T=25^\circ\text{C}, S/L=2.5, [\text{Zn}^{2+}]=100\text{mg/l}$)

Ainsi, le tracé de $\ln(1-U(t)^2)$ en fonction de $(1-U(t))^{2/3}t$ nous donne des droites de forme $y = ax + b$ et le calcul des pentes nous donne les valeurs des coefficients β et de diffusion libres des zéolites NaA et NaX (Tableau III.8).

Tableau III.8 : Valeurs des coefficients β et de diffusion libres des zéolites NaA et NaX

Matériau	$D_L \cdot 10^{16} \text{ (m}^2/\text{s)}$
NaA	22,79
NaX	63,77

III.5. Application de l'équation empirique $U(t)$ à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire de l'uranium (VI)

Comme dans le cas du sous chapitre III.3, l'exploitation des courbes $U(t)$ (Eq.1.8) selon le modèle mathématique de l'approximation aux temps courts (Eq.1.10) et obtenues dans le cas d'utilisation des zéolites NaA, NaX, NaY, Bêta, NaP1 et mordenite [90]; permet de déterminer les coefficients de diffusion initiaux avec $U(t) = 0.4$ à 0.6 .

Ces coefficients de diffusion aux temps court de ces zéolithes sont donnés dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Coefficients de diffusion aux temps courts des zéolithes NaA, NaX, NaY, Bêta, NaP1 et mordenite ($T=25^{\circ}\text{C}$, $S/L=2.5$, $[\text{UO}_2^{2+}]=100\text{mg/l}$)

Matériau	Coefficient de diffusion aux temps court $10^{16}(\text{m}^2/\text{s})$
Bêta	1,10
NaY	0,75
NaX	0,51
Mordenite	0,37
NaP1	0,23
NaA	0,14

III.6. Application de l'équation corrigée à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire de l'uranium (VI) : $f(\beta t) = \ln(1 - U(t)^2)$

Toutes les données qui ont permis la détermination des coefficients de diffusion aux temps courts ont été ré exploitées selon l'équation (1.19).

L'introduction du terme correctif β dans l'équation de Fick, nous permet de linéariser les courbes expérimentales et de déterminer les nouveaux coefficients de diffusion libres. Ainsi, les graphes de $\ln(1 - U(t)^2) = f(t)$ sont illustrés par les Fig.III.10 à III.15.

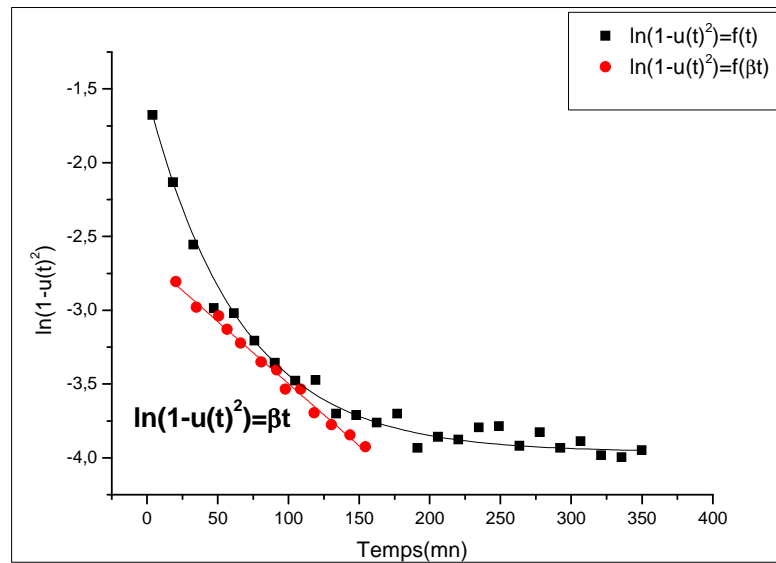


Figure III.10 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la NaA
 ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$) ($T=25^{\circ}\text{C}$, $S/L=2.5$, $[\text{UO}_2^{2+}]=100\text{mg/l}$)

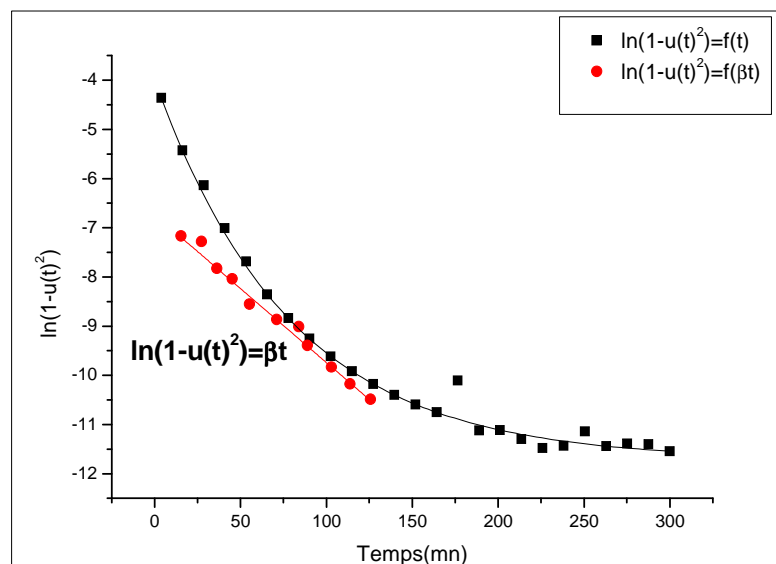


Figure III.11 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la NaY
 ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$) ($T=25^{\circ}\text{C}$, $S/L=2.5$, $[\text{UO}_2^{2+}]=100\text{mg/l}$)

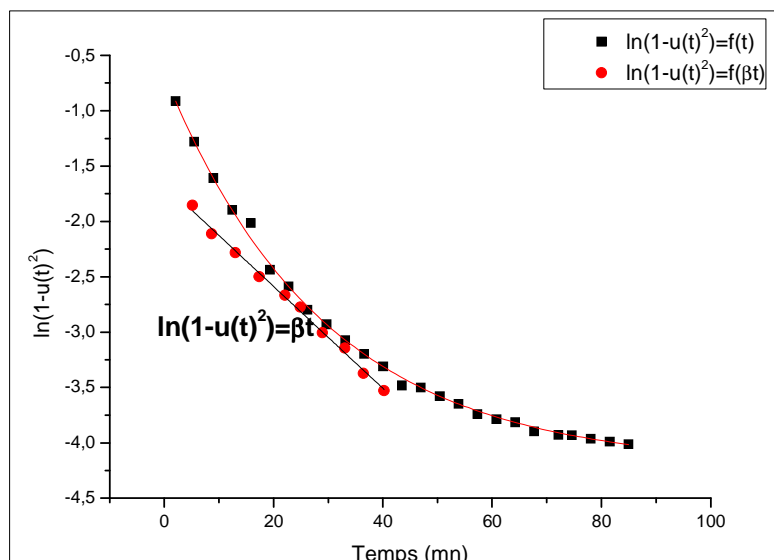


Figure III.12 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la Bêta
 ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$) ($T=25^{\circ}\text{C}$, $S/L=2.5$, $[UO_2^{2+}]=100\text{mg/l}$)

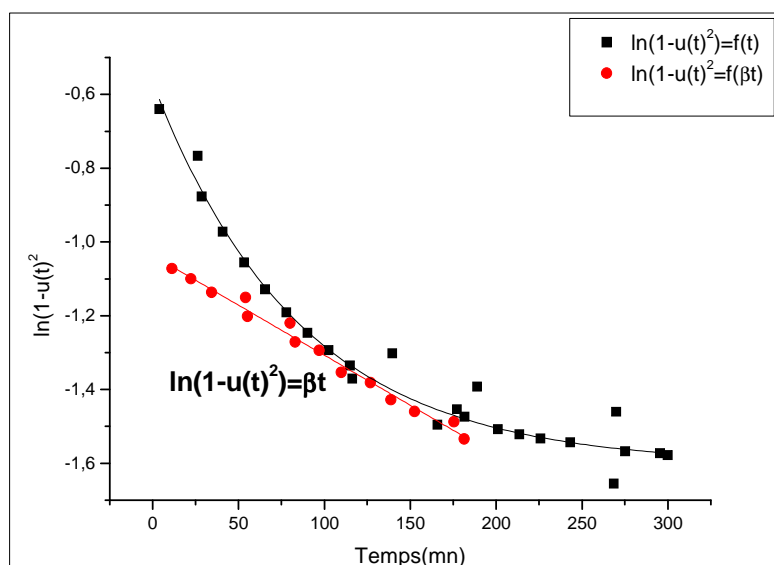


Figure III.13 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la NaP1
 ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$) ($T=25^{\circ}\text{C}$, $S/L=2.5$, $[UO_2^{2+}]=100\text{mg/l}$)

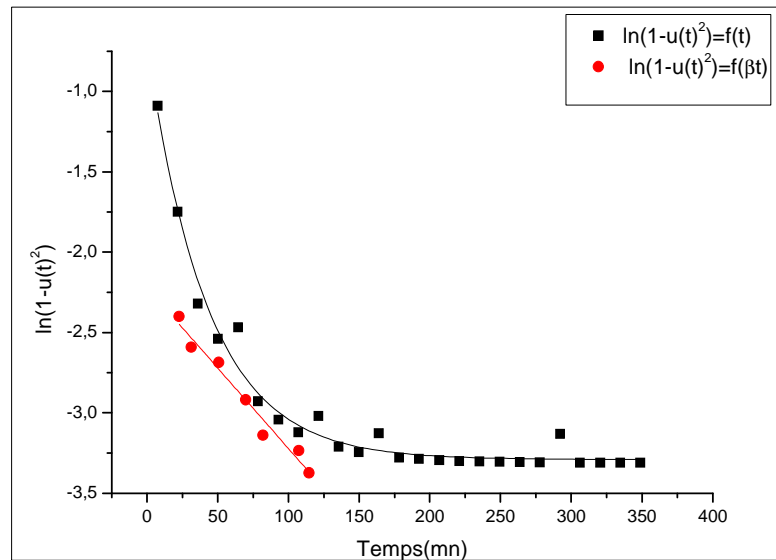


Figure III.14 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la NaX
 $(\ln(1-U(t)^2)=f(t) \text{ et } \ln(1-U(t)^2)=f(\beta t))$ ($T=25^\circ\text{C}, S/L=2.5, [\text{UO}_2^{2+}]=100\text{mg/l}$)

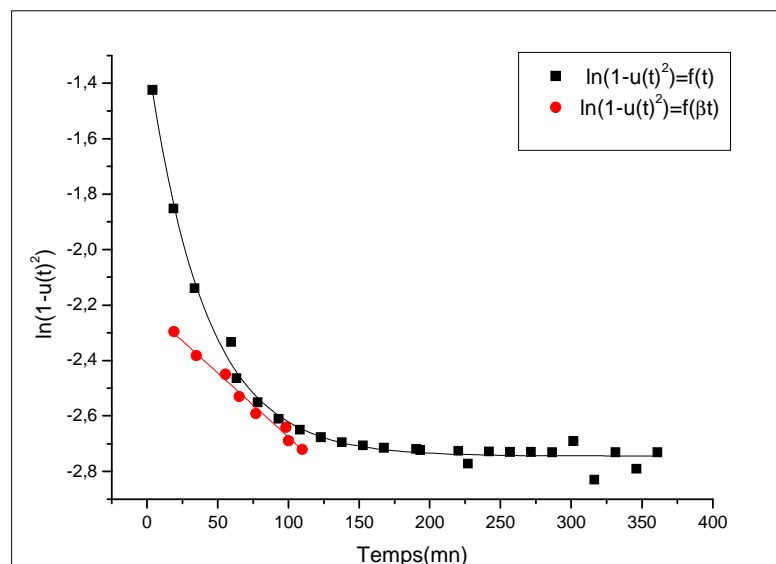


Figure III.15 : Cinétique de diffusion de l'ion uranyle dans la mordenite
 $(\ln(1-U(t)^2)=f(t) \text{ et } \ln(1-U(t)^2)=f(\beta t))$ ($T=25^\circ\text{C}, S/L=2.5, [\text{UO}_2^{2+}]=100\text{mg/l}$)

Ainsi, le tracé de $\ln(1-U(t)^2)$ en fonction de $(1-U(t))^{2/3}t$ nous donne des droites de forme $y = ax + b$ et le calcul des pentes nous donne les valeurs des coefficients β et de diffusion libres des zéolithes considérées (Tableau III.10).

Tableau III.10 : Valeurs des coefficients de diffusion libres des zéolithes mordenite, NaP1, bêta, NaX, NaA et NaY ($T=25^\circ\text{C}$, $S/L=2.5$, $[\text{UO}_2^{2+}]=100\text{mg/l}$)

Matériau	$D_L 10^{16} (\text{m}^2/\text{s})$
Bêta	96,60
NaY	62,02
NaX	52,68
Mordenite	30,06
NaP1	20,15
NaA	15,21

III.7. Application de l'équation empirique $U(t)$ à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire du cuivre (II)

Comme dans le cas des sous chapitres III.3 et III.5, l'exploitation des courbes $U(t)$ (Eq.1.8) selon le modèle mathématique de l'approximation aux temps courts (Eq.1.10) et obtenues dans le cas d'utilisation des zéolithes NaA, NaX et NaY [91]; permet de déterminer les coefficients de diffusion initiaux avec $U(t) = 0.4$ à 0.6 .

Ces coefficients de diffusion aux temps court de ces zéolithes sont donnés dans le tableau III.11.

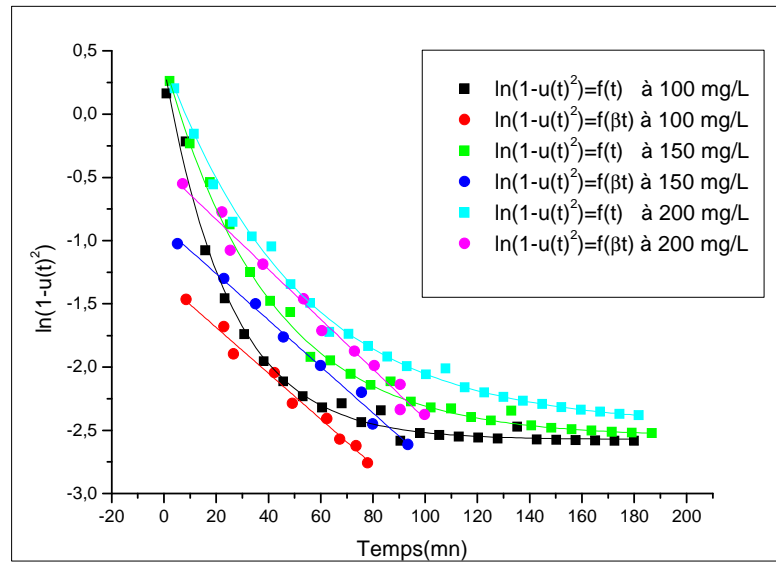
Tableau III. 11 : Valeurs des coefficients de diffusion aux temps courts de l'ion cuivre dans NaA, NaX et NaY.

Rapport S/L	NaA	NaX	NaY
	$D_i \cdot 10^{16} \text{ (m}^2/\text{s) (T=25}^\circ\text{C, [Cu}^{2+}\text{]}=100\text{mg/l)}$		
2.5	0,299	0,324	0,765
2	0,261	0,271	0,642
1.5	0,250	0,260	0,471
1	0,242	0,257	0,406
0.5	0,231	0,244	0,351
Température °C	$(S/L=2.5, [Cu^{2+}]=100\text{mg/l)}$		
25	0,299	0,324	0,765
30	0,250	0,286	0,694
40	0,238	0,263	0,583
50	0,196	0,223	0,540
Concentration mg/L	$(T=25^\circ\text{C, S/L=2.5)}$		
100	0,299	0,324	0,765
150	0,248	0,253	0,625
200	0,180	0,216	0,494
250	0,150	0,184	0,441
300	0,122	0,154	0,407

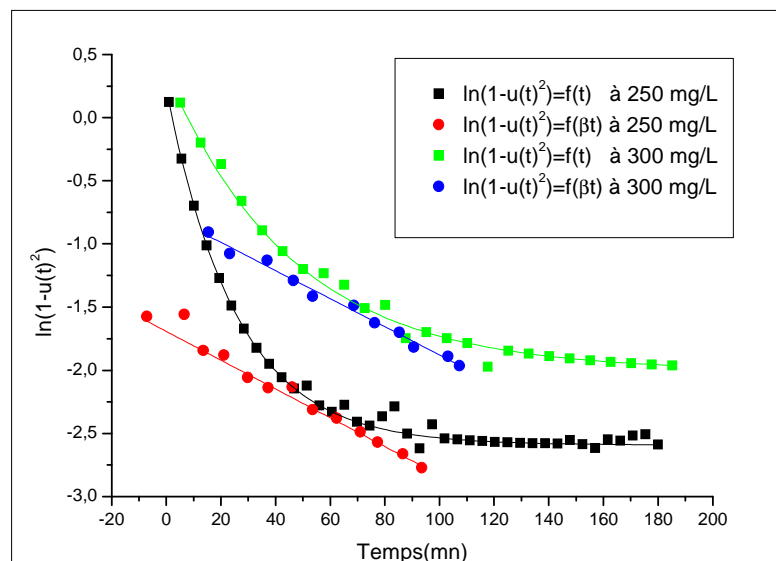
III.8. Application de l'équation corrigée à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire du cuivre (II) : $f(\beta t) = \ln(1 - U(t)^2)$

Toutes les données qui ont permis la détermination des coefficients de diffusion aux temps courts ont été ré exploitées selon l'équation (1.19).

L'introduction du terme correctif β dans l'équation de Fick, nous permet de linéariser les courbes expérimentales et de déterminer les nouveaux coefficients de diffusion libres. Ainsi, les graphes de $\ln(1 - U(t)^2) = f(t)$ sont illustrés par les Fig.III.16 à III.24.

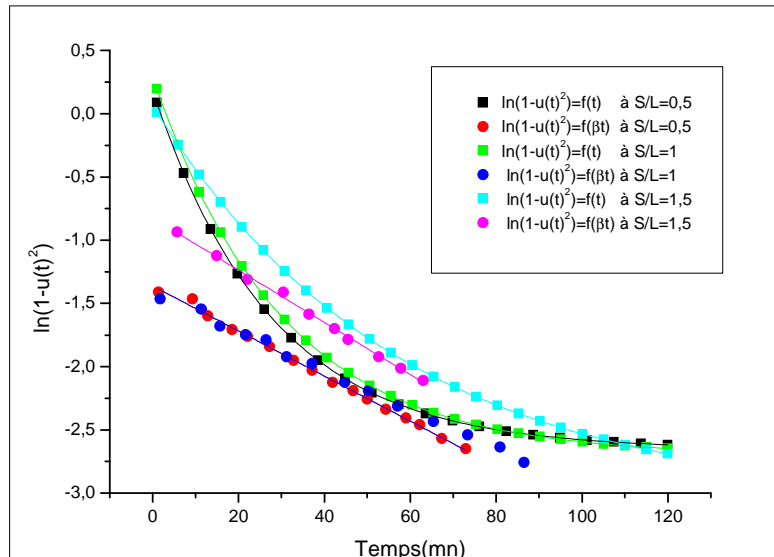


(a). Concentration : 100, 150 et 200 mg/L(T=25°C, S/L=2.5)

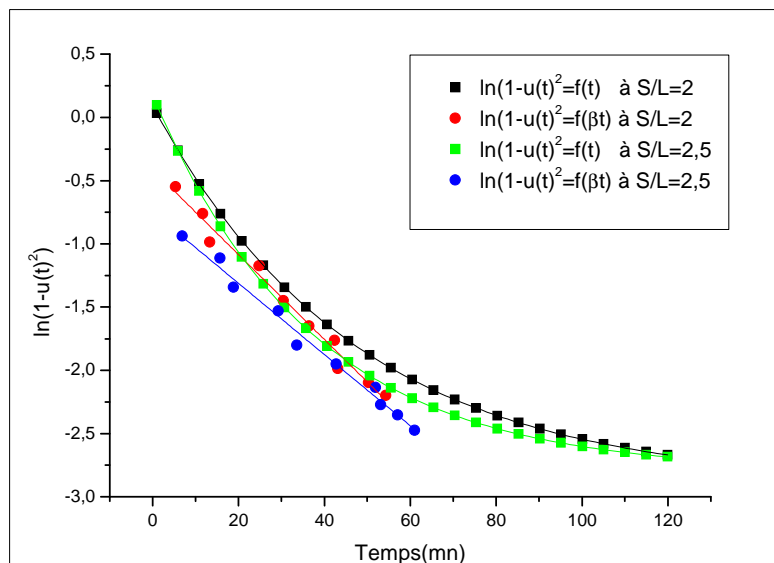


(b). Concentration : 250 et 300 mg/L(T=25°C, S/L=2.5)

Figure III.16 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaA ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence de la concentration initiale du cuivre(T=25°C, S/L=2.5).

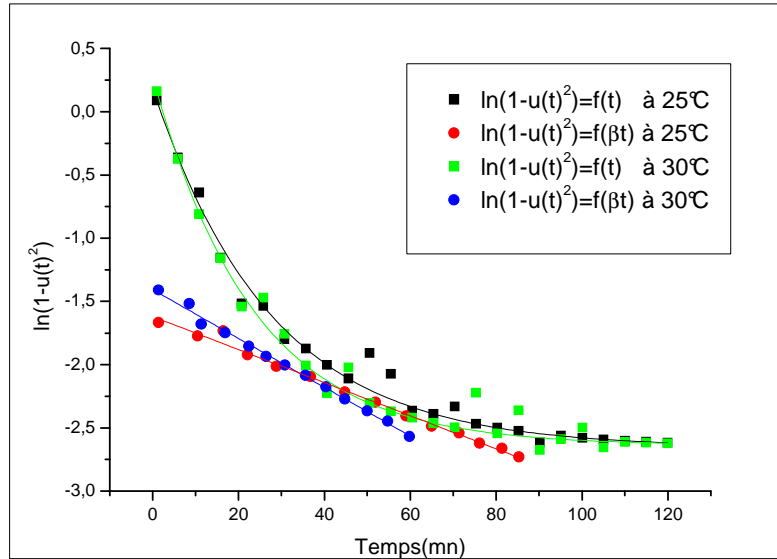


(a). S/L : 0.5, 1 et 1.5 (T=25°C, [Cu²⁺]=100mg/l)

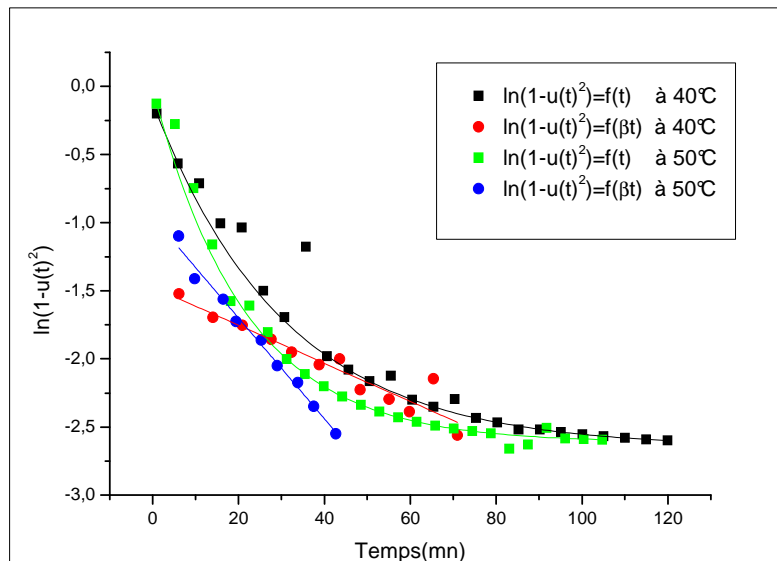


(b). S/L : 2 et 2.5 (T=25°C, [Cu²⁺]=100mg/l)

Figure III.17 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaA ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence du rapport S/L (T=25°C, [Cu²⁺]=100mg/l)

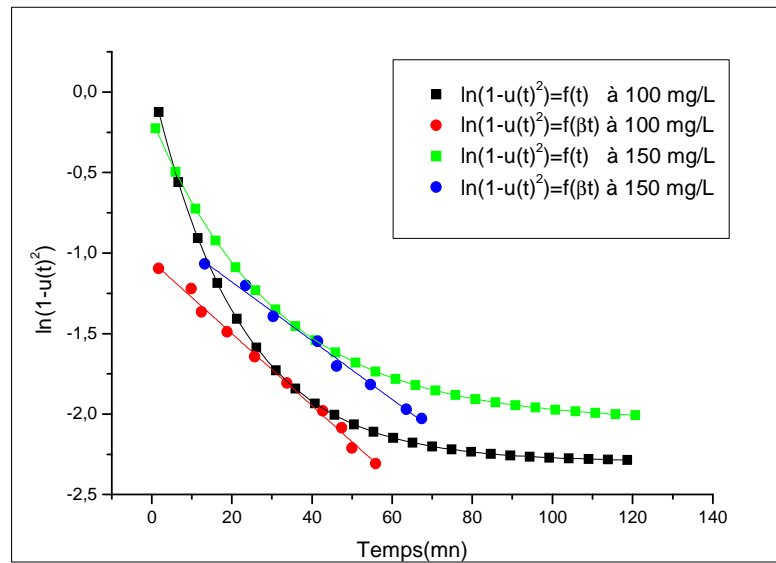


(a). Température : 25 et 30°C (S/L=2.5, [Cu²⁺]=100mg/l)

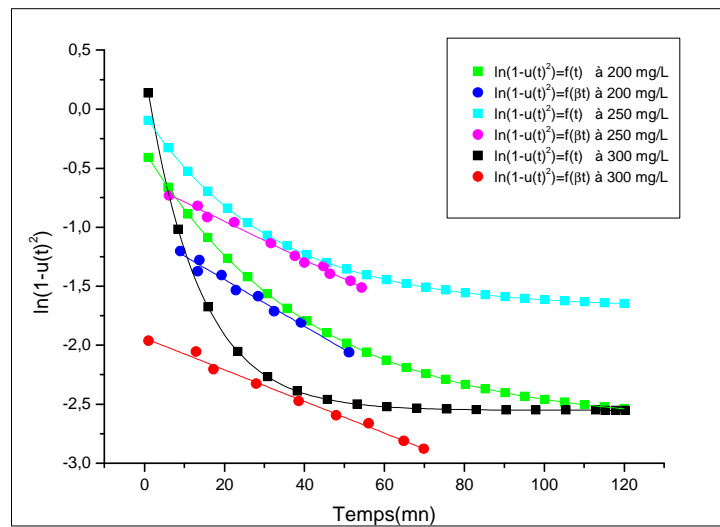


(b). Température : 40 et 50°C (S/L=2.5, [Cu²⁺]=100mg/l)

Figure III.18 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaA ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence de la température (S/L=2.5, [Cu²⁺]=100mg/l)

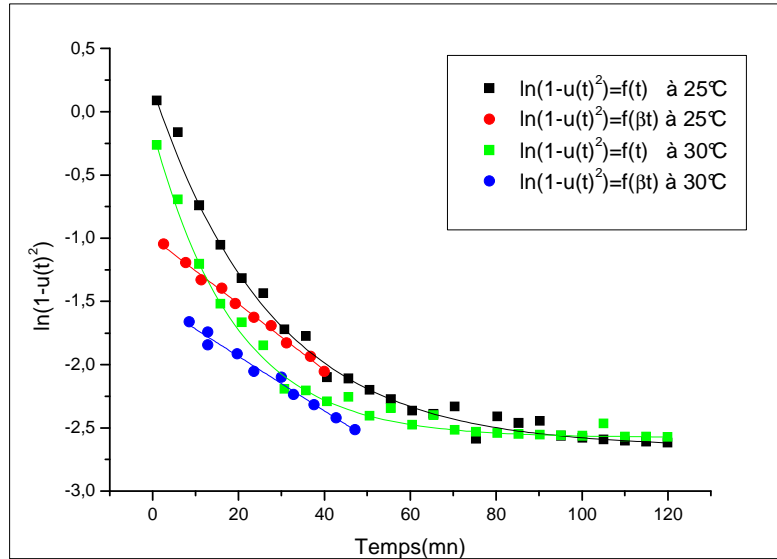


(a). Concentration : 100 et 150 mg/L (T=25°C, S/L=2.5)

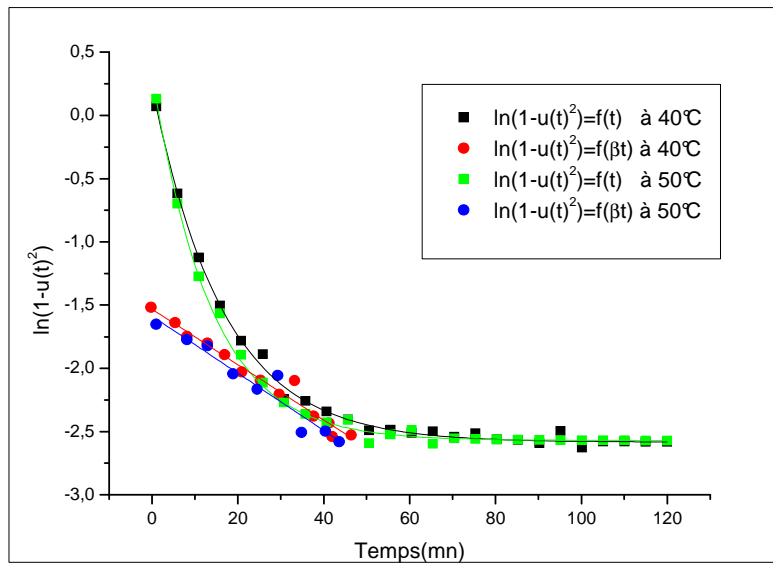


(b). Concentration : 250, 250 et 300 mg/L (T=25°C, S/L=2.5)

Figure III.19 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaX ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence de la concentration initiale du cuivre (T=25°C, S/L=2.5).

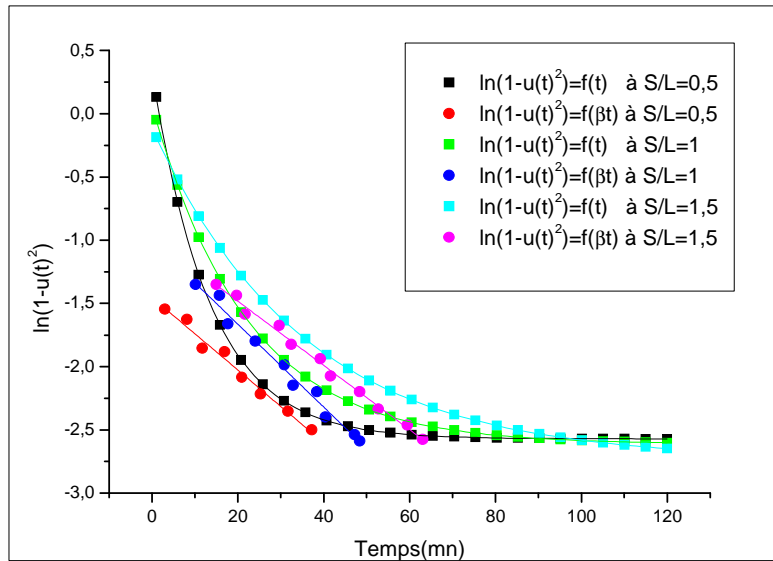


(b). Température : 25 et 30°C (S/L=2.5, [Cu²⁺]=100mg/l)

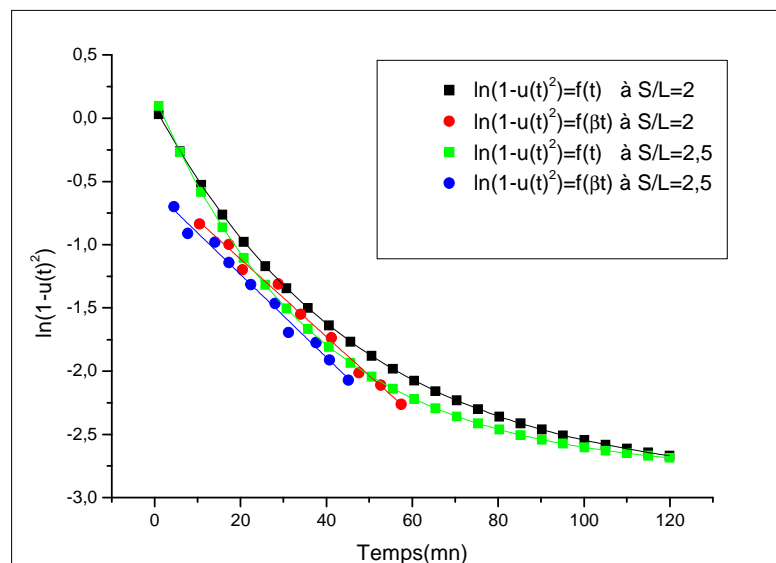


(b). Température : 40 et 50°C (S/L=2.5, [Cu²⁺]=100mg/l)

Figure III.20 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaA ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence de la température.

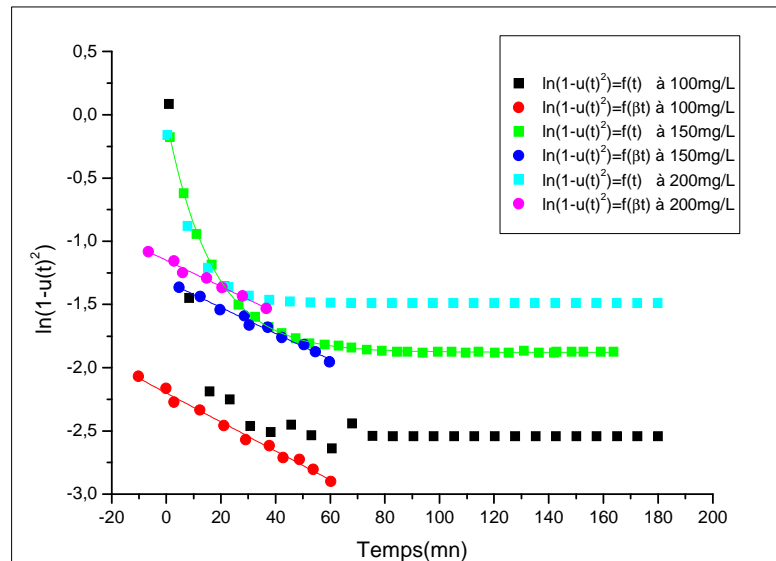


(a). S/L : 0.5, 1 et 1.5 (T=25°C, [Cu²⁺]=100mg/l)

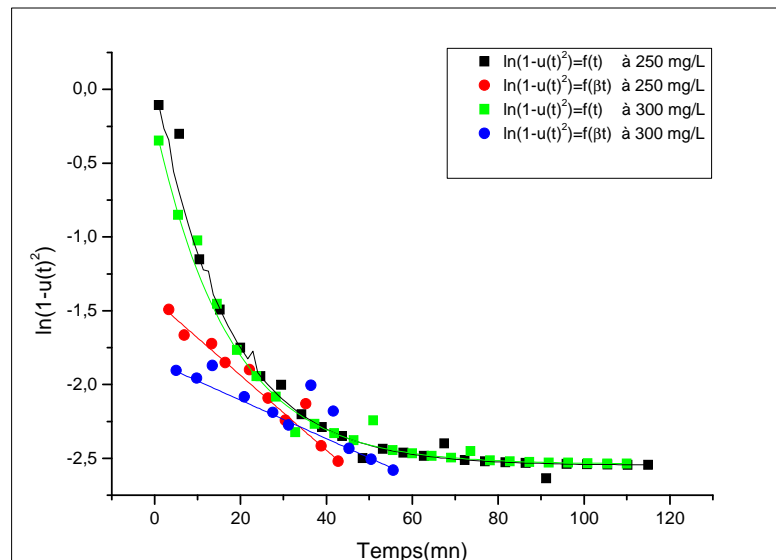


(b). S/L : 2 et 2.5 (T=25°C, [Cu²⁺]=100mg/l)

Figure III.21 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaA ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence du rapport S/L (T=25°C, [Cu²⁺]=100mg/l)

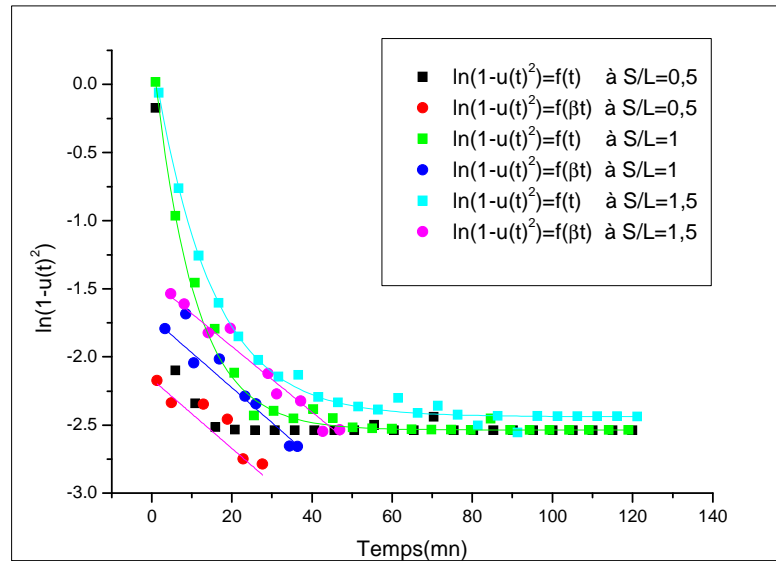


(a). Concentration : 100, 150 et 200 mg/L(T=25°C, S/L=2.5)

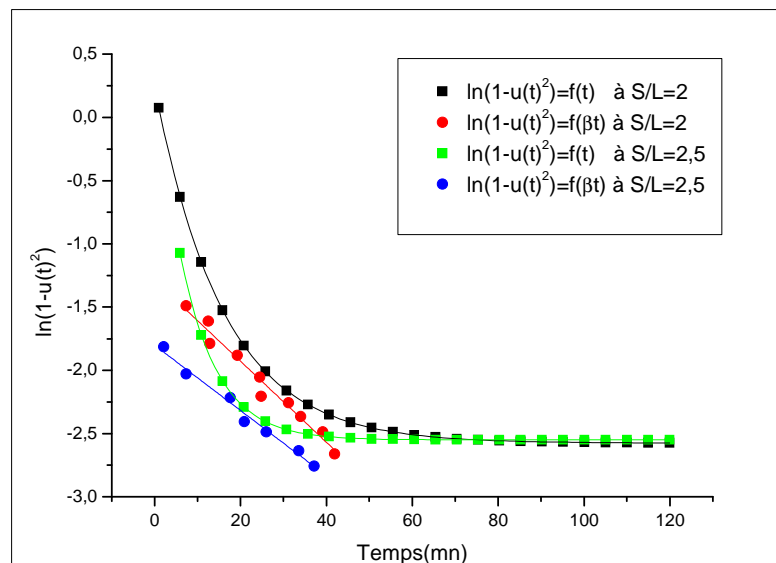


(b). Concentration : 250 et 300 mg/L(T=25°C, S/L=2.5)

Figure III.22 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaY ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence de la concentration initiale du cuivre(T=25°C, S/L=2.5).

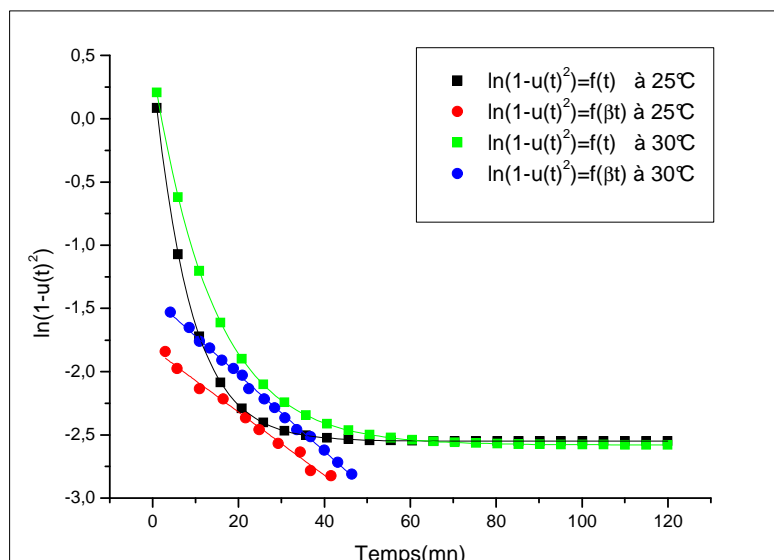


(b). S/L : 0.5, 1 et 1.5 (T=25°C, [Cu²⁺]=100mg/l)

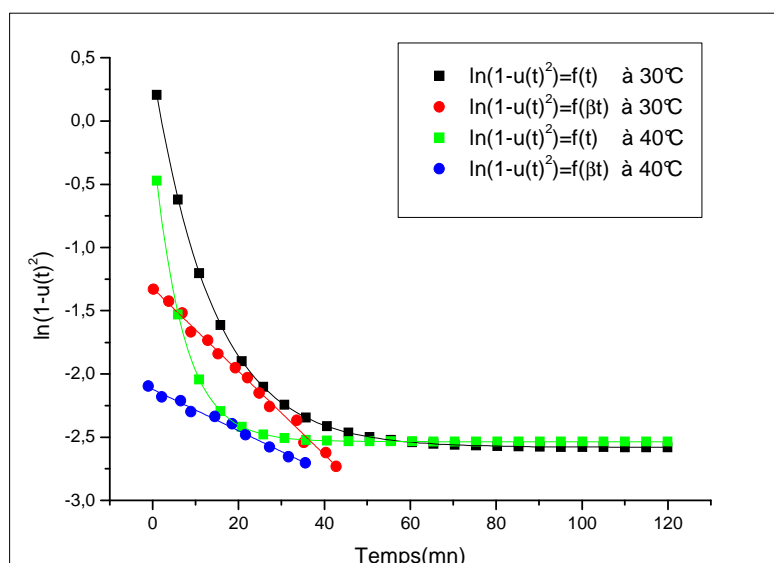


(b). S/L : 2 et 2.5 (T=25°C, [Cu²⁺]=100mg/l)

Figure III.23 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaY ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence du rapport S/L (T=25°C, [Cu²⁺]=100mg/l)



(a). Température : 25 et 30°C (S/L=2.5, [Cu²⁺]=100mg/l)



(b). Température : 40 et 50°C (S/L=2.5, [Cu²⁺]=100mg/l)

Figure III.24 : Cinétique de diffusion de l'ion cuivre dans la NaY ($\ln(1-U(t)^2)=f(t)$ et $\ln(1-U(t)^2)=f(\beta t)$). Influence de la température (S/L=2.5, [Cu²⁺]=100mg/l)

Le tableau III.12 regroupe tous les coefficients de diffusion libres de l'ion cuivre dans les différentes zéolites.

Tableau III.12 : Valeurs des coefficients de diffusion libre de l'ion cuivre dans les différentes zéolites

Rapport S/L	NaA	NaX	NaY
	$D_L \cdot 10^{16} \text{ (m}^2/\text{s)}$ ($T=25^\circ\text{C}$, $[\text{Cu}^{2+}]=100\text{mg/l}$)		
2.5	60,56	79,13	96,86
2	51,89	74,87	93,48
1.5	45,56	64,58	87,76
1	40,90	56,74	61,46
0.5	43,06	49,98	57,48
Température °C	$(S/L=2.5, [\text{Cu}^{2+}]=100\text{mg/l})$		
	25	60,56	79,13
30	45,49	64,63	88,29
40	42,34	53,40	74,87
50	40,03	46,18	63,78
Concentration mg/L	$(T=25^\circ\text{C}, S/L=2.5)$		
	100	60,56	79,13
150	43,24	62,54	85,081
200	41,04	58,20	79,541
250	40,27	52,09	67,297
300	38,14	47,90	59,241

III.9. Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion initiaux D_i et libres D_L des ions métalliques de Zn^{2+} , Cu^{2+} et UO_2^{2+} adsorbés dans les zéolites utilisées.

Dans ce qui suit, nous allons présenter tous les résultats des coefficients de diffusion initiaux D_i et libres D_L des ions métalliques de Zn^{2+} , Cu^{2+} et UO_2^{2+} adsorbés dans les zéolites utilisées afin de les comparer et les interpréter.

Les tableaux III.13 à III.15 regroupent ces nouvelles données.

Tableau III.13 : Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion initiaux et libres de l'ion zinc des zéolithes NaA et NaX (T=25°C, S/L=2.5, [Zn²⁺]=100mg/l)

NaA		NaX	
D _i 10 ¹⁶ (m ² /s)	D _L 10 ¹⁶ (m ² /s)	D _i 10 ¹⁶ (m ² /s)	D _L 10 ¹⁶ (m ² /s)
0,21	22,79	0,75	63,77

Tableau III.14 : Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion initiaux et libres de l'ion uranyle des zéolithes NaA, NaX, NaY, Bêta, NaP1 et mordenite (T=25°C, S/L=2.5, [UO₂²⁺]=100mg/l)

Matériau	Coefficient de diffusion aux temps court D _i 10 ¹⁶ (m ² /s)	Coefficient de diffusion aux temps court D _L 10 ¹⁶ (m ² /s)	Dimension des pores des zéolithes (Å)
Bêta	1,10	96,60	8
NaY	0,75	62,02	7,5
NaX	0,51	52,68	7,4
Mordenite	0,37	30,06	6,5
NaP1	0,23	20,15	5
NaA	0,14	15,21	4

Tableau III. 15 : Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion initiaux et libres de l'ion cuivre dans NaA, NaX et NaY

Rapport S/L	NaA		NaX		NaY	
	$D_i \cdot 10^{16}$ (m ² /s)	$D_L \cdot 10^{16}$ (m ² /s)	$D_i \cdot 10^{16}$ (m ² /s)	$D_L \cdot 10^{16}$ (m ² /s)	$D_i \cdot 10^{16}$ (m ² /s)	$D_L \cdot 10^{16}$ (m ² /s)
2.5	0,299	60,56	0,324	79,13	0,765	96,86
2	0,261	51,89	0,271	74,87	0,642	93,48
1.5	0,250	45,56	0,260	64,58	0,471	87,76
1	0,242	40,90	0,257	56,74	0,406	61,46
0.5	0,231	43,06	0,244	49,98	0,351	57,48
Température °C	(S/L=2.5, [Cu ²⁺]=100mg/l)					
25	0,299	60,56	0,324	79,13	0,765	96,86
30	0,250	45,49	0,286	64,63	0,694	88,29
40	0,238	42,34	0,263	53,40	0,583	74,87
50	0,196	40,03	0,223	46,18	0,540	63,78
Concentration mg/L	(T=25°C, S/L=2.5)					
100	0,299	60,56	0,324	79,13	0,765	96,86
150	0,248	43,24	0,253	62,54	0,625	85,081
200	0,180	41,04	0,216	58,20	0,494	79,541
250	0,150	40,27	0,184	52,09	0,441	67,297
300	0,122	38,14	0,154	47,90	0,407	59,241

L'augmentation apparente du coefficient de diffusion libre D_L par rapport à celui de diffusion initial D_i , est à attribuer à l'utilisation de la nouvelle fonction $f(\beta t)$. Cette dernière admet que la diffusion des espèces sortantes des ions Na^+ ait lieu par couches successives comme nous l'avons déjà signalé. En plus elle prend en compte l'opposition de flux des espèces sortantes (Na^+) au flux des espèces entrantes (Zn^{2+} , Cu^{2+} ou UO_2^{2+}) dans le grain des zéolithes utilisées.

En prenant compte aussi de la taille et de la dimension des pores des zéolithes utilisées et qui varie comme suit : Bêta (8 Å) > NaY (7,5 Å) ≥ NaX(7,4 Å) > Mordenite (6,5 Å) > NaP1(5 Å) ≥ NaA (4 Å), la diffusion des ions métalliques de zinc, de cuivre et d'uranium à travers ces matériaux n'est pas la même. Effectivement, le tableau III.15 montre que les deux coefficients de diffusion initiaux et libres de l'ion uranyle augmentent avec l'augmentation de la dimension des pores des zéolithes [92]. Le même effet est aussi visible dans le tableau III.16 où les deux coefficients de diffusion de l'ion cuivre augmentent aussi avec l'augmentation de la dimension des pores des zéolithes NaA, NaX et NaY [93].

Enfin, le rayon ionique des ions métalliques utilisés influe sur les valeurs des coefficients de diffusion. A titre d'indication, les rayons ioniques ou rayon de Pauling des ions considérés sont comme suit : UO_2^{2+} (1,71 Å) > Na^+ (0,98 Å) > Zn^{2+} (0,83 Å) > Cu^{2+} (0,72 Å) [94]. Selon les résultats obtenus, les coefficients de diffusion des ions métalliques utilisés, c'est-à-dire, les espèces entrantes varient comme suit : Cu^{2+} > Zn^{2+} > UO_2^{2+} > Na^+ . Cela indique que les ions les moins volumineux diffusent mieux à travers les pores des zéolithes étudiées [95].

D'après les résultats du tableau III.16, il semble que les paramètres rapport Solide Liquide (S/L), la température du milieu d'échange et la concentration initiales des ions métalliques utilisés ont une influence sur les coefficients de diffusions initiaux et libres. Quand la concentration initiale de ces ions et la température du milieu d'échange augmentent, tous les coefficients de diffusion de ces derniers diminuent [96]. Par contre, une augmentation du rapport S/L entraîne une augmentation des coefficients de diffusion [97].

III.10. Généralisation, vérification de la validité de l'équation empirique quant à la description de la diffusion intra granulaire dans d'autres zéolithes

Nous avons également comparé nos valeurs de coefficient de diffusion libres à celles obtenues par d'autres auteurs sur des zéolithes de type NaX et clinoptilolite. Ames [98] propose, sur des travaux effectués sur un échange isotopique de $^{21}\text{Na}^+$ et $^{22}\text{Na}^+$ sur une clinoptilolite à 50°C, deux valeurs de coefficient de diffusion soit $7,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ pour une taille de particules comprise entre 0,25 et 0,5 mm et $8,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ pour une taille comprise entre 0,5 et 1 mm. Par contre, nos valeurs de coefficient de diffusion sont obtenues pour des particules très fines de l'ordre de 1 à 10 μm pour les zéolithes utilisées, ce qui donne généralement des coefficients de diffusion de l'ordre de $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ (Tableaux III.14 à III.16).

Neveu et al.[21] ont aussi proposé des valeurs de coefficient de diffusion libre obtenues par échange de Na^+ et NH_4^+ sur clinoptilolite, une zéolithe naturelle, soit $9 \cdot 10^{-12}$ et $6,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ pour une fraction granulométrique comprise entre 0,5 et 0,6 mm respectivement.

Afin de confirmer ou d'infirmer la validité de l'équation proposée pour décrire le phénomène d'échange isotopique, nous avons repris l'un des résultats présentés par Ames [99], concernant la diffusion intra particulaire du strontium $^{85}\text{Sr}^{2+}$ dans une zéolithe de type NaX à 50°C. La courbe $U(t)$ obtenue par Ames est présentée à la Fig.III.25 ainsi que le tracé de la fonction $\ln[1-U(t)^2] = f(\beta t)$ (Fig.III.26).

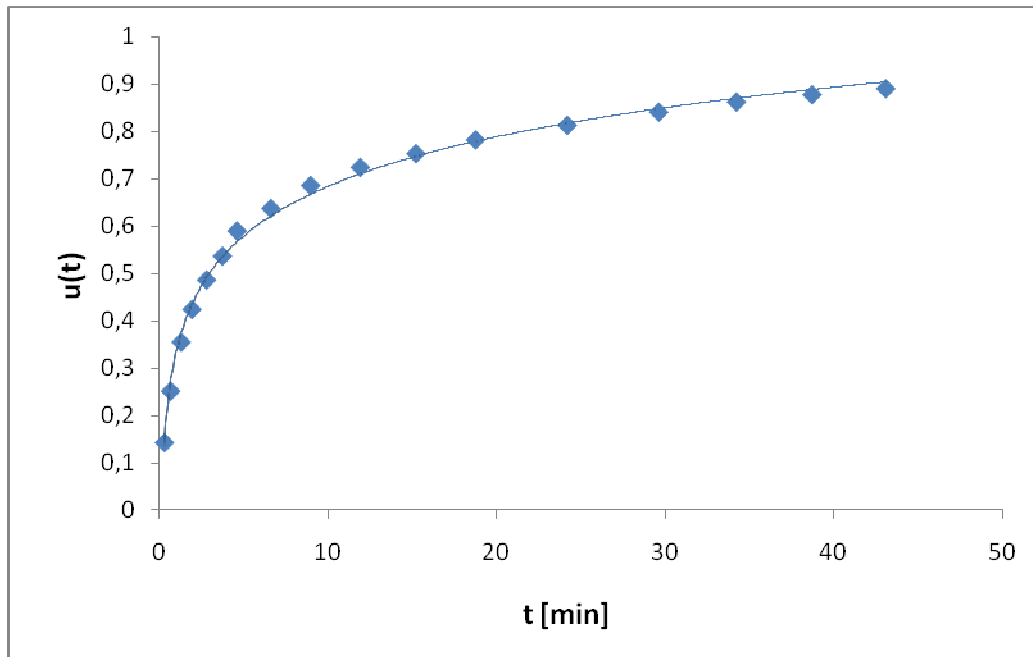


Figure .III.25 : Cinétique de diffusion intra particulaire du strontium $^{85}\text{Sr}^{2+}$ dans une zéolithe de type NaX [20]

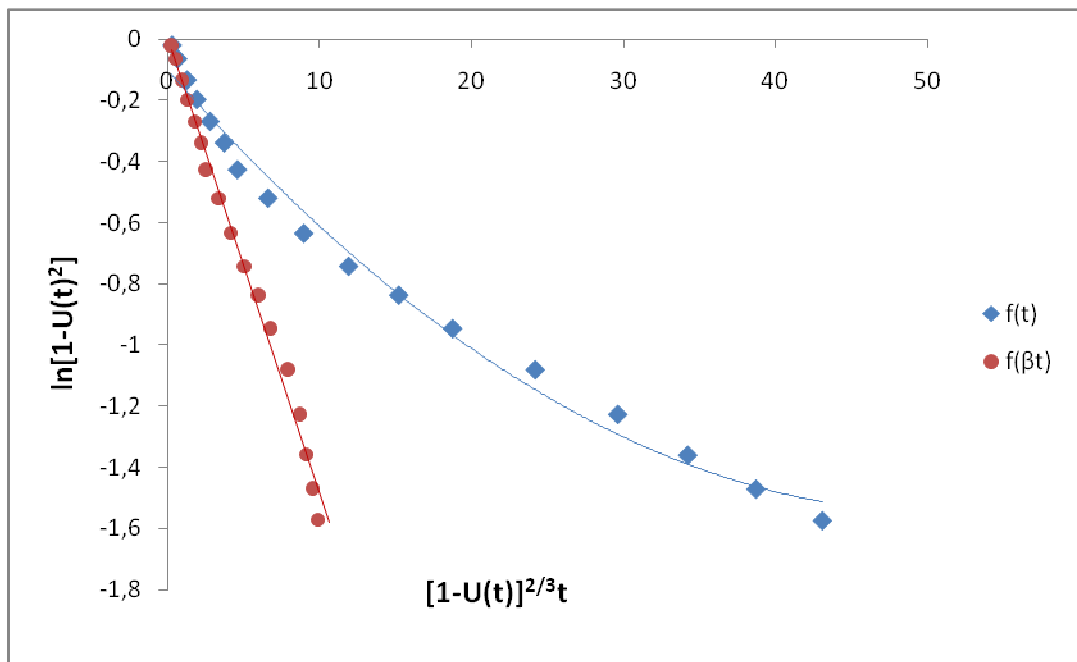


Figure.III.26 : Détermination graphique du coefficient de diffusion intra granulaire libre de $^{85}\text{Sr}^{2+}$ dans la NaX par $\ln[1-U(t)^2] = f(t)$ et $f(\beta t)$.

Le tracé de cette fonction donne lieu, comme dans nos cas déjà ré exploités, à une courbe et non à une droite (alors que l’essai de Ames correspond à un échange strictement isotopique). Toutefois, en exploitant la courbe $U(t)$ à l’aide de l’équation proposée $\ln[1-U(t)^2] = f(\beta t)$, nous

constatons que tous les points expérimentaux de Ames s'alignent selon une droite, et le coefficient de diffusion libre de strontium dans la zéolithe NaX devient alors égale à $8,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

A titre de comparaison, Ames propose un coefficient de diffusion initial de $^{85}\text{Sr}^{2+}$ égal à $5,4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, calculé à partir de l'équation simplifiée, pour $U(t) = 0,5$. Un tel résultat semble confirmer nos hypothèses sur la nécessité de pondérer le coefficient de « diffusion libre » par un coefficient prenant en compte la position de l'espèce ionique à l'intérieur du grain, pour décrire totalement le phénomène d'échange dans la zéolithe. Cette idée est renforcée par le fait, qu'en définitive, les valeurs des coefficients de diffusion données par l'équation impliquée, ne sont pas fondamentalement différentes de celles données par l'équation simplifiée.

III.11. Application de l'équation empirique d'Einstein à la détermination du coefficient de diffusion intra granulaire des ions métalliques de zinc, cuivre et uranium

L'équation empirique d'Einstein (Eq. 1.20) pour la détermination des coefficients de diffusion D_E des mêmes ions métalliques utilisés a été appliquée dans le présent travail. Comme tous les ions métalliques de cuivre, de zinc et d'uranium ont été préparés dans des solutions aqueuses, la viscosité du fluide utilisé est celle de l'eau distillée utilisée lors des échanges ioniques. Rappelons que l'équation empirique d'Einstein ($D_E = RT/6r\pi\eta \mathcal{N}_{av}$) où η est la viscosité du fluide et r le rayon de la particule diffusante. Le tableau III.17 regroupe les coefficients de diffusion selon Einstein.

Tableau III.16 : Valeurs des coefficients de diffusion selon Einstein des ions métalliques de cuivre, de zinc et d'uranium à ($T=25^\circ\text{C}$, $S/L=2.5$, $[\text{Cu}^{2+}]=100\text{mg/l}$, $[\text{Zn}^{2+}]=100\text{mg/l}$, $[\text{UO}_2^{2+}]=100\text{mg/l}$)

Matériau	Ion d'uranium (VI) $D_i \cdot 10^{16} \text{ (m}^2/\text{s)}$	Ion de zinc (II) $D_i \cdot 10^{16} \text{ (m}^2/\text{s)}$	Ion de cuivre (II) $D_i \cdot 10^{16} \text{ (m}^2/\text{s)}$
Bêta	1,321	-	-
NaY	1,321	-	17,545
NaX	1,321	1,752	17,545
Mordenite	1,321	-	-
NaP1	1,321	-	-
NaA	1,321	1,752	17,545

Il ressort de ces résultats que les coefficients de diffusion selon l'équation d'Einstein de l'ion uranium (V) sont les mêmes pour toutes les zéolithes utilisées. Ce résultat était prévisible car le modèle de l'équation (1.20) ne tiens pas compte des dimensions des grains des zéolithes mais seulement de la viscosité du fluide et la température du milieu d'échange. Les coefficients de diffusion des ions zinc et cuivre sont aussi les mêmes pour les matériaux utilisés.

Comme les paramètres rapport S/L et la concentration initiale des ions de cuivre (II) n'ont pas d'effet sur le coefficient de diffusion selon ce modèle, nous avons calculé de nouveaux ces coefficients en variant la température de 0 à 50°C. Effectivement, la viscosité η du fluide utilisé, c'est-à-dire, l'eau change avec l'augmentation de la température comme le montre le Tableau III.17.

Tableau III.17 : Variation de la viscosité dynamique de l'eau en fonction de la température

Température	Viscosité dynamique $\eta \times 10^3$ (Ns/m ²)
0	1,781
5	1,518
10	1,307
15	1,139
20	1,002
25	0,890
30	0,798
40	0,653
50	0,598

Ainsi les coefficients de diffusion des ions cuivre dans les zéolithes NaA, NaX et NaY en fonction de la température sont donnés dans le Tableau III.18.

Tableau III.18 : Coefficients de diffusion des zéolithes NaA, NaX et NaY en fonction de la température.

T (°C)	NaA $D_E (m^2/s) \times 10^{16}$	NaX $D_E (m^2/s) 10^{16}$	NaY $D_E (m^2/s) 10^{16}$
0	8,0323	8,0323	8,0323
5	9,5964	9,5964	9,5964
10	11,346	11,346	11,346
15	13,249	13,249	13,249
20	15,322	15,322	15,322
25	17,545	17,545	17,545
30	19,896	19,896	19,896
40	25,115	25,115	25,115
50	28,301	28,301	28,301

Il ressort de ces résultats que le coefficient de diffusion D_E augmente avec l'augmentation de la température. Ce phénomène s'explique par l'augmentation de l'agitation thermique des molécules et des ions en solution aqueuse.

Les valeurs des coefficients de diffusion sont les mêmes quelque soit la zéolithe utilisée. Ce phénomène s'explique par le fait que l'équation d'Einstein néglige le milieu où les ions diffusent et en plus, elle est basée sur la théorie du mouvement brownien qui suppose que le milieu où l'atome diffuse est désordonné. Or, les zéolithes présentent des structures bien compactes et ordonnées, ce que nous laisse penser que le modèle d'Einstein est plus précis dans les milieux gazeux.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

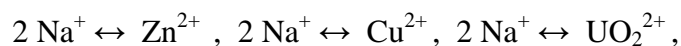
Ce travail vise l'étude du phénomène de la diffusion intra granulaire des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et UO_2^{2+} adsorbés sur des matériaux poreux de types NaA, NaX, NaY, NaP1, Bêta et Mordenite.

Les résultats obtenus dans le présent travail permettent de tirer les conclusions suivantes :

La zéolithe Bêta a été élaborée selon un procédé hydrothermal. Elle a été obtenue pur en présence des ions mobilisateurs de type HF.

La diffraction des rayons X a permis l'identification de cette structure de type BEA. La spectroscopie infra rouge a permis l'analyse des bandes d'absorption attribuées aux différentes liaisons Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O et Al-O des tétraèdres de la zéolithe Bêta. La microscopie électronique à balayage a permis aussi l'observation de la morphologie de la Bêta ainsi que la détermination de la dimension de ces particules. La composition chimique de cette zéolithe a été déterminée grâce à la technique de spectrométrie à énergie dispersive (EDS). Les analyses thermiques ATD et TG ont permis de déterminer la stabilité thermique à 900°C ainsi que la perte en masse de la zéolithe Bêta.

L'étude de la diffusion intra granulaire dans le réseau des zéolithes NaA, NaX, NaY, NaP1, Bêta et Mordenite a permis de montrer que les coefficients de diffusion libres du zinc (II), du cuivre (II) et de l'uranium (VI) ont des valeurs comparables à celles obtenues par d'autres auteurs. Dans le cas d'un échange non isotopique comme dans notre cas :



Il apparaît que la fonction :

$$U(t) = \left[1 - \exp - \frac{\{[1 - U(t)]^{2/3} Dt \pi^2\}}{r_0^2} \right]^{1/2}$$

CONCLUSION GENERALE

représente mieux le phénomène que la fonction :

$$U(t) = \left[1 - \exp \left(-\frac{Dt\pi^2}{r_0^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Ce résultat s'explique par le fait que l'introduction du coefficient $\beta = [1-U(t)]^{2/3}$ équivaut à la prise en compte de l'opposition de flux des espèces sortantes au flux des espèces entrantes dans les grains des zéolithes étudiés; ceci est en fait ignoré lors de stricte application de la seconde loi de Fick ainsi que le modèle d'Einstein.

En perspective, d'autres modèles mathématiques seront utilisés pour l'étude de la diffusion intra granulaire dans les réseaux des zéolithes ou autres types de matériaux poreux en prenant en compte d'autres phénomènes telles que la dimension et la taille des pores, la nature du fluide utilisé et l'affinité des espèces entrantes lors de l'échange ou l'adsorption vis-à-vis du matériau. Nous pouvons citer à titre d'exemple les modèles de Beyond, de Biškup et de Blanchard.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D.W. Breck, la zéolite tamis moléculaires, la chimie et la structure de l'utilisation. Ed. Interscience Wiley, New York. 1974.
- [2] A. Dyer, Introduction à la zéolite tamis moléculaire. Ed. John Wiley, Londres. 1988.
- [3] C. Baerlicher, W.M. Meier, Olson DH, "Atlas des types Fromewerk zéolite", 5e Edi révisée. Elsevier, Amesterdam.2001.
- [4] R.M. Barrer, zéolithes et les minéraux argileux comme absorbants et les tamis moléculaires. Ed. Academic Press, Londres. 1978;
- [5] M. Al-Anbar, Z.A. Al-Anbar, Utilisation de la zéolite comme l'échange d'ions et de matériaux absorbants dans l'enlèvement du fer. Dessalement 225 (2008) 70-81.
- [6] S. Amokrane, R. Rebiai, S. lebaili D. et G. Nibou Marcon, l'étude de stabilité des matériaux aluminisilicate après l'échange de fer. Influence du rapport Si / Al sur cristallinité. Ann. Chim. Sci. Mat. 25 (Suppl 1) (2000) S267-S270.
- [7] A. Benhammo, A. Yaacoubi, L. Nibou, B. Taouti, adsorption des ions métalliques sur stévensite marocaine: des études kinetc et isotherme. J. colloïdes Inter. Sci. 22 (2005) 320-326.
- [8] M. Targo, J. Peric, une étude comparative de la cinétique d'échange d'ions de zinc / plomb modification de systèmes de zéolite-clinoptilote. J. Hazard. Mater. B 136 (2006) 938-945.
- [9] R. Petrus, J. Warchol, équilibres d'échange d'ions entre les solutions aqueuses de clinoptilolite et $\text{Na}^+ / \text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+ / \text{Cd}^{2+}$ et $\text{Na}^+ / \text{Pb}^{2+}$. Micro. Méso. Mater. 61 (2003) 137-146.
- [10] M. Barkat, D. Nibou, S. Chegrouche, A. Mellah, activité physique et les études de thermodynamique de chrome (VI) adsorption sur charbon actif des ions à partir de solutions aqueuses, Chem. Eng. Proc. 48 (1) (2009) 38-47.
- [11] F. Holfferich, échange d'ions, Ed McGraw Hill. New York. 1962.
- [12] K.D. Mondale, R.M. Carland et F.F. Aplan, les capacités d'échange d'ions comparative des zéolithes sédimentaires naturel et synthétique, des mines. Ing. 8 (4 / 5) (1995) 535-548.
- [13] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, élimination des métaux lourds des eaux par le biais de zéolithes naturelles. Water Res. 18 (1984) 1501-1507.
- [14] G.E. Au-delà, A.W. Adamson et L.S. Myers, l'absorption d'échange d'ions à partir de solutions aqueuses par les zéolithes organiques. J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2836-2848.
- [15] A. Neveu, M. Gaspard, G. Blanchard et G. Martin, Intracristalline autodiffusion des ions dans l'ammoniaque et clinoptilolite cations sodium études, Water Res. 19 (5) (1985) 611-618.
- [16] JC Jansen, Introduction à la zéolite Science and Practice. H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, p.a. Jacobs et J. C. Jansen (Eds.), 2e éd. Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [17] D. Nibou, thèse de Doctorat, Université de Science et Technologie (USTHB), Alger, 1999.
- [18] S. Khemaissia, thèse de Doctorat, Université de Science et Technologie (USTHB), Alger, 2008.

BIBLIOGRAPHIE

- [19] DM Ruthven, Principes de l'adsorption et de processus d'adsorption. Ed. John Wiley, New York, 1984.
- [20] A. Krestou, A. Xenidis, D. Panias, le mécanisme de l'uranium aqueu (VI) par absorption de tuf zéolithique naturelles, *Min. Eng.* 16 (2003) de 1.363 à 1.370.
- [21] S. Ölmez Aytas, S. Akyil, M. Eral, l'adsorption et de comportement thermodynamique de l'uranium sur zéolithes naturelles, *J. Radio. Nucl. Chem.* 260 (1) (2004) 119-125.
- [22] S. Akyil, A. Mahmoud, A. Aslani, Distribution de l'uranium sur la zéolite X et l'étude des paramètres thermodynamiques de ce système. *Alliages J. Comp.*, 271/273 (1998) 769-773.
- [23] A. Kobba, thèse de magister, Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene, Alger, Algérie, 2008.
- [24] F. Houhoune, mémoire de magister, Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene, Alger, Algérie, 2009.
- [25] B. Biskup, B. Subotic, l'analyse cinétique des processus d'échange entre les ions sodium de la zéolithe et le cadmium, le cuivre et les ions nickel à partir de solutions. *Separ. Purif. Tech.* 37 (2004) 17-31.
- [26] E.N. Coker, L.V.C. Rees, la cinétique de l'échange d'ions en quasi-cristalline d'aluminosilicate précurseurs zéolithe. *Micro. Méso. Mater.* 84 (2005) 171-178.
- [27] N. Bekta, S. Kara, élimination du plomb dans des solutions aqueuses par clinoptilolite naturel: l'équilibre et les études cinétiques. *Separ. Purif. Tech.* 39 (2004) 189-200.
- [28] K. Saltali, A. Sari, élimination des ions ammonium en solution aqueuse par la Turquie naturelles (Yildizeli) zéolithe pour la qualité de l'environnement. *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 258-263.
- [29] S. Kocaoba, Y. et T. Orhan Akyüz, activité physique et les études d'équilibre de l'enlèvement ions de métaux lourds par l'utilisation de zéolithes naturelles. *Dessalement*, 2014 (2007) 1-10.
- [30] A.M. El-Kamash, de l'évaluation d'une zéolithe pour l'élimination de sorption de Cs + et les ions Sr²⁺ à partir de solutions aqueuses à l'aide de commandes et opérations de la colonne fixe lit. *J. Hazard. Mater.* 151 (2-3) (2008) 432-445.
- [31] D. Nibou, H. Mekatel, S. Amokrane, M. Barkat et M. Trari, adsorption des ions Zn²⁺ sur ANA et zéolithes NaX: cinétique, l'équilibre et les études de thermodynamique, *J. Hazard. Mater.* (2009) dans la presse (DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.132).
- [32] J. L. Guth, H. Kessler et R. Wey, nouvelle route vers les zéolithes de type pentasil l'aide d'un moyen nonalkaline en présence d'ions fluorures, des études en science des surfaces et catalyse 1986, 28, 121-128.
- [33] M.M.J. Traey et JB Higging, collection de modèles de simulation pour X zéolites. Quatrième édition révisée. Elsevier, Amsterdam. 2001.
- [34] E. Flanigen M., H. Khatami, et H. A. Szymanski. Infrarouge études structurales des cadres de

BIBLIOGRAPHIE

la zéolite. *J. Adv. Chem. Ser.*, 101, 201, (1971).

[35] P. Yang, J. Stolz, T. Armbruster et ME Gunter, Na, K, Rb et Cs dans les échanges heulandite crystals unique: cinétique de diffusion. *Am. Min.* 82 (1997) 517-525

[36] M. Kuronen, M. Weller, R. et R. Townsend Harjula, la sélectivité d'échange d'ions et changesin structurelles zéolithes fortement alumineux. *Réagir. Alim. Polym.* 66 (2006) 1350-1361.

[37] D. Karadag, Y. et M. Koc Turan, une étude comparative de l'analyse de régression linéaire et non linéaire pour l'échange d'ammonium par zéolithe clinoptilolite. *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 432-437.

[38] A. Dyer, H. Enamy, Autodiffusion de zinc et de cadmium dans les cations synthétiques zéolithe A, zéolithes, 4 (1984) 319-322.

[39] J. Peric, M. Trgo, N. Vukojevi! C Medvidovi!, Enlèvement du zinc, du cuivre et du plomb par des catastrophes naturelles zéolite Une comparaison des isothermes d'adsorption, *Water Research* 38 (2004) de 1,893 à 1,899.

[40] S. Lagergren, Zur Theorie der sogenannten geloster adsorption stoffe. *Vetenskapsakademiens Svenska Kungliga. Handlingar.* 24 (1898) 1-39.

[41] A. García-Mendieta, M. MT Solache-Ríosand Olguín, de l'évaluation des propriétés de sorption d'un tuf mexicaine clinoptilolite riches en fer, le manganèse et les systèmes de fer-manganèse. *Micro. Méso. Mater.* 118 (1-3) (2009) 489-495.

[42] B.M. Weckhuysen, une étude quantitative de réflectance diffuse dans la spectroscopie de chrome contenant des zéolithes, zéolithes 14 (1994) 450-457.

[43] A. Maes et A Cremers, échange d'ions de zéolithe synthétique X et Y avec Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} ions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Cambridge I.*, 71 (1975) 265-277.

[44] MA Keane, Rôle de la coopération de métal alcalin-cation dans l'échange d'ions de zéolithes Y, microporosité. *Mater.* 3 (1994) 93-108.

[45] S. K. Pitcher, R.C.T. Slade, NI Ward, élimination des métaux lourds provenant des eaux pluviales à l'aide autoroute zéolithes, *Sci. Total env.* 334-334 (2004) 161-166.

[46] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, l'élimination des cations de métaux lourds par les zéolithes naturelles, *J. Inter. Sci.* 280 (2004) 309-314.

ANNEXE

```

Programme calcule de coefficient diffusion libre ;
A(i),Q(i) ,B(i),T(i),Q(i) :tableau de reels ;
I, j, n:entire;
Qe,qt,t,β ,D,r :reels ;
Début
Ecrire ('introduire les valeurs de quantités échangées au différents temps') ;
Pour i allant de 1 a N faire
Lire (qt) ;
Q(i) : qt ;
Fin ;
Ecrire ('s'il vous plait veuillez introduire la valeur de quantité échangé a l'équilibre') ;
Lire (qe) ;
Pour i allant de 1 a N faire
A(i) :=(Q(i)/qe) ;
Fin ;
Ecrire ('veuillez introduire les différentes valeurs de temps mesurés') ;
Pour i allant de 1 a N faire
Lire(t) ;
T(i) :=t ;
Fin ;
Ecrire ('veuillez introduire la valeur de rayon de zéolithe) ;
Lire(r) ;
Tant que i N faire
B (i) :=( 1- A (i) **2/3) ;
T (i) :=( T (i)/ B (i)) ;
I:=i+1;
Fin;
B:=(ln (1-A(N) **2)-ln (1-A(1) **2))/T(N)-T(i));
D:=r**2/ ((π**2)* β);
Ecrire ('la valeur de coefficient de diffusion libre de ce matériau est',D');
Fin.

```