

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des Procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Etude du procédé de coagulation-floculation des eaux usées
par la zéolithe**

Présenté par : SAADANE Hanane et BAZIZI Sonia

Devant le jury composé de :

Président	Mr	BENAMOR	Mohamed
Examinatrice	Mme	CHERCHOUR	Nabila
Promotrice	Mme	BELKACEMI	Hayat

Promotion 2019/2020

REMERCIEMENTS

*Nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage,
la patience et la volonté pour réaliser ce travail.*

*Nous tenons à remercier notre promotrice **Mme H. BELKACEMI** pour
l'intérêt qu'elle a portée à ce travail et pour ses orientations, ses
conseils et ses riches connaissances.*

*Nous adressons également nos remerciements au personnel du
département de Génie
des Procédés, de la Faculté de Technologie de l'Université de Bejaia.*

*Nous n'oublierons pas les membres du jury que nous remercions
d'avoir*

Accepté de juger ce travail.

*Nous ne pouvons pas oublier de remercier tous les membres de nos
familles respectives*

Pour leurs soutiens et leurs encouragements.

*Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à
la Réalisation de ce travail.*

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes parents qui

M'ont enseigné la vie

A toute la communauté universitaire en

Particulier à mes enseignants.

A mes chers frères Yacine, Bilal, Amine.

Et à mes amies Nariman, Wahiba, Soraya

Ismahan

A ma chère amie et binôme Mayma

A MON CHER FUTUR MARI QUI MA

TELLEMENT SOUTENU

ET a toute la promotion 2020 de Génie des Procédé

de L'environnement

NINA



Dédicaces

Avec l'aide et la protection d'ALLAH

S'est réalisé ce modeste travail.

Je dédie ce travail à mes parents qui sont toujours là pour moi. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A toute la communauté universitaire en

Particulier à mes enseignants.

A mes chers frères et sœurs

*A toute ma famille et à mes amis, en particulier à Celia,
Hanane, Ismahane, Soraya*

A ma chère amie et binôme Nina

*ET à toute la promotion 2020 de Génie des Procédés de
L'environnement.*

Mayma



L'eau ne peut être considérée comme un simple produit commercial, elle doit être classée comme un patrimoine universel qui doit être protégée, défendue et traitée comme tel.

Elle est une ressource vitale pour l'homme, sa survie, sa santé, son alimentation ; elle l'est également pour ses activités agricoles, économiques et la qualité de son environnement en dépend étroitement. Cependant, elle est le réceptacle universel de tout type de pollution.

Cette pollution est le résultat d'une utilisation fréquente (l'industrie, l'agriculture et autres). Elle peut être physique, chimique ou biologique. Ces eaux sont chargées de diverses matières, organique ou non : pesticides, détergents, métaux lourds, matières en suspension et d'autres substances toxiques qui présentent un réel danger pour la faune et la flore terrestre et aquatique, et principalement pour la santé humaine. Il existe à l'heure actuelle une vaste gamme de méthodes et techniques de traitement visant à éliminer les divers polluants présents dans ces eaux contaminées. Chacune d'elle utilise divers procédés pour y parvenir à un résultat de purification optimum et selon l'usage souhaité.

Parmi ces procédés on a le phénomène d'adsorption, il est actuellement considéré comme une technique simple et efficace pour le traitement des eaux. Alors les recherches sont orientées vers l'utilisation des matériaux naturels tels que le charbon activé, les minéraux argileux, les biomatériaux, les zéolites et certains déchets industriels solides. Les zéolites naturelles sont des minéraux aluminosilicates hydratés d'une structure poreuse ayant des propriétés physico-chimiques précieuses, tel échange de cations, tamisage moléculaire, catalyse.... La zéolite a été utilisée dans nombreuses applications environnementales tels que le traitement des eaux pour but d'élimination d'ammonium (NH_4^+) et les métaux lourds [1]. Notre mémoire s'articule autour de deux axes principaux : le premier chapitre sera consacré à des définitions et aux généralités sur les eaux ainsi qu'aux procédés de traitement. Le deuxième chapitre se focalisera sur les structures et propriétés des zéolites et ces applications en particulier à la coagulation-floculation des eaux.

Table des matières	
Listes des figure	
Listes des tableaux	
Listes d'abréviations	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : Généralité sur les eaux usées et les procédés de traitement	
INTRODUCTION.....	2
I.1. Les eaux usées.....	2
I.1.1 Définition	2
I.1.2 Différents types de pollution des eaux	3
I.2. Traitement des eaux polluées.....	6
I.2.1. Prétraitement ou traitement physique	6
I.2.2 Traitement primaire ou physico-chimique.....	10
I.2.3 Traitement secondaire ou « biologique ».....	15
I.2.4 Traitement tertiaire ou de finition	19
I.2.5 Traitement des eaux par des substances minérales	21
Chapitre II : Généralité sur les zéolites et leur structures et propriétés et applications	
II.1. Historique	25
II.2. Définition de la zéolite	26
II.3. Types de zéolites	26
II.3.1. Zéolites naturelles.....	26
II.3.2 Zéolites synthétiques	27
II. 4. Mécanismes de formation.....	29
II.5. Facteurs influents sur la synthèse des zéolithes.....	30
II.6. Classification des zéolithes.....	30
II.7. Structures	31

II.7.1. La structure cristalline de la zéolite	31
II.8 Géologie et types de gisements	37
II.8.1 Géologie.....	37
II.8.2 Types de gisement	39
II.9. Propriétés des zéolites	41
II.9.1 Propriétés physiques	41
II.9.2 Propriétés chimiques.....	43
II.9.3 Propriétés d'adsorption et la capacité d'échange d'ion	43
II.9.4 Propriétés minéralogiques	45
II.9.5 Propriétés morphologiques	45
II.9.6 Caractéristiques thermiques.....	46
II.9.7 Caractéristiques des zéolites dans les milieux acides.....	46
II.9.8 Propriétés superficielles.....	47
II.10 Applications des zéolites	48
II.11 Quelques travaux réalisés sur la coagulation-floculation sur zéolites	51
Conclusion	54

INTRODUCTION

L'eau est l'un des éléments les plus indispensables dans notre vie. En raison de l'insuffisance des ressources naturelles en eau utilisable, et l'augmentation de taux de pollution, l'humanité se retrouve face à une obligation de revalorisation et de recyclage des eaux utilisées quotidiennement. Il existe à l'heure actuelle une vaste gamme de méthodes et techniques de traitement, visant à éliminer les divers polluants présents dans les eaux contaminées. Parmi les procédés les plus utilisés, celui de l'adsorption qui a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente un moyen sûr pour le traitement de divers types d'effluents, contenant de faibles concentrations en métaux. Parmi les matériaux poreux les plus utilisés aujourd'hui, nous pouvons citer les charbons actifs et les zéolithes. Ces dernières font l'objet d'une grande attention de la part des scientifiques, et deviennent des adsorbants stratégiques en termes d'énergie et de développement durable grâce à leur microporosité, leur structure qui est un élément clé pour la mise en œuvre de leurs applications industrielles [1].

I.1. Les eaux usées

I.1.1 Définition

Les eaux usées sont des eaux impropres à la consommation et polluées, qui doivent bénéficier d'un assainissement ou d'une dépollution avant de pouvoir être rejetées dans la nature ou d'être consommées par l'homme. Les eaux usées sont réparties en trois grandes catégories :

Les eaux usées domestiques : Ce sont les eaux de la cuisine, de la salle de bain, des toilettes ...etc. Elles sont particulièrement porteuses de pollution organique, composées de graisses, détergents, solvants, déchets organiques azotés ou encore de différents germes.

Les eaux usées industrielles : L'eau résiduaire industrielle désigne l'eau qui provient des activités industrielles. Elle est différente des eaux usées domestiques et ses caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus de matières organiques, azotées ou phosphorées, elle peut également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures. Certaines d'entre elles doivent faire l'objet d'un prétraitement de la part des industriels avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte. Elles ne sont mélangées aux eaux domestiques que lorsque celles-ci ne présentent plus de risques de pollution pour les réseaux de collecte, en dépassant les normes requises relatives aux contrôles

des eaux des rejets industriels et ne perturbent pas le fonctionnement des stations de traitement [2].

I.1.2 Différents types de pollution des eaux

I.1.2.1. Pollution physique

C'est une pollution due aux agents physiques (tout élément solide entraîné par l'eau). Elle peut être d'origine naturelle (débris végétaux, sables, etc.), domestique ou industrielle.

Elle peut être répartie en trois classes : mécanique, thermique et radioactive [3, 4].

I.1.2.2. Pollution mécanique

Elle résulte des décharges des déchets et des particules solides apportés par les Eaux résiduaires industrielles (ERI) ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont soit des éléments grossiers, du sable ou bien des matières en suspension (MES) [3].

I.1.2.3. Pollution thermique

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries...) ont une température de l'ordre de 70°C à 80°C. Elle diminue jusqu'à 40 - 45°C, lorsqu'elle contacte les eaux des milieux aquatiques entraînant un réchauffement de l'eau qui influe sur la solubilité de l'oxygène [3].

En outre, tout changement de température cause des effets significatifs sur la survie des organismes aquatiques. Un abaissement important de température ralenti la plupart des réactions chimiques vitales, voire même les arrêter. Au contraire, des augmentations de température peuvent tuer certaines espèces mais également favoriser le développement d'autres organismes causant ainsi un déséquilibre écologique [4].

I.1.2.4 Pollution radioactives

C'est celle occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets, qui trouvent leur source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ces formes (l'installation de centrales, l'exploitation d'uranium, traitement des déchets radioactifs) [3]. Les éléments radioactifs s'incorporent dans les molécules des organismes vivants. Plus on s'élève dans la chaîne alimentaire plus les organismes sont sensibles aux rayonnements [4].

I.1.2.5 Pollution chimique

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle. On distingue deux catégories de la substance chimique polluante [5] :

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

Pollution organique

Elle provient des effluents chargés de matières organiques fermentescibles (biodégradables), fournis par les industries alimentaires et agroalimentaires (laiteries, abattoirs, sucreries...). Ils provoquent une consommation d'oxygène dissous dans les eaux, entraînant la mort des poissons par asphyxie et le développement de fermentation anaérobie (putréfaction) génératrices de nuisances olfactives par dépôts de matières organiques au fond des rivières [5].

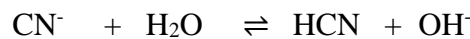
Hydrocarbures : La pollution par les hydrocarbures résulte de plusieurs activités liées à l'extraction du pétrole, à son transport et en aval à l'utilisation de produits finis (carburants et lubrifiants), ainsi qu'aux rejets effectués par les navires (marées noires). Les effets des hydrocarbures dans le milieu marin sont considérables. Ils dépendent largement de leur composition. En fait leurs activités peuvent s'exercer selon plusieurs modalités très différentes [6].

Phénols : Ils désignent une famille de dérivés hydroxylés du benzène. La présence du phénol dans l'eau a pour origine les polluants industriels (usine chimique, cokeries, industries pétrochimique, raffineries...), ainsi que les revêtements bitumineux des canalisations et des réservoirs, la décomposition des produits végétaux et la dégradation des pesticides. Ces produits s'oxydent faiblement, se fixent peu, se filtrent facilement et ils sont souvent biodégradables ; de ce fait ils ne se trouvent qu'en faible quantité. Leur inconvénient principal est qu'ils donnent à l'eau un goût extrêmement désagréable et très persistant marqué par le chlorophénol lorsqu'ils sont en présence du chlore. Les poissons accumulent les phénols jusqu'à 30 mg/kg, ils sont alors impropres à la consommation. Les phénols peuvent être séparés des eaux résiduaires par extraction liquide-liquide, oxydé par le chlore ou l'ozone ou bien détruits par un traitement biologique [7].

Pollution minérale

Métaux lourds : Les métaux lourds déposés sur les sols peuvent atteindre les cours d'eau par ruissellement lors des évènements pluvieux. En effet les eaux polluées urbaines sont une des principales voies d'apport de ces métaux vers les écosystèmes aquatiques [8]. A l'entrée des stations d'épuration (STEP), une large partie des métaux contenue dans les eaux se trouve complexée avec la matière organique dissoute. Les métaux lourds qui peuvent être présents dans les eaux résiduaires sont : cadmium (Cd), cuivre (Cu), molybdène (Mo), nickel (Ni), zinc (Zn), plomb (Pb), cobalt (Co), titane (Ti) et mercure (Hg) [9].

Cyanure : Les cyanures sont des poisons à action rapide qui peuvent se rencontrer sous plusieurs formes : liquides, solides et gazeuses. Bien que les cyanures sont présents naturellement dans beaucoup d'aliments et de plantes. L'industrie rejette d'autres composés cyanogènes (installation de cyanuration, galvanoplastie, traitement de minerais...). L'ion CN^- est toxique en raison de l'acide cyanhydrique qui se produit en présence d'eau selon l'équilibre [9] :



Pollution par le phosphore : Le phosphore a pour origine les industries du traitement de surfaces des métaux, les laveries industrielles des fabrications et les engrais agroalimentaires.

Le phosphore est un élément nutritif, il est à l'origine du phénomène d'eutrophisation ce phénomène est définie par l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Économiques) comme un « enrichissement des eaux en matières nutritives qui entraîne une série de changements symptomatiques, tels que l'accroissement de la production d'algues et de macrophytes, la dégradation de la qualité de l'eau et autres changements symptomatiques considérés comme indésirables et néfastes aux divers usages de l'eau »

L'eutrophisation des eaux est l'un des problèmes environnementaux majeurs du monde contemporain. L'accumulation d'éléments nutritifs dans l'eau provoque, à plus ou moins long terme, une prolifération de plantes aquatiques et d'algues dans la couche supérieure du plan d'eau et dans le littoral, ce qui réduit considérablement la transparence de l'eau (l'eau devient plus turbide).

Les Algues microscopiques en suspension dans l'eau, se développant selon un cycle saisonnier, elles donnent au cours d'eau une coloration verte soutenue. Il s'agit de la forme la plus souvent décrite, mais elle n'affecte que les plans d'eau et les cours d'eau lents [10].

I.1.2.6. Pollution microbiologique

L'eau peut contenir des microorganismes pathogènes (virus, bactéries, parasites). Ils sont dangereux pour la santé humaine, et limitent donc les usages que l'on peut faire de ces eaux (industrie, utilisation domestique...) [12].

I.2. Traitement des eaux polluées

Les méthodes d'épuration des eaux polluées sont diverses et peuvent être classées en plusieurs catégories : le prétraitement, le traitement primaire, secondaire et tertiaire. On peut également les différencier selon une classification physique, physico-chimique, biologique et traitement de finition. Ces processus de purification sont utilisés dans le but d'enlever toute les impuretés présentes dans ces eaux polluées afin de les rendre potables et plus sûres pour leurs réutilisations dans différents domaines tels que l'irrigation, l'agriculture ou bien les remettre dans le milieu naturel...etc.

I.2.1. Prétraitement ou traitement physique

C'est le processus d'enlèvement des solides grossiers et d'autres grands fragments de l'eau brute polluée [13]. Le prétraitement est une phase d'épuration préliminaire, qui consiste à retirer tous les éléments solides de grandes tailles (sables, papiers, matières plastiques, corps gras, autres déchets) pouvant endommager par la suite les installations du traitement dans la STEP. Ils dépendent de la nature et des caractéristiques des rejets industriels et de la ligne d'épuration [14, 15]. Tout d'abord on réalise le dégrillage ensuite un dessablage et enfin un déshuilage-dégraissage. Notons qu'on retire alors environ 35% des éléments polluants [15].

I.2.1.1 Dégrillage

Il s'agit de la première phase du prétraitement, qui consiste à faire passer l'eau polluée à travers des grilles métalliques (tamis) de différents diamètres, pour récupérer toutes les particules (rejets) plus ou moins grossières (papier, feuilles, matières plastiques et autre déchets). Le dégrillage est classé en trois catégories selon l'écartement entre barreaux de grille [18] :

- ✓ le pré-dégrillage,
- ✓ le dégrillage moyen,
- ✓ le dégrillage fin.

Le tableau 1 et les photos 1, 2 et 3 montrent les différentes étapes du dégrillage

Tableau1 : Les différentes étapes du dégrillage [11]

Dégrilleurs	Espacement entre barreaux (mm)	Caractéristiques	Caractéristiques communes
Pré-dégrilleur	200	Manuel, incliné de 60°	-construction tout en acier inoxydable. -construction simple, solide qui dure dans le temps.
Dégrilleur moyen	80	Automatique, vertical	-peu d'entretien -installation simple et
Dégrilleur fin	10	Automatique, vertical	Rapide -faible consommation d'électricité

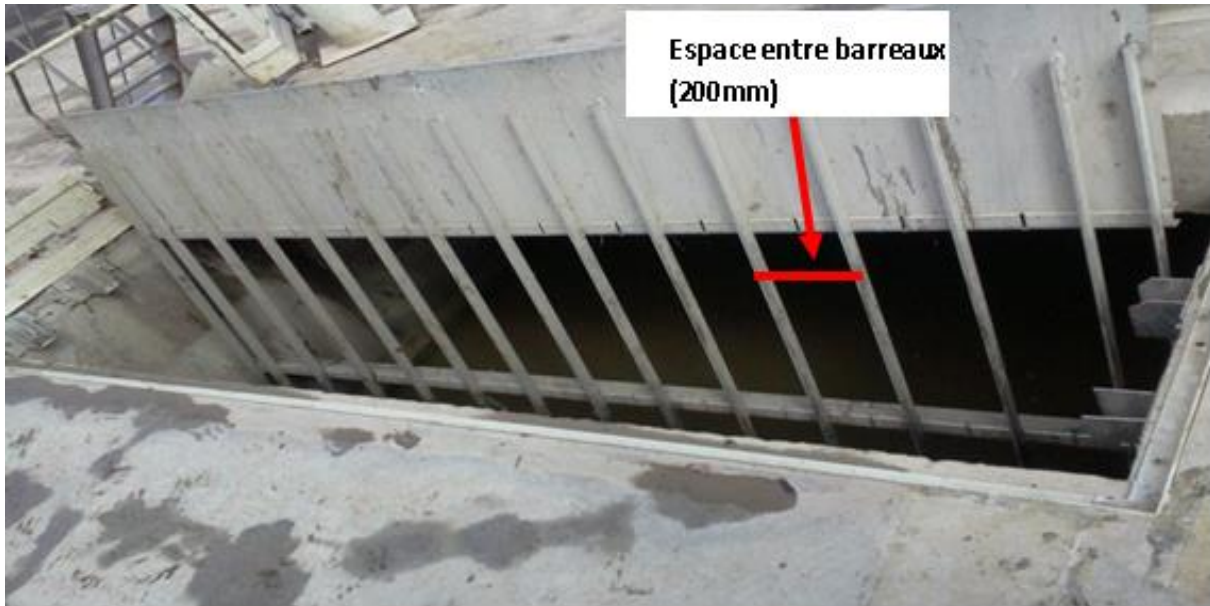


Figure 1 : Le pré-dégrilleur à l'entrée de la STEP [11]

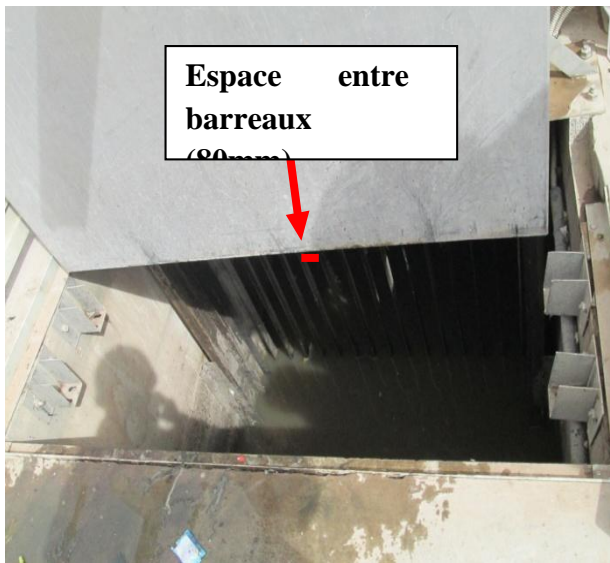


Figure 2 : Le dégrilleur moyen [11]

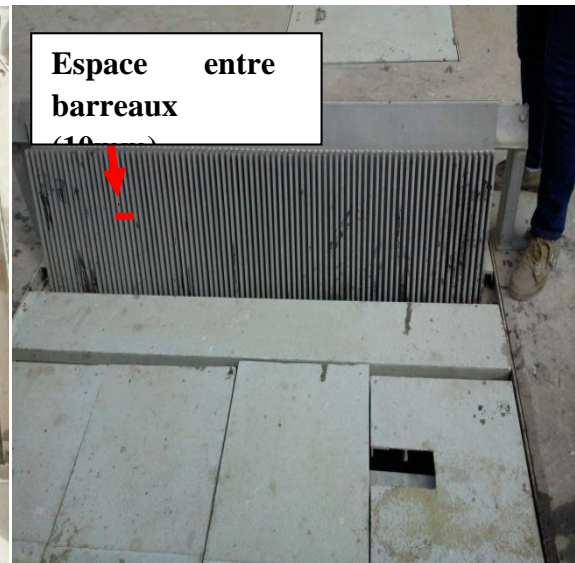


Figure 3 : Le dégrilleur fin [11]

Les déchets Récupérés par les grilles sont évacués vers la benne menue d'une vis spirale qui permet de pousser les ordures vers les bacs de décharges



Figure 4. L'évacuation de déchets vers les bennes de décharge [11]

I.2.1.2 Dessablage

Les sables et graviers, qui n'ont pas été retirés lors de l'étape du dégrillage, sont éliminés par sédimentation ou décantation dans des bassins spéciaux. Ainsi, les particules se déposent dans le fond de ses bassins qui ensuite par le phénomène de raclage ou bien par pompage, les sables et les graviers sédimentés seront évacués vers des fosses de collecte puis traités [17].

Le sable est généralement traité pour réduire la quantité de matière organique, le « sable » repris en sortie du dessaleur est envoyé sur un traitement particulier, on les envoie dans une unité de traitement type arenis.

Tous les procédés existants fonctionnent selon le même principe général : - Réception, - Criblage, - Lavage mécanique plus ou moins poussé selon les caractéristiques des produits à traiter et leur destination finale (hydrocyclone), - Egouttage, séchage des sables, - Stockage, - Envoi en décharge ou valorisation en remblai. [12]

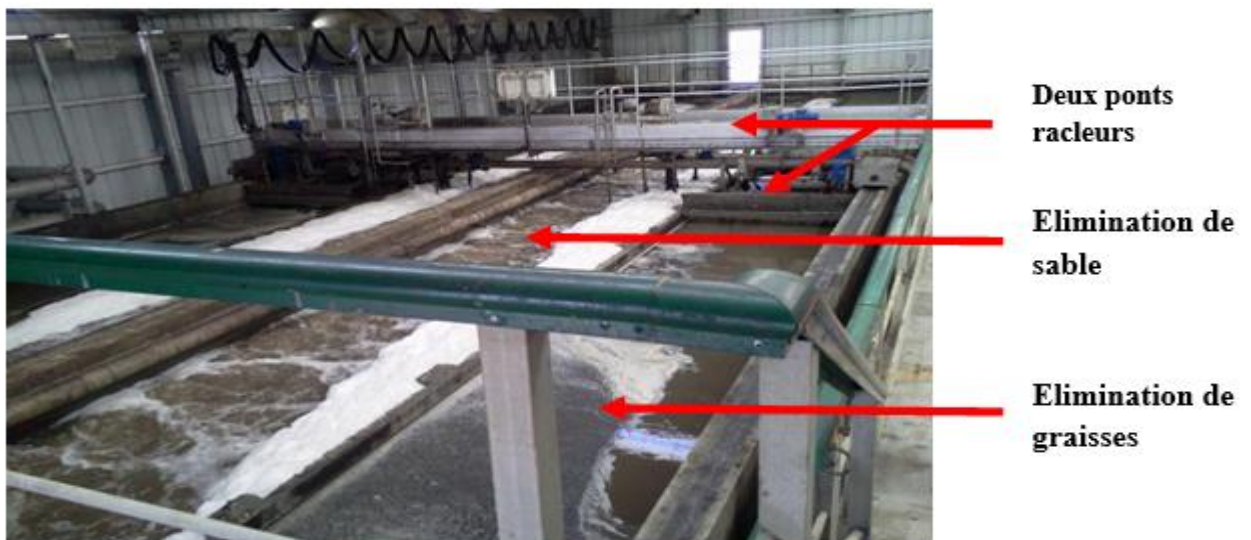


Figure 5 : Le dessableur/déshuileur [11]

I.2.1.3 Déshuilage « dégraissage »

Cette étape a pour fonction de retirer toutes les graisses et les huiles [17] qui ont pu passer les deux étapes précédentes (Figure 6). Pour se faire, on injecte de l'air dans les bassins d'eau polluée pour faire monter à la surface toutes les matières micropolluantes (huiles, hydrocarbures, abris de graisse...etc.) qui gênent le processus d'aération dans le cas de traitement par les boues activées, en formant une couche fine (mince) à la surface. Et par le dispositif d'écumage en enlève cette couche de matière grasseuse [18].

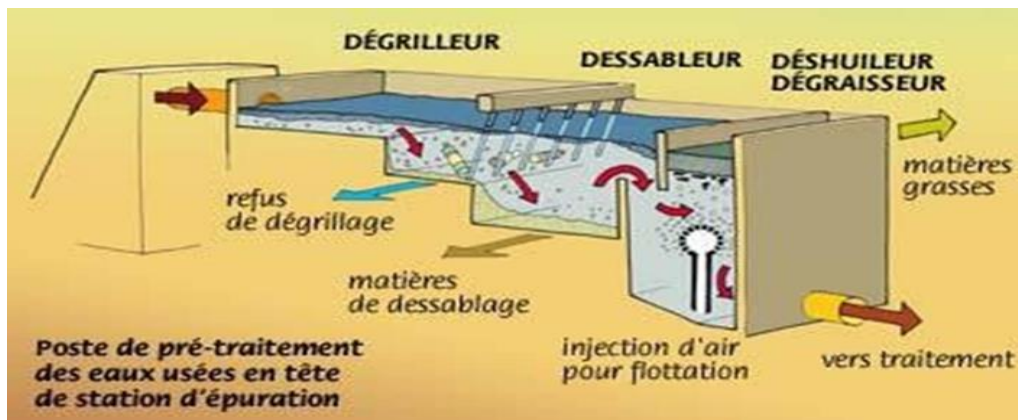


Figure 6 : Poste de prétraitement des eaux [17].

I.2.2 Traitement primaire ou physico-chimique

Il consiste à enlever les solides organiques et inorganiques décantables ainsi que les matériaux flottants [14]. Les procédés de traitement primaire sont physiques (par exemple, décantation plus au moins poussée) ou éventuellement physico-chimiques, et produisent des boues primaires. [19]

I.2.2.1 Décantation

La décantation est un procédé de séparation des MES et des colloïdes rassemblés en floccs, dont la densité est supérieure à celle de l'eau. Elle est utilisée dans pratiquement toutes les usines d'épuration et de traitement des eaux polluées. Elle s'effectue selon un processus dynamique, qui assure la séparation des deux phases solide-liquide de façon continue. Au fur et à mesure que le temps passe les particules se décantent et s'accumulent au fond du bassin, d'où on les extrait périodiquement. L'eau récoltée en surface sera clarifiée et purifiée, elle est dirigée vers un autre stade d'épuration. La décantation a un rôle épuratoire non négligeable ce que montre

le tableau I.2 [23, 24]. Elle permet aussi de réduire en parallèle d'autres paramètres de pollution comme la DCO et la DBO₅ [25].

Tableau I.2: Efficacité épuratoire de la décantation [23, 24].

Paramètres	MES	DCO	DBO ₅	NTK	Hydrocarbures	Pb
Réduction de la pollution (%)	80 à 90	60 à 90	75 à 90	40 à 70	35 à 90	65 à 80

NTK : Azote totale Kjeldahl

➤ **Décantation primaire :**



Figure 7. Le décanteur primaire [11]

La décantation primaire est un processus qui permet d'éliminer, pour une vitesse de 1,2 m/h, 40 à 60 % de MES, soit 10 à 30 % des virus, 50 à 90 % des helminthes (ver parasite de l'homme et de certains animaux) et moins de 50 % des kystes de protozoaires [21]. Approximativement 25 à 50% de la demande biologique en oxygène (DBO₅), 50 à 70% du total des sels dissous et 65% des graisses et des huiles sont éliminés par décantation primaire [26]. La décantation primaire a lieu au niveau de trois décanteurs de grandes dimensions et de forme cyclo-conique. Elle consiste d'éliminer la matière en suspension, celle-ci décante au fond du bassin constituant les boues primaires. Elles sont récupérées ensuite par raclage du fond de bassin, puis acheminées vers des épaisseurs [11]

Tableau3 : Caractéristiques du décanteur [11]

Surface total	3000m ²
Nombre d'ouvrages	3

Surface unitaire	1000m ²
Diamètre	39m

I.2.2.2 Coagulation-floculation

Le procédé de coagulation/floculation est une étape très importante dans le domaine du traitement des eaux polluées. Il comporte principalement deux phases (figure 8) : la première est celle de la **coagulation** par des sels de fer ou d'aluminium, et la deuxième est la **floculation** des colloïdes formés. La coagulation/floculation facilite l'élimination des MES et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floes dont leur enlèvement s'effectue par flottation et/ou par filtration

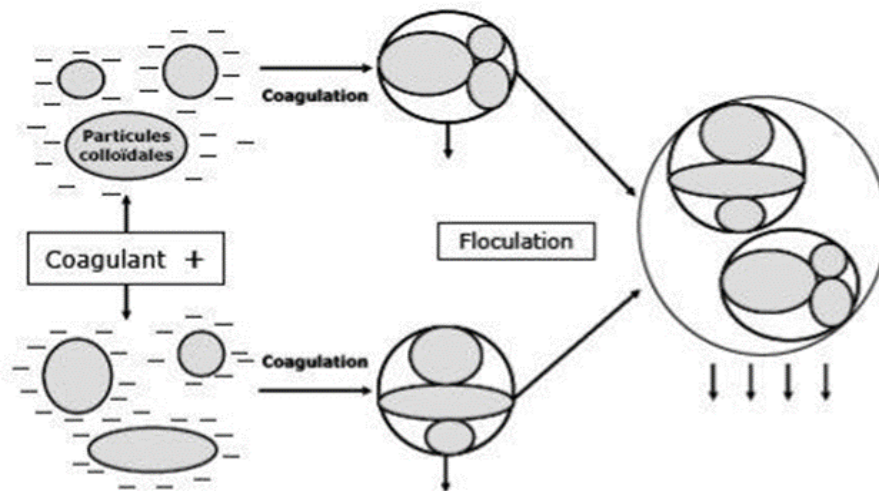


Figure 8 : Coagulation-floculation des particules colloïdales [20].

Coagulation : Le mot coaguler est du latin ‘coagular’ il veut dire agglomérer, c’est un traitement chimique nécessitant l’ajout de réactifs qui permettent la déstabilisation des particules colloïdales (PC) par un mécanisme d’altération de leurs surfaces négatives, par un excès de charge positive apporté par les cations ferriques ou aluminates des coagulants. Ces derniers peuvent compenser la charge négative des particules colloïdales, pour favoriser le rapprochement et l’adhérence des particules les unes aux autres pour former des agglomérats.

Floculation : C’est le processus de grossissement et d’uniformisation des petits flocons formés lors de l’introduction du coagulant. Elle a pour but d’augmenter la probabilité des contacts entre

les particules colloïdales déstabilisées et leurs agglomérations, pour accroître son volume, sa masse et sa cohésion

Une bonne floculation est favorisée par :

- ✓ Une coagulation préalable aussi efficace que possible.
- ✓ Une augmentation de la quantité et le nombre de floccs dans l'eau.
- ✓ Un brassage homogène et lent pour tout le volume d'eau.
- ✓ L'emploi de certains produits appelés flocculant ou adjuvants de coagulation. [20]

I.2.2.2.1 Les paramètres influençant la coagulation floculation :

Dans le but d'optimiser la coagulation floculation, on prend en compte plusieurs variables qui sont en interaction continue tels que le pH, la concentration des sels dissouts, la température de l'eau, les caractéristiques physico-chimique du coagulant mais aussi des conditions du mélange. Nous citerons alors :

PH : Le pH est un facteur important dans la coagulation floculation car pour chaque eau à traiter un pH ou une plage de pH pour laquelle le traitement est meilleur

Les sels dissouts : Durant la coagulation floculation la quantité et la qualité des sels dissouts peuvent modifier :

- La plage du pH ;
- Le temps du traitement ;
- La quantité du coagulant qu'il faut utiliser

La température de l'eau : La température de l'eau influe directement sur sa masse volumique et ainsi sur sa viscosité, deux facteurs influant considérablement sur la décantation. A des températures très basses la décantation devient très difficile

Influence des caractéristiques physico-chimique du coagulant : Le poids moléculaire et les sites actifs du coagulant influent directement sur l'efficacité de la coagulation floculation

Influence de la nature du coagulant : L'efficacité des coagulants est directement liée à la valence des cations utilisés. Les ions monovalents sont moins efficaces que les bi ou trivalents. La référence étant le Na^+ et le Ca^{2+} d'une part et les ions trivalents Al^{3+} et Fe^{3+} d'autre part, présentent respectivement une efficacité 7 à 200 fois et 500 à 10000 fois plus importante.

Influence de la dose du coagulant : Il est évident que les doses de coagulant à mettre en œuvre sont fonction de leur efficacité relative. Dans le cas des ions monovalents, la quantité nécessaire est de 100 pour une dose de 1 pour les ions trivalents. En conséquence, les coagulants utilisés sont des sels cationiques trivalents



Figure 9 : Le bassin de coagulation-floculation (vue de haut)

I.2.2.3 Flottation

La flottation est une technique de séparation liquide-solide basée sur la formation d'un complexe appelé attelage. Ce dernier est formé de particules plus légères que l'eau, qui seront éliminées lors du traitement. Cette méthode est utilisée pour enlever des particules de tailles comprises entre 1 et 400 μm . Celles-ci sont transportées à la surface par un phénomène de surface qui génère des tensions interfaciales, permettant la fixation des particules sur des bulles d'air qui seront écumées. Par ce procédé de traitement on peut éliminer des particules plus petites qui ne décantent pas, il convient d'avantage au traitement des eaux polluées présentant une haute teneur en algues, une faible turbidité naturelle ou une forte coloration [24].

Cette méthode de traitement peut remplacer la sédimentation mais elle n'est pas aussi efficace que cette dernière pour éliminer les particules et réduire la turbidité [27]. Ce procédé est sensible à la température, d'où il est peu efficace et présente des rendements faibles par temps très froid.

I.2.2.4 Filtration

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des MES, en les faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire. La rétention de ces particules se déroule à la surface des grains grâce à des forces physiques. La facilité de fixation dépend étroitement des conditions d'exploitation du filtre et du type de matériau utilisé. L'espace inter-granulaire définit la capacité de rétention du filtre. Au fur et à mesure du passage de l'eau, cet espace se réduit, le filtre se colmate, les pertes de charge augmentent fortement. Il faut alors déclencher le rétro-lavage. Une biomasse se développe sur le matériau filtrant, elle peut efficacement réduire le taux d'ammonium de l'eau brute par la nitrification. La filtration permet une élimination correcte des bactéries, de la couleur et de la turbidité [29].

I.2.3 Traitement secondaire ou « biologique »

Il concerne le procédé d'enlèvement des matières organiques solubles et des matières en suspension des eaux usées traitées primairement [14]. Les procédés d'épuration secondaire (ou biologique) comprennent des procédés biologiques, naturels ou artificiels, faisant intervenir des microorganismes aérobies pour décomposer les matières organiques dissoutes ou finement dispersées. Dans certains cas, un traitement faisant intervenir des microorganismes anaérobies (digestion anaérobie des boues résiduaires) est annexé au traitement secondaire.

I.2.3.1 Boues activées

Le traitement par boues activées est très largement utilisé. Une boue chargée de bactéries est injectée dans un bassin (réacteur) qui contient les eaux à traiter. Les bactéries sont sélectionnées selon ce que l'on souhaite enlever, elles consomment en présence de l'oxygène la matière organique et participent à l'élimination de l'azote (N), du phosphate (P) et du carbone (C). A la sortie des eaux du bassin de traitement, l'effluent composé des bactéries et de leurs déchets métaboliques forment des boues secondaires, qui sont après leur passage dans un bassin clarificateur traitées et peuvent ainsi être utilisées par la suite comme fertilisant pour des sols agricoles. Une partie de ces boues retourne dans les bassins pour éviter une trop grande perte en bactéries [30] et seront recyclées dans le procédé de traitement.

Une épuration biologique, composée de boues activées suivie de décantation dans un bassin de clarification, permet d'éliminer 90 % des virus, 60 à 90 % des bactéries, mais en revanche il a peu d'effet sur les kystes de protozoaires et les œufs d'helminthes [21].

Un traitement par boues activées élimine 90 % des bactéries entériques, 80 à 99 % des entérovirus et des rotavirus, 90 % de Giardia et de Cryptosporidium [31].

Tableau 4 : Caractéristiques du bassin d'aération (biologique)[11]

Nombre d'ouvrage	4
Surface unitaire	16250 m ²
Volume surpressé	70N m ³ /h

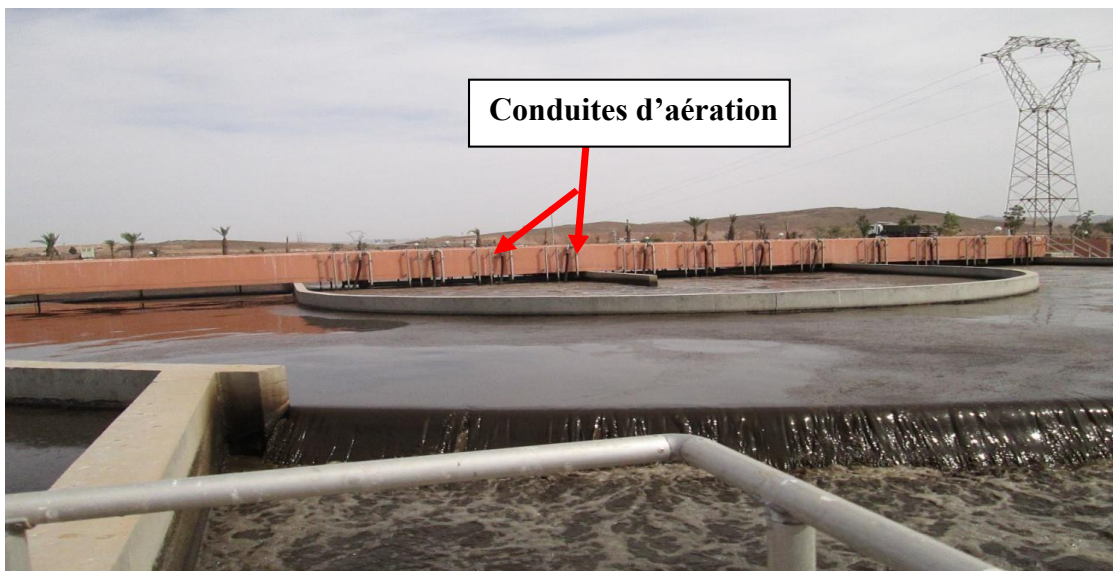


Figure 10. Le bassin d'aération (ou bassin biologique) [11]



Figure 11. Le bassin d'aération vide [11]

I.2.3.2 Lit bactérien

L'épuration sur lit bactérien est le plus ancien procédé biologique. Des bactéries sont cultivées sur un substrat neutre, comme de la pierre concassée, de la pouzzolane (sable volcanique), du mâche-fer ou du plastique. On fait passer l'effluent sur le substrat. La difficulté consiste à trouver la bonne vitesse du flux d'eau, qui ne doit pas être trop rapide (pour permettre la dégradation bactérienne) ni trop lente (pour une bonne évacuation de MES en excès). Une épuration sur lit bactérien est plus efficace qu'un traitement à boues activées, car elle élimine non seulement les virus et les bactéries (respectivement 30 à 40 % et 50 à 95 %) mais aussi les œufs d'helminthes (20 à 90 %) et les kystes de protozoaires (83 à 99 % des kystes d'*Entamoeba histolytica*) [21].

I.2.3.3 Lagunage

Procédé d'épuration naturel qui a pour principe d'utiliser la végétation aquatique comme agent épurateur des eaux polluées. Ces plantes sont des supports aux colonies bactériennes.

Le lagunage naturel est un procédé rustique de traitement des eaux usées domestiques. Les effluents sont dirigés dans des bassins étanches (l'étanchéité est assurée naturellement, après Compactage de la terre ou par l'intermédiaire d'une bâche plastique), à l'air libre. Sous l'action du soleil, les algues photo-synthétisent leur matière première en fournissant de l'oxygène à la population bactérienne. La profondeur des lagunes naturelles est donc faible : de 1,2 à 0,4 m.

Dans ce procédé de traitement, la destruction de la pollution à traiter s'opère grâce à une succession et à une association de processus physico-chimiques et biologiques extrêmement larges [32].

I.2.3.4 Digestion anaérobie

C'est un traitement qui consiste à consommer les matières organiques qui polluent l'eau, par des microorganismes présents en absence de l'air. La production d'une fermentation méthanique est produite dans la première fosse, et on récupère ainsi les eaux épurées dans une seconde fosse placée sous la première, pour qu'elles puissent décanter. Ce type de traitement est de moins en moins utilisé, car il est difficile à réaliser d'un point de vue pratique et industriel à plus grande échelle et son mauvais fonctionnement peut avoir de graves inconvénients tels que les odeurs nauséabondes, risques d'explosion, ...etc. Les quantités des gaz produites lors de la fermentation sont trop faibles pour qu'on puisse les récupérer [37].

I.2.3.5 Clarification (décantation secondaire)

La clarification se fait dans des clarificateurs (*Tableau 4 et photo 9*) qui sont des ouvrages circulaires équipés d'un pont racleur où s'effectue la séparation par décantation des floccs biologiques issus des bassins d'aération. Les eaux clarifiées qui sortent des bassins ne sont plus nocives et peuvent être déversées sans aucun souci dans l'Oued Tensift.

Tableau 5 : Caractéristiques du clarificateur [11]

Surface totale	10000m ²
Nombre d'ouvrage	4
Surface unitaire	2500m ²
Diamètre	57m



Figure 12 : Le clarificateur [11]

I.2.4 Traitement tertiaire ou de finition

C'est l'enlèvement de constituants spécifiques de l'eau à l'issue des procédés décrits précédemment (traitement secondaire ou biologique), les eaux sont normalement rejetées dans le milieu naturel. Dans le cadre d'une réutilisation des eaux polluées épurées (REPE), celles-ci nécessitent des traitements supplémentaires, pour éliminer les micro-organismes qui pourraient poser des problèmes soit au sein de l'environnement, soit pour la santé humaine. Ce ne sont pas des traitements d'épuration classiques, cependant ils sont fréquemment utilisés dans les usines de production d'eau potable. Ces traitements complémentaires peuvent être : la désinfection, la coagulation physico-chimique, la filtration sur sable, la chloration, l'ozonation, le traitement par le charbon actif, ...etc. [33].

I.2.4.1 La désinfection

Elle est nécessaire lorsque les eaux usées traitées sont rejetées dans un milieu aquatique à usage balnéaire (plages, zones d'activités nautiques ou touristiques...) ou pour diminuer le risque de contamination humaine (prise d'eau potable, conchyliculture...). Pour éliminer les germes pathogènes, les techniques classiques sont utilisées : chloration, ozonation ou irradiation par rayonnement UV. Toutefois les composés chlorés se révèlent toxiques pour l'écosystème aquatique et le coût de l'ozone est élevé. C'est pourquoi le traitement privilégié est plutôt la désinfection par UV [34]. Cette technique nécessite par ailleurs des eaux claires. Si la place le

permet, le lagunage peut également être utilisé pour réduire la quantité de microorganismes pathogènes.

La désinfection se fait par différentes techniques parmi elles : [20]

- ✓ Le chlore
- ✓ La chloration-décoloration
- ✓ L'ozone
- ✓ Le rayonnement ultraviolet (UV)
- ✓ La Filtration par membrane
- ✓ La Filtration sur sable

I.2.4.2 Elimination de l'azote et du phosphore

L'élimination de l'azote : Les stations d'épuration n'éliminent qu'environ 20 % de l'azote présent dans les eaux usées. Pour satisfaire aux normes de rejet en zones sensibles, des traitements complémentaires doivent être mis en place.

L'élimination des composés azotés dans une station d'épuration par boues activées en aération prolongée implique que les phases de nitrification et dénitrification soient conduites dans de bonnes conditions. Ces conditions sont soit réunies simultanément dans le bassin d'aération proprement dit (moyennant des réglages appropriés), soit séparées. Dans ce dernier cas, la phase de nitrification est réalisée dans le bassin d'aération. Quant à la phase de dénitrification, elle peut être accélérée et intensifiée dans une zone anoxique (l'absence d'oxygène et la présence de nitrates) [35].

L'élimination du phosphore : L'élimination du phosphore, ou "déphosphorisation", peut être réalisée par des voies physico- chimiques ou biologiques.

En ce qui concerne les traitements physico-chimiques, l'adjonction de réactifs, comme des sels de fer ou d'aluminium, permet d'obtenir une précipitation de phosphates insolubles et leur élimination par décantation. Ces techniques, les plus utilisées actuellement, éliminent entre 80 % et 90 % du phosphore, mais engendrent une importante production de boues.

La déphosphorisation biologique consiste à provoquer l'accumulation du phosphore dans les cultures bactériennes des boues. Les mécanismes de la déphosphorisation biologique sont relativement complexes et leur rendement est variable (en fonction notamment de la pollution

carbonée et des nitrates présents dans les eaux usées). Le rendement moyen est d'environ 60 %. Dans les grosses installations d'épuration, ce procédé est souvent couplé à une déphosphorisation physico-chimique, pour atteindre les niveaux de rejets requis [35].

I.2.4.4 Le traitement sur charbon actif

Le charbon actif fait partie d'une gamme de substance présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante de l'ordre de 500 à 1500 m² par gramme de charbon. Ces qualités confèrent au charbon actif un grand pouvoir d'adsorption. Ce processus physico chimique est utilisé dans les filières d'eau pour fixer les substances difficiles à éliminer par un traitement classique et pour éliminer les substances humiques (responsables de la couleur), les goûts, les odeurs, les phénols, et les crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables [36]. Les composés retenus sont les adsorbats et le charbon actif est l'adsorbant.

I.2.5 Traitement des eaux par des substances minérales

Il existe plusieurs substances minérales déjà utilisées dans le but d'éliminer les substances nocives issues des effluents industriels. Parmi elles, on distingue les minéraux ci-après :

I.2.5.1 Les argiles

L'argile est une roche sédimentaire riche en feldspath, composée par une diversité de minéraux spécifiques. Ses composants majeurs sont l'oxyde de silicium (environ 46%), l'oxyde d'aluminium (environ 40%) et l'eau (environ 14%). Leur structure feuilletée est sous forme de phyllosilicates d'aluminium constitués de l'assemblage de couches d'octaèdres $Al(OH)_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 . Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations par échange ionique [39]. De nombreux travaux ont montré que les cations s'approprient plus que les anions à cet échange, ce qui prouve la prédominance des charges négatives sur la surface des particules argileuses. La capacité d'échange cationique dépend de la liaison adsorbat-adsorbant, du temps de contact et surtout de la surface développée. Grâce à leurs propriétés d'adsorption et à leur capacité d'échange cationique intéressante, plusieurs types d'argiles sont utilisés dans l'épuration des effluents industriels, tels que la montmorillonite, la vermiculite [46], la bentonite [47], la kaolinite et la smectite [45].

I.2.5.2 Le charbon actif

Le charbon actif est une poudre noire constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse. Le charbon actif fait partie d'une gamme de solides présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante variant de 500 à 1500 m²/g. Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux carbonisés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc...) suite à des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés.

Des études sur la capacité d'adsorption du charbon actif vis-à-vis des métaux lourds [40, 39], ont montré que le charbon actif sous ses diverses formes, peut adsorber des métaux lourds ayant une concentration initiale inférieure à 10 mg/l. En raison de son coût qui reste relativement élevé, les industriels émettent des réserves sur son emploi comme produit pour le traitement des effluents inorganiques, ouvrant ainsi la voie à la découverte d'autres adsorbants dérivant de plusieurs sources, tel que les déchets agroalimentaires et les phosphates naturels ou synthétiques. L'adsorption sur le charbon actif est actuellement l'un des procédés les plus utilisés pour éliminer les composés organiques ainsi que quelques métaux lourds.

I.2.5.3 La silice poreuse et ses dérivées

La silice de formule chimique SiO₂, peut provenir naturellement de l'écorce terrestre où peut être synthétisée, sous différentes formes, comme cela est décrit dans la littérature [Refs]. L'une des caractéristiques les plus importantes de la silice est surtout sa porosité. Cette dernière caractéristique a surtout lieu quand les particules discrètes, formant la silice, sont compactées et cimentées entre elles, laissant des espaces vides et des interstices, représentant des espaces poreux. De nombreuses études ont été consacrées à l'élimination des métaux lourds par des silices modifiées [42].

I.2.5.4 Les phosphates de calcium

De nombreuses études ont été réalisées pour évaluer le pouvoir de rétention des phosphates naturels et des apatites synthétiques, vis-à-vis des métaux lourds contenus dans les sols et les eaux. Les propriétés de rétention de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P, de la structure

cristallographique et de la surface spécifique. Ainsi, en fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphate de calcium.

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

- ✓ Le processus d'échange ionique à la surface ;
- ✓ La complexation des ions à la surface en faisant intervenir les groupements P-OH ;
- ✓ La précipitation de quelques composés amorphes métal-phosphate.

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

L'étude de la rétention des ions métalliques sur les apatites est conditionnée par plusieurs paramètres à savoir le pH, la température, la concentration initiale du métal, le temps de contact, les rapports molaires métal/Ca et P/métal et la surface spécifique de l'adsorbant [43].

I.2.5.5. Les zéolites

Il existe de nombreuses zéolites naturelles identifiées dans le monde. La clinoptilolite, la mordénite, le phillipsite, la chabazite, la stilbite, l'analcime et la laumontite sont des formes très courantes, alors que l'offretite, la paulingite, la barrerite et la mazzite sont beaucoup plus rares. Parmi les zéolites, la clinoptilolite est la zéolite naturelle la plus abondante et est largement utilisée dans le monde. Dans la structure de la zéolite, on trouve trois composants relativement indépendants : le cadre d'aluminosilicate, les cations échangeables et l'eau zéolitique [44].

II.1. Historique

Le représentant le plus important de cette classe de substances sont les zéolites connues dans la nature depuis plus de 250 années (**figure II.1**). En 1756, le scientifique suédois Axel Frederik Cronstedt a examiné ces minéraux et les a chauffés, l'eau est sortie et la pierre semblait bouillir. Cette propriété caractéristique des minéraux zéolitiques est décrite ainsi par le nom zéolite, du grec (zéo, bouillir) et (lithos, pierre) c'est-à-dire des pierres bouillantes [48].

Les zéolites naturelles résultent du mélange de roches et de cendres volcaniques avec les eaux souterraines. Ces solides trouvés même sur Mars [49], ne sont pas purs, ils contiennent généralement des métaux, du quartz et même d'autres zéolites.



**Figure II.1 : Photos représentant deux zéolites naturelles :
la Scolecite (à droite) et la Stilbite (à gauche).**

Une caractéristique fondamentale de toutes les zéolithes se manifeste par leurs structures poreuses, et par leurs grandes surfaces internes. Elles sont donc très convenables pour les utiliser dans le domaine de l'adsorption, par exemple, la déshydratation des gaz [50] et pour des utilisations plus spécifiques, de nouveaux matériaux ont été synthétiquement fabriqués. Bien que la première synthèse de zéolites ait été signalée en 1862 par H. de St. Claire Deville [51], tandis que la première synthèse avec caractérisation par DRX, des propriétés optiques et analyse chimique était rapportée par le professeur R. M. Barrer au début des années 1940 [49, 52].

Le choix des matériaux dont les dimensions moléculaires des pores conviennent à l'adsorption de certaines molécules est à l'origine du terme tamis moléculaire, que M. Bain a proposé en 1932 pour décrire une classe de matériaux montrant des propriétés sélectives de sorption [53];

il a proposé que pour qu'un matériau soit un tamis moléculaire, il faut qu'il sépare les constituants d'un mélange sur la base de la taille et de la forme moléculaire. Le terme zéolite comprend à la fois les zéolites silicates naturels et synthétiques ainsi que les matériaux phosphates ayant une structure zéolitique. Actuellement, il y a plus de 120 structures connues et de nouvelles sont découvertes chaque année [54].

II.2. Définition de la zéolite

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent [56]. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolites des autres adsorbants microporeux [57].

Il existe de nombreuses structures de zéolites qui se différencient par l'agencement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . L'International Zeolite Association (2007) a répertorié à ce jour 176 structures cristallines identifiées par un code à trois lettres. Les zéolites constituent une importante famille de minéraux : une cinquantaine d'espèces ont été identifiées dans la nature et plus de cent-cinquante zéolites ont été synthétisées à ce jour [58].

Elles possèdent une structure ouverte, leur charpente minérale présente des canaux et des cavités de dimensions régulières, comparables à la taille de nombreuses molécules organiques et communiquant avec le milieu extérieur. La porosité parfaitement contrôlée et la présence de charges dues à la présence de l'aluminium dans la charpente, confère à ces matériaux des propriétés particulières qui donnent lieu à des applications très diverses (échange ionique, séparation, adsorption, catalyse).

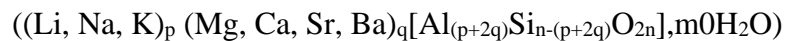
En raison de la forte demande de zéolites stables et à grandes ouvertures de pores, leur synthèse est un défi à relever par les spécialistes de la synthèse hydrothermale [59].

II.3. Types de zéolites

II.3.1. Zéolites naturelles

Les zéolites dans la nature se présentent souvent sous forme de cristaux dans de petites cavités de roches basaltiques, ou comme des tufs ou des verres volcaniques altérés par l'interaction avec de l'eau salée. Ces zéolites naturelles sont formées dans un certain nombre d'environnements géologiques tels que les déserts alcalins, les sédiments lacustres, les étangs de cendres et les

sédiments marins à température relativement basse, dans des conditions naturelles propres à chacun des types de zéolites. Ils se cristallisent également dans des roches métamorphiques géologiquement jeunes dans les régions montagneuses. Dans les années 1950, les géologues ont découvert que des dépôts de tufs volcaniques de l'ordre de million de tonnes, constitués principalement de matériaux zéolitiques, ne sont pas courants [61, 62]. De tels cristaux zéolitiques, grâce à leurs structures uniques, se remplissent d'eau qui peut être chassée par chauffage. En tant que tel, les cristaux séchés possèdent une structure en forme de nid d'abeilles constituée d'ouvertures ou de pores de l'ordre de quelques atomes de largeur (2- 10 Å) [64, 65]. La formule la plus générale des zéolites naturelles est décrite ci-dessous : [60, 63, 66] :



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

Les zéolites naturelles telles que la clinoptilolite et la chabazite ont des applications dans divers domaines diversifiés tels que le traitement de l'eau, l'application d'engrais pour l'amendement du sol et la croissance des plantes, en établissant une meilleure conservation des nutriments.

La clinoptilolite a été largement acceptée pour son utilisation dans l'agriculture, la modification du sol et des additifs alimentaires, en raison de sa teneur plus élevée en silice résistant aux acides (à savoir, $\text{Si}/\text{Al} = 1-5$) [68]. Cependant, de telles zéolites sont contaminées par d'autres minéraux (Ex : Fe^{2+} , SO_4^{2-} , Quartz, autres zéolites et les verres (SiO_2)) et peuvent donc ne pas convenir à plusieurs applications commerciales importantes où l'uniformité et la pureté sont essentielles [60, 63].

II.3.2 Zéolites synthétiques

Les zéolites sont synthétisées par des procédés chimiques, ce qui se traduit par un état plus uniforme et plus pur par rapport aux types naturels en termes de structures en treillis, de tailles de pores et de cages dans leurs cadres.

Les premiers travaux de synthèse des zéolithes ont été effectués en grande partie par des minéralogistes en utilisant des conditions réactionnelles proches de celles de la formation naturelle des roches volcaniques. Plus précisément, la première synthèse hydrothermale (de la lévyne) a été réalisée en 1862 par St Claire Deville. Dans les années 1940, Barrer synthétisa une grande partie des zéolithes en utilisant des conditions de température et de pression très

proches de celles rencontrées dans le milieu naturel, à savoir, une température supérieure à 200°C et des pressions supérieures à 100 bars. Plus tard, dans les années 1950, des zéolithes n'ayant pas d'équivalents naturels ont été obtenues dans des conditions de synthèse plus douces (T~100°C et sous pression autogène): la zéolithe A (type structural LTA, Linde Type A) en est un exemple [71].

Les zéolithes synthétiques sont principalement obtenues par le traitement hydrothermal d'un mélange réactionnel, à des pH basiques (11-14) ou proches de la neutralité (5-9) respectivement en présence de l'ion OH⁻ ou F⁻ comme minéralisateur à des températures comprises entre 60 et 200°C. Ce mélange réactionnel appelé "gel" contient : une source de silice, une source d'alumine (dans le cas des zéolithes aluminosiliciques), l'agent minéralisateur (OH⁻ ou F⁻) et des cations de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Dans la majorité des cas, la synthèse des zéolithes nécessite aussi la présence de structurants organiques (sels d'amines quaternaires, amines, ammoniums quaternaires, alcools, etc...).

L'utilisation de ces espèces organiques introduites dans les milieux de synthèse a permis d'obtenir un grand nombre de zéolithes possédant un rapport molaire Si/Al de plus en plus élevé. C'est le cas par exemple de la zéolithe β (type structural BEA (10<Si/Al<250)).[71]

Sur la base du rapport molaire Si/Al, les zéolites peuvent être classées comme "zéolites à faible teneur en silice", "zéolites de silice intermédiaires" et "zéolites à haute teneur en silice", comme indiqué dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 : classification des zéolites en fonction du rapport Si/Al [65]

Degré de Zéolite	Rapport molaire Si/Al	Certain Noms des minéraux communs et leurs codes-cadres
Teneur faible en silice	≤ 2	Analcime (ANA), Cancrinite (CAN), Na-X (FAU), Natrolite (NAT), Phillipsite (PHI), Sodalite (SOD)
Teneur moyenne (intermédiaire) en silice	2-5	Chabazite (CHA), Faujasite (FAU) mordenite (MOR), Na-Y (FAU)

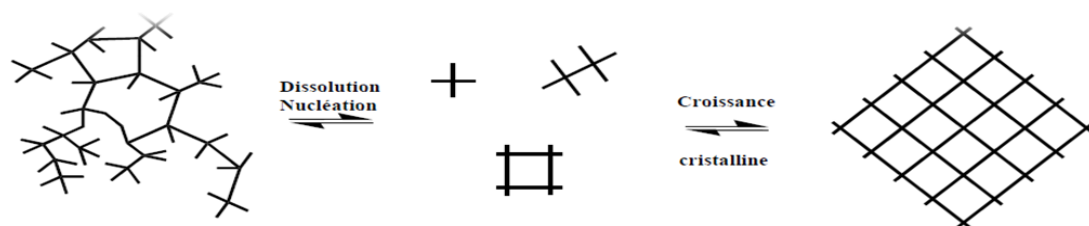
Teneur élevée en silice	>5	ZSM-5(MFI), zéolite-b (BEA)
-------------------------	----	-----------------------------

II. 4. Mécanismes de formation

Il existe dans la littérature deux mécanismes qui permettent d'expliquer la formation de zéolites, composés ordonnés et cristallisés, à partir d'un hydrogel, qui est une phase amorphe. Ces mécanismes sont une suite de processus consécutifs, entrant en compétition les uns avec les autres, et ayant différentes énergies d'activation.

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

Dans le second mécanisme, la formation de la zéolite peut être expliquée par le réarrangement de la phase solide amorphe du gel en un solide cristallisé. Dans les deux cas, la présence de structurant est nécessaire à la formation de la structure cristalline. Ces structurants sont essentiellement de 3 trois types, soit des ions alcalins ou alcalino-terreux (Na^+ , K^+ , $\text{Ca}^{++}\dots$), des ammoniums quaternaires ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$, $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+\dots$) ou bien des molécules d'eau. [71]



b) 2^{ème} mécanisme

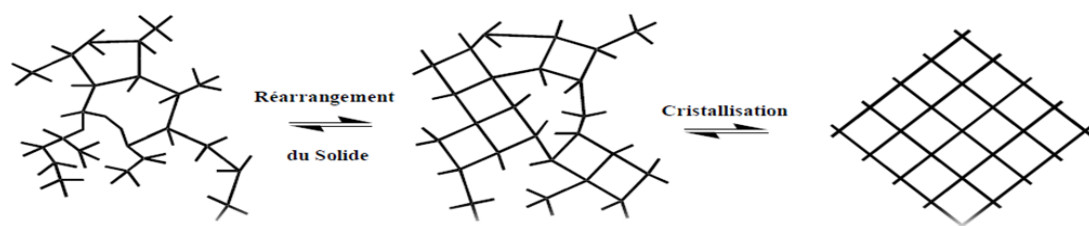


Figure II.2 : Mécanisme de formation. [71]**II.5. Facteurs influents sur la synthèse des zéolites**

- ✓ La structure de la zéolithe obtenue dépend de nombreux paramètres comme :
- ✓ la nature des réactifs
- ✓ la composition du mélange réactionnel ;
- ✓ la nature des sources de silicium et d'aluminium ;
- ✓ le pH du mélange réactionnel ;
- ✓ le gradient de température ;
- ✓ la température de réaction ;
- ✓ le temps de réaction.
- ✓ l'agitation.

Le contrôle de ces paramètres est très important afin d'obtenir la zéolithe désirée . Une molécule organique structurante est parfois ajoutée au mélange réactionnel, elle joue également un rôle très important car elle dirige la formation du réseau cristallin. A la fin de la synthèse, la molécule structurante se trouve piégée dans les pores de la zéolithe ; cela nécessite de calciner la zéolithe à plusieurs centaines de degrés pour l'éliminer et ouvrir ainsi les pores.[71]

II.6. Classification des zéolites

Les classifications des zéolites ont été réalisés sur la base de leur morphologie leurs caractéristiques, la structure cristalline, la composition chimique efficaces, le diamètre des pores et la présence naturelle.

Le tableau I.2 présent la classification des zéolites en fonction de leur ouverture des pores. [71].

Tableau II.2 : Classification des zéolithe selon les ouvertures de pores [71]

8-membered ring (small pore)	10-membered ring (medium pore)	12-membered ring (large pore)
Linde A bikitaite brewsterite chabazite TMA-E edingtonite erionite gismondine ZK-5 Levynite merlinoite paulingite natrolite phillipsite Rho	dachiardite epistilbite ferrierite heulandite laumonitite ZSM-5 ZSM-11 EU-1 EU-2 stilbite ZSM-22 ZSM-23 ZSM-25 ZSM-39 ZSM-57	cancrinite Linde X, Y, L, EMT gmelinite mazzite mordenite ZSM-12 omega Beta

II.7. Structures

II.7.1. La structure cristalline de la zéolite

Le bloc de construction primaire du cadre de la zéolite est le tétraèdre dont le centre est occupé par un atome de silicium ou d'aluminium, avec quatre atomes d'oxygène sur les sommets.

AlO₄/SiO₄ tétrahédriques

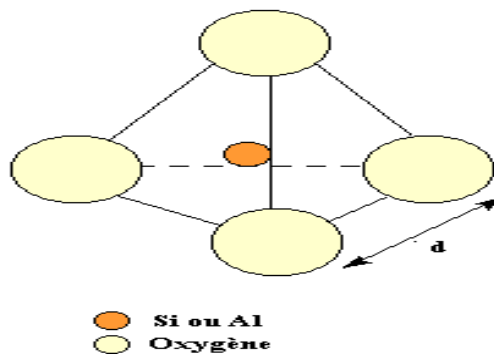


Figure II.3 : Structure des zéolites (AlO₄ et SiO₄ tétrahédriques) [72]

La substitution de Si^{4+} par Al^{3+} définit la charge négative du cadre, qui est compensée par des cations monovalents ou divalents dissous dans l'eau. Le cadre aluminosilicate est la partie la plus stable de l'édifice et la mieux conservé dans la structure, et permet de définir ainsi le type de zéolite. Les molécules d'eau peuvent être présentes dans des cavités de plus grandes dimensions et constituent ainsi des ponts aqueux permettant de lier les ions du cadre aux ions échangeables [41].

Les zéolites naturelles sont des matériaux importants à faible coût pour le traitement de l'eau et des eaux usées. En raison de la nature de l'échange de cations, les zéolites naturelles présentent une performance élevée dans l'adsorption des cations en solution aqueuse, comme l'ammonium et les métaux lourds [41].

Les zéolites, en tant que minéraux du groupe tectosilicate, c'est-à-dire des réseaux tridimensionnels de tétraèdres SiO_4 interconnectés, ont essentiellement trois variations structurelles différentes [60, 63, 80]:

- a. **Structures en chaîne** : Les cristaux apparaissent comme des cristaux prismatiques aciculaires ou aiguilleux [63].
- b. **Aspect en forme de feuilles** : Les cristaux apparaissent comme aplatis, platy ou tubulaires généralement avec de bons clivages et des extrémités comme des coins [63].
- c. **Les structures-cadres** : les cristaux semblent plus égaux dans les dimensions [63].

En possédant les structures ci-dessous (**figure II.4**), les zéolithes naturelles ont une structure en nid d'abeilles tridimensionnelle unique, qui crée un cadre ouvert et à charge négative à travers lequel les liquides et les gaz peuvent être échangés ou adsorbés.

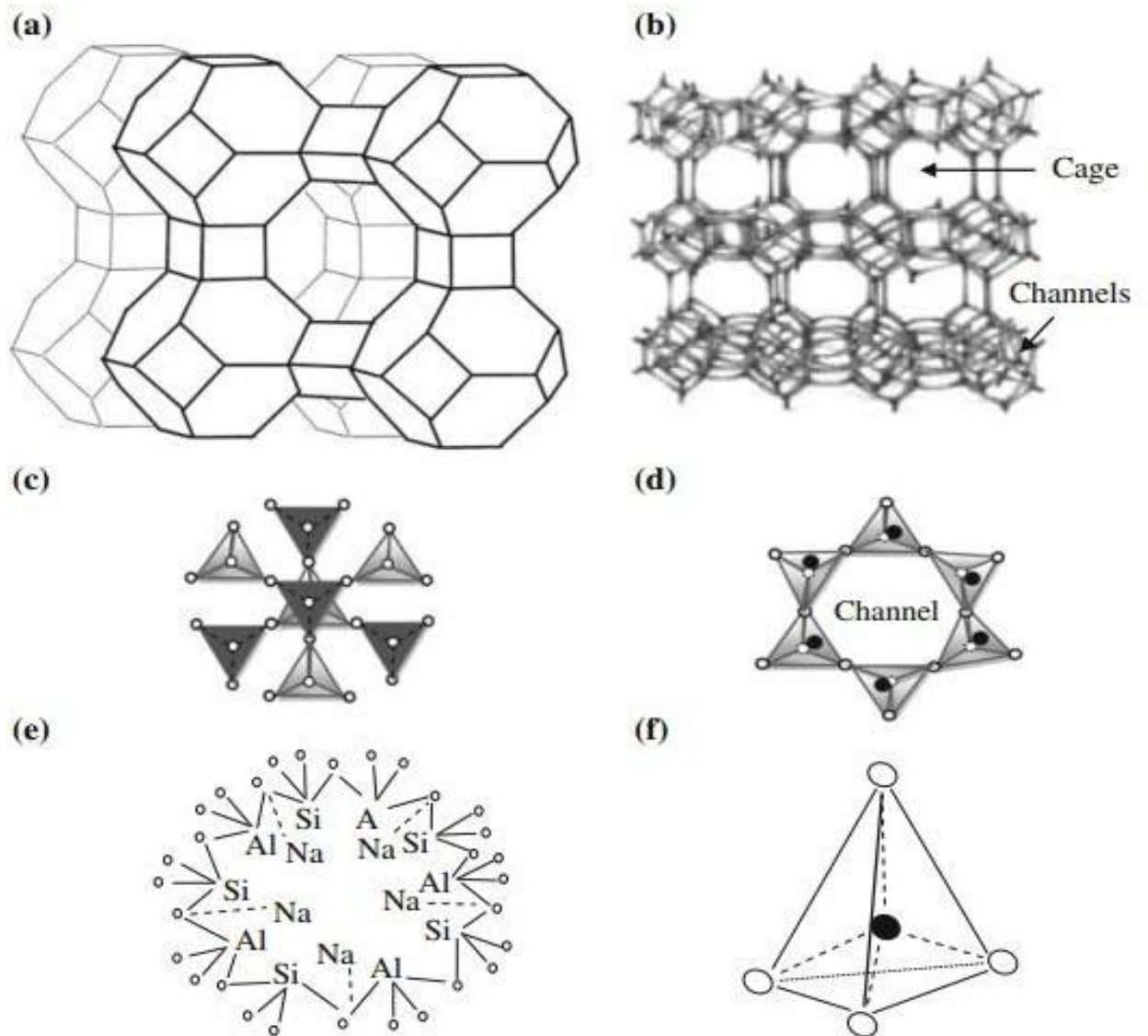


Figure II.4: **a** -La vue schématique de la structure cristalline de la zéolithe 4A ; **b**- typique de la zéolite montrant des cages et canaux tridimensionnels [63] ; **c**- Structure tectosilicate basique de la zéolite où sombre (c.-à-d. Vertex in) et lumière (c.-à-d. Vertex out) pour ajouter un effet tridimensionnel (3-D) et une orientation vers le bas du tétraèdre pour le partage des sommets entre deux anneaux de la zéolite Structure dans sa vue 2-D sur un plan d'image ; **d**- Structure tétraèdre à anneau simple et cadre d'un minéral zéolitique ; **e**- $[\text{SiO}_4]_4$. $[\text{AlO}_4]_5$ dans un anneau de zéolite de sodium ; **f**- Représentation picturale d'une vue en 3-D d'un tétraédrique avec des atomes Si ou Al centralement situés, exposés par des lignes pointillées dessinées pour représenter la partie dans le corps du minéral [63].

II.7.1.1 Structure du cadre

Chacun des tétraèdres de silicium et d'aluminium (**figure II.5**), présent dans une zéolite, est connu sous le nom d'unité de construction primaire (UCP). Les formes géométriques simples (c'est-à-dire les formes annulaires), désignées par R, sont créés par interconnexion entre deux ou plusieurs tétraèdres. Par conséquent, les liens formés sont appelés unités de construction secondaires (UCB). Pour clarifier ce fait, ces unités représentées sur la figure II.5 (a-g) ont été imaginés comme anneaux simples et doubles, respectivement. On peut remarquer à partir de ces chiffres que chaque anneau est composé de quatre, cinq, six ou huit numéros de plusieurs tétraèdres Si et/ou Al interconnectés, représentés par de petits cercles (voir figure II.5-c, d, f), où ces tétraèdres ont été représentés par des formes tétraédriques réelles) [60, 61, 63].

On remarque que chaque unité de construction secondaires (UCB) se compose des lignes représentant des ponts d'oxygène (-O-), tandis que les points d'intersection de ces lignes représentent les positions des atomes de silicium ou d'aluminium. En conséquence, -[Si-O-Al]- sont des liens stables qui peuvent développer une géométrie spécifique des pores de surface dans le cadre de la zéolite. En outre, les cavités régulières de forme et de taille discrètes peuvent être placées entre les liaisons de différents UCB, qui peuvent accueillir différents cations (à savoir Na, K, Ca, Li et Mg) comme échange d'ions ou tamis moléculaire [60, 61].

Par exemple, la forme et la dimension des canaux et/ou des pores de certaines zéolites communes sont représentées sur la figure II.5 –(h, i, j) [65]. Il a été établi que les rapports Si/Al ont un effet considérable sur d'autres propriétés (CEC, dimension du canal, volume vide et gravité spécifique). La figure II.5-h représente la zéolite, anis analogue (ANA) à 8 anneaux qui a des canaux irréguliers en forme de cube, de taille (Å) : 4.2 Å et 1.6 Å [63].

La figure II.5 -i représente la Heulandite (groupe Clinoptilolite : HEU), anneau à 8 chaînons, possédant une rangée [001] caractéristique de cette famille, qui a des cristaux monocliniques et des canaux bidimensionnels de taille (Å) 4,6×3,6, 4,7×2,8 et 7,5×3,1, variable, en raison de la flexibilité considérable du cadre. La figure II.5-j représente la zéolite Faujasite : anneau FAU-12 qui possède des canaux tridimensionnels de taille 7.4 Å [60, 63, 81, 82].

Sur la base de ces variations dans au sein de la structure cadre des zéolites, un « code de structure » a été assigné à chacun d'eux, dans un souci de simplicité pour leur identification.

En fait, 191 types de codes de structure (c.-à-d. Code de type de cadre, FTC, nomenclature) ont été proposés par la Commission de structure de l'Association internationale de zéolite (IZA-SC) Il est remarquable que plusieurs zéolites présentent des similitudes dans leurs structures, qui peuvent être regroupées pour former un groupe iso-structurel de zéolites [63]

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

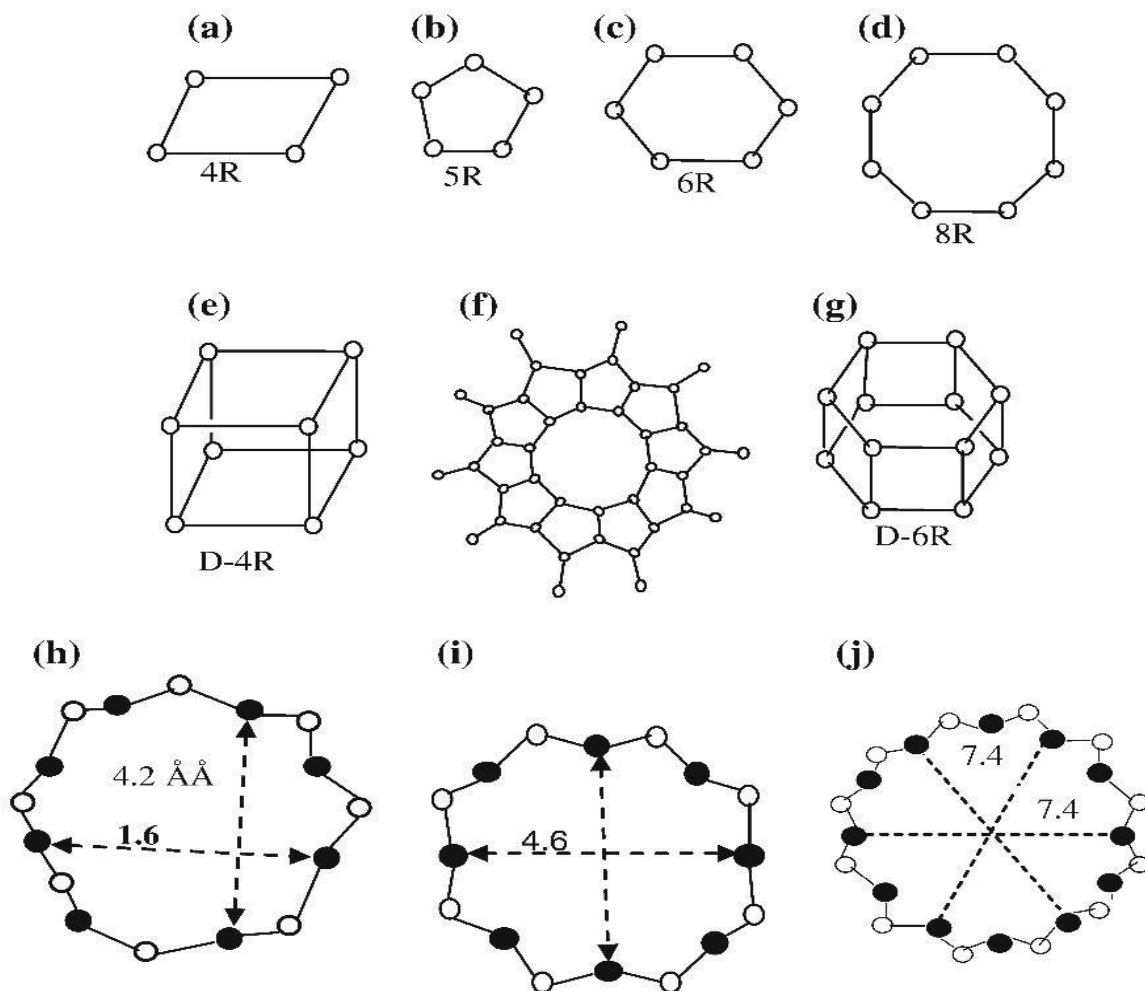


Figure II.5 : Différents types de liaisons de tétraèdres dans les unités de construction secondaires des structures-cadres des groupes zéolites : a, c, d- groupe Analcime ; b- groupes Heulandite et

Mordenite ; e-groupe Phillipsite ; f- groupe Pentasil ; g- Chabazite . Variation des formes et des dimensions des canaux des zéolites communes, h- Analcime-8R ; i- Clinoptilolite-8R ; j- Faujasite-12R [63].

II.7.1.2 Nomenclature

Il n'y a pas eu de développement de méthode de nomenclature systématique pour les zéolites. Ainsi, les premiers matériaux synthétiques découverts par Milton, Breck [Ref] et leurs collaborateurs de l'entreprise Union Carbide sont indexés par des lettres de l'alphabet latin c'est à dire les zéolites A, B, X, Y, L. L'utilisation de lettres grecs a été lancée avec Mobil [Ref] pour les zéolites alpha, beta, et omega. La plupart des zéolites synthétiques, ayant la même topologie structurale que celle des zéolites minérales naturelles, portent le même nom que ces dernières, comme par exemple la mordenite, la chabazite, l'erionite et l'offretite synthétiques. L'atlas des zéolithes (1^{ère} édition en 1978 ; 2^{ème} édition en 1987 ; 3^{ème} édition en 1992 ; et 4^{ème} édition en 1996) établi par l'IZA (International Zeolithe Association) attribue un code de trois lettres pour désigner chaque « type de réseau » ou de « topologie » connus pour ces matériaux. On définit sous le terme de « topologie » la façon avec laquelle sont connectés les atomes des tétraèdres du réseau les uns avec les autres, dans la symétrie la plus élevée possible indépendamment de la composition chimique. En d'autres termes, ce terme définit la taille et la forme des pores, la dimension des canaux dans le système, le volume et l'arrangement des cages et le type de sites cationiques disponibles [60].

Les codes attribués les plus connus sont : FAU pour les matériaux ayant la topologie de la faujasite, les zéolithes X et Y, MOR pour la topologie de la mordenite, MFI pour les topologies de la ZSM-5 et les silicates, LTA pour la zéolithe A, et AFI pour la topologie des aluminophosphate $AlPO_4^{5-}$. L'ajout de nouvelles structures dans l'Atlas des zéolites doit être examiné et accepté par l'IZA [60]. La diversité des topologies de zéolites et de leurs compositions chimiques confère à ces dernières une large variété de propriétés, pour des applications dans l'échange ionique, l'adsorption sélective et la séparation des mélanges gazeux ainsi qu'en catalyse. Toutes ces structures contribuent à faire des zéolites des matériaux très répandus et utilisés dans le monde industriel [60].

II.8 Géologie et types de gisements

II.8.1 Géologie

Les zéolites naturelles sont connues depuis longtemps en tant que minéraux bien cristallisés, présents en remplissage de vacuoles, de géodes et de fissures dans les roches magmatiques et métamorphiques. Mais c'est seulement en 1933 qu'une publication a fait état pour la première fois de l'existence de minéraux zéolitiques, comme produits d'altération de cendres volcaniques vitreuses au sein de roches sédimentaires. Ces minéraux étaient alors reconnus comme l'un des groupes les plus importants de silicates authigènes dans les roches sédimentaires d'origine volcanique, d'où le terme de "zéolites sédimentaires" [82].

De nombreux travaux scientifiques **ont** montré que les minéraux zéolitiques se rencontrent dans divers contextes géologiques, dans des roches de nature et d'âge variables, et qu'ils peuvent se former à partir de différents matériaux initiaux, dans des conditions physico-chimiques également variables. Dans la très grande majorité des cas, les zéolites proviennent de la transformation du verre volcanique, aluminosilicatés et amorphe, thermodynamiquement instable, en présence d'une phase aqueuse (réactions de dissolution-précipitation), à différents stades d'évolution d'un dépôt (syngénèse, diagenèse, épigenèse). De ce fait, les roches pyroclastiques (turfs et brèches, cendreuses et/ou ponceuses, de types écoulements ou retombées aériennes ignimbrites non soudées ...) et épyclastiques (ou volcano-sédimentaires), situées dans des zones volcaniques ou des bassins sédimentaires, constituent les formations géologiques les plus favorables au développement des zéolites par altération du verre volcanique. La nature pyroclastique du matériel précurseur peut être élucidée grâce à la présence de textures reliques typiques (fantômes d'échardes vitreuses et de débris ponceux) et de minéraux accessoires caractéristiques (sphène ou zircon par exemple) [82].

Les zéolites peuvent toutefois également se former à partir de matériaux autres : argiles smectitiques, silice biogénique, feldspaths, néphéline, quartz, mica, glauconie, et minéraux zéolitiques eux-mêmes [85]. Celles qui présentent un intérêt économique sont parmi les espèces les plus couramment rencontrées dans la nature en tant que constituants essentiels de certaines roches. Il s'agit de l'analcime et de la clinoptilolite, qui sont de loin les plus abondantes, et de la chabazite, l'ériónite, la feroerite, la heulandite, la laumontite, la mordenite et la phillipsite [82]. Les principaux paramètres physico-chimiques qui contrôlent la genèse et la stabilité des zéolites, déduits des données de terrain et des études expérimentales, sont la texture et la

composition de la roche hôte, la salinité de la solution interstitielle (qui varie de manière drastique au cours de l'altération), le temps de réaction, la température, la pression, le pH, le rapport d'activité Si/Al, les activités de Ca^{++} , Na^+ , K^+ et la pression partielle d'eau [85]. Certains de ces paramètres étant intimement liés entre eux, il est parfois difficile de préciser leur importance relative [82]. Néanmoins, il apparaît que la pression, la température et le temps sont les trois paramètres physiques qui conditionnent le plus fortement l'altération zéolitique, et que le pH du milieu est un paramètre chimique déterminant dans la mesure où il contrôle la vitesse des réactions [85]. A pH 9,5 par exemple (cas de nombreux lacs désertiques), la formation d'importantes quantités de zéolites ne nécessite que quelques milliers d'années. D'une manière générale, la vitesse de dissolution du verre augmente avec la salinité et l'alcalinité du milieu. Les conditions les plus favorables au développement d'une altération rapide et intense du verre volcanique, et à la genèse des zéolites, sont réunies quand le matériel pyroclastique parental est vitreux et très finement divisé et quand le pH, la teneur en silice des solutions (qui favorise la coordinance tétraédrique de l'aluminium) et l'activité des ions alcalins et alcalino-terreux sont élevés dans le milieu [82]. D'autre part, certains paramètres influent sur l'apparition de telle ou telle espèce zéolitique. L'augmentation de la température, de la force ionique et de la pression partielle du CO_2 favorise la cristallisation des zéolites les moins hydratées telles que la phillipsite ou la mordenite [85]. Dans la nature, on rencontre couramment une ou plusieurs espèces zéolitiques associées à d'autres minéraux authigènes ou d'altération, qui sont le plus souvent les minéraux de la silice, les minéraux argileux de type smectites, les carbonates et l'adulaire (feldspath potassique). Dans les roches sédimentaires contenant du verre volcanique, la séquence des réactions impliquant les zéolites et d'autres phases authigènes peut s'expliquer par la cinétique des réactions irréversibles de dissolution et de croissance. L'altération du verre, qui conduit à une sursaturation de la solution interstitielle, peut produire dans un premier temps des phases métastables (gels aluminosilicatés, smectites, zéolites de type chabazite, clinoptilolite, érionite, mordenite et phillipsite), qui sont transformées ensuite en tectosilicate plus stables (analcime et feldspaths) et phyllo-silicates de type illite et chlorite [33].

II.8.2 Types de gisement

On reconnaît aujourd'hui six principaux types de gisements [75] :

II.8.2.1 Système hydrologique fermé

Il s'agit de systèmes fermés dans lesquels l'eau est confinée, ne pouvant se déplacer librement à l'intérieur et vers l'extérieur de ceux-ci. Typiquement, ce sont des gisements formés dans les lacs salés et alcalins, à partir de dépôts pyroclastiques (retombées aériennes) vitreux et cendreuse, et caractérisés par un degré de pureté élevé. La zonalité des minéraux authigènes y est typiquement horizontale et concentrique et l'épaisseur des niveaux zéolitiques varie de quelques centimètres à quelques mètres. Les espèces zéolitiques qui ont les pores les plus grands, c'est-à-dire la chabazite et l'érieronite, y sont plus communes que dans les autres types de gisements [78].

II.8.2.2 Système hydrologique ouvert

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

II.8.2.3 Métamorphisme d'enfouissement

Les zéolites (clinoptilolite, heulandite, analcime et laumontite notamment) et les minéraux associés (prehnite, pumpellyite et albite principalement) se rencontrent couramment dans d'épaisses séquences volcano-sédimentaires marines affectées par un métamorphisme de faible intensité. La succession verticale des assemblages minéraux traduit un degré d'hydratation décroissant, et une température et une pression de formation croissantes avec la profondeur [78].

II.8.2.4. Hydrothermale

Le **processus hydrothermal** est lié à la **circulation de fluides profonds** transportant des métaux dans la croûte terrestre. L'origine de ces fluides peut être **magmatique ou métamorphique**, ou provenir d'**eaux météoriques ou connées** (que l'on trouve en profondeur

dans la croûte terrestre), Lorsque les fluides sont généralement drainés et piégés dans des fractures de différente taille et géométrie, **les minéraux se déposent par précipitation.**

Les gisements hydrothermaux sont la **principale source mondiale pour la majorité des métaux** (Pb, Zn, Mo, Ag, Cu, Au, U, les pierres précieuses, l'argile, le quartz).

Il existe différents types de gisement hydrothermaux en fonction du contexte géodynamique (limite de plaque, intrusions granitiques, plancher océanique, bassins sédimentaires).

Ces gisements se caractérisent par l'origine et la température des fluides porteurs qui contiennent des teneurs non négligeables en CO₂ et/ou CH₄. [73]

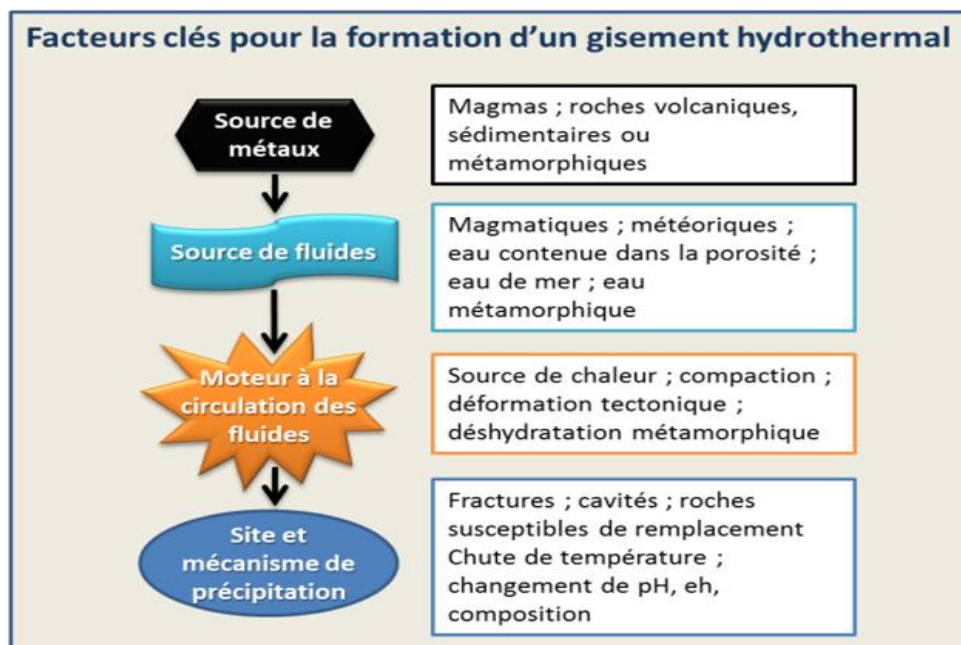


Figure II.6 : facteurs clés pour la formation d'un gisement hydrothermal [73]

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

II.8.2.5 Sédimentaire marin

Les zéolites de type clinoptilolite et phillipsite se forment à basse température en contexte sédimentaire marin, respectivement par altération de téphra (cendre) à chimisme acide (rhyolitique) Et Basique (basaltique). Elles peuvent remplacer jusqu'à 80 % des sédiments

marins initiaux. Ces zéolites n'apparaissent pas en équilibre avec l'eau de mer et représentent probablement des phases transitoires, qui donnent naissance finalement à des feldspaths et à du quartz. La phillipsite est plus courante dans les sédiments d'âge miocène à récent, et la clinoptilolite dans ceux d'âge tertiaire inférieur et crétacé [82].

II.8.2.6 Zones d'altération

Des zéolites telles que l'analclime, la chabazite, la phillipsite et la natrolite peuvent se former, le plus souvent aux dépens de matériaux volcaniques, dans des sols salés et alcalins. Les solutions percolantes, alimentées par les eaux météoriques, y sont de type carbonatées sodiques du fait de l'évapotranspiration (ET) [82]. Les dernières recherches relatives aux conditions de formation des zéolites naturelles ont permis d'en améliorer la connaissance en ce qui concerne [76] [82] :

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

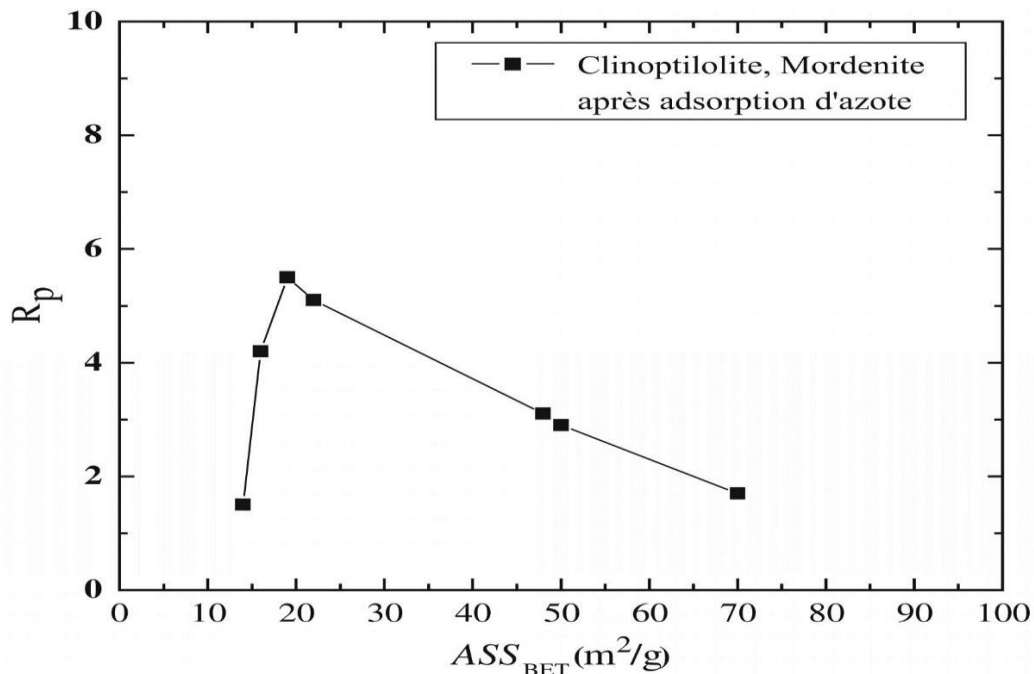
II.9. Propriétés des zéolites

Les zéolites possèdent divers propriétés et caractéristiques parmi elles [60] :

II.9.1 Propriétés physiques

Les propriétés physiques les plus générales des zéolites sont la densité apparente et la gravité spécifique (c'est-à-dire entre 2 et 2,4), ce qui peut être en corrélation avec leur porosité et la capacité d'échange cationique (CEC) [60, 74, 78, 80]. La propriété physique la plus courante des zéolithes est sa surface spécifique [66]. Une autre propriété physique importante des zéolites est le volume vide, qui peut être directement corrélé avec la CEC du produit synthétisé et qui dépend à son tour de la surface spécifique. En outre, la CEC et la superficie des zéolites se révèlent subir des variations significatives avec une augmentation de la molarité et le temps de réaction [66]. Une autre propriété physique importante des zéolites est leur rayon des pores R_p . Ce paramètre aide à étudier les propriétés d'adsorption des zéolites comme adsorbant. R_p peut

être corrélée avec l'aire de surface spécifique (Brunauer, Emmett et Teller) ASS_{BET} (voire **figure II.7**), qui peut être déterminée par une technique d'adsorption d'azote (c'est-à-dire en



utilisant la méthode BET et la relation, $R_p=2V_p/ASS_{BET}$, où V_p est le volume des pores) [79]. On suppose que les pores sont de forme cylindrique pour les zéolites naturelles; pour Clinoptilolite et Mordenite, pour lesquels ASS_{BET} se situe généralement entre 11-16 m^2 et 115-120 m^2/g , respectivement [62].

Figure II.7 : La relation observée entre la surface spécifique et le rayon des pores de la zéolite [63].

Un exemple d'une fiche technique commerciale de la zéolite naturelle, connue sous le nom de Clinoptilolite, qui est utilisée dans les engrais fabriqués par **St. Cloud** (États-Unis), est citée dans le **tableau II.3**, qui représente une large gamme de variations des diverses propriétés physiques des zéolites [60, 63].

Tableau II.3 : Exemple sur les propriétés physiques de la zéolithe-clinoptilolite [63].

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

II.9.2 Propriétés chimiques

Les zéolites sont constitués d'oxydes, d'aluminium, de calcium, de fer, de magnésium, de potassium, de silicium et de sodium dans leur structure, avec des molécules d'eau et/ou des cations dans les pores et les cages [70, 80, 81]. Les chercheurs ont suggéré que, pour qu'un matériau soit zéolé, le rapport de (Si+Al) /O devrait être égal à 0,5 [80, 84, 86]. La capacité d'échange de cations (CEC), les propriétés d'adsorption, le pH et la perte sur l'immersion acide des zéolites, sont certaines des propriétés chimiques qui dépendent de la composition chimique des produits synthétisés.

II.9.3 Propriétés d'adsorption et la capacité d'échange d'ion

Les zéolites génèrent généralement des cations (Na^+ , K^+ et NH_4^+) pendant le processus de synthèse ou par interaction avec le milieu environnant, en raison de leurs caractéristiques d'échange d'ions ou d'adsorption [70, 77, 87, 88]. En fait, les cations sont nécessaires pour équilibrer la charge négative développée sur les surfaces des pores dans les zéolites. Cela peut être attribué au remplacement de l'atome de Si par l'atome d'Al dans certains des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et sa conversion dans le tétraèdre $[\text{AlO}_4]^{5-}$, qui est interconnecté à d'autres tétraèdres de type $[\text{SiO}_4]^{4-}$, par un atome d'oxygène commun représenté dans les structures de la figure II.8- a, b ci-dessous :

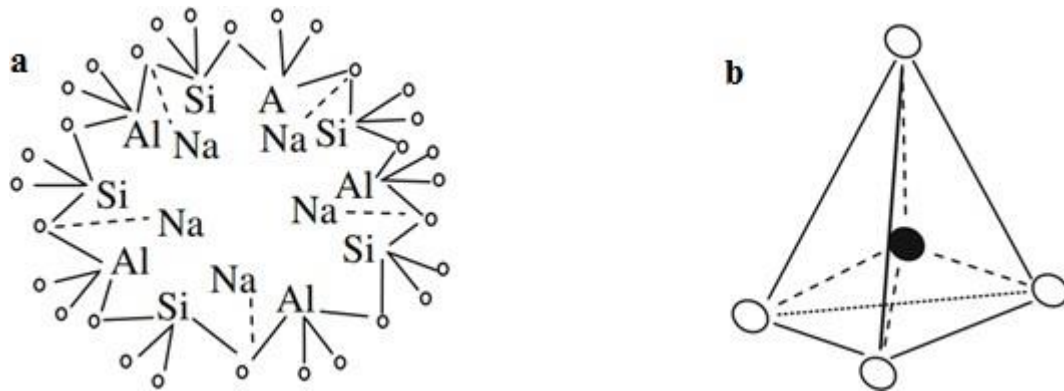


Figure II.8: Interconnexion des tétraèdres entre eux par des atomes d'oxygène [60].

Le procédé d'échange d'ions peut être décrit avec l'exemple d'exposition d'une zéolite de sodium à un échantillon d'eau usée ou à une solution fraîche, contenant d'autres cations métalliques (par exemple NH_4^+). En effet, les ions sodium de la zéolite peuvent être échangés par des ammoniums pourvu qu'ils ne soient pas exclus des pores de la zéolite, en raison de la plus grande taille moléculaire. Sur la base des résultats des chercheurs précédemment cités

[60], un processus d'échange d'ions typique du traitement des eaux usées par application de zéolite, à température ambiante, est simulé ci-dessous en permettant à la solution de chlorure d'ammonium de passer à travers un échantillon de zéolite, comme représenté sur la (Figure II.9). On remarque que Na^+ de la zéolite peut facilement être échangé avec NH_4^+ par un processus d'échange cationique.

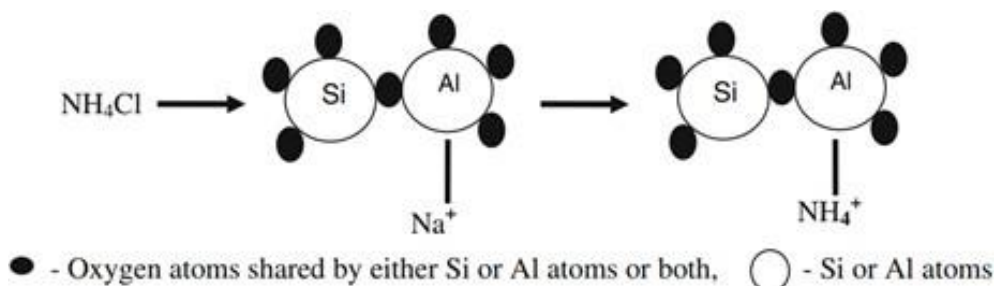


Figure II.9: Procédé typique d'échange d'ions dans un mélange de chlorure d'ammonium et de toutes les zéolites de sodium [63].

Les cations de métaux lourds tels que Rb, Cs, Ag, Cd, Pb, Zn, Ba, Sr, Cu, Hg, Co et Cr possèdent une affinité vis-à-vis des zéolites, bien que leur sélectivité par celles-ci pour l'échange dépend de la taille moléculaire hydratée des cations, de leurs concentrations relatives dans le milieu associé au procédé et du rapport molaire Si/Al du cadre zéolitique [60, 79, 89].

Sur la base de ces propriétés, on a également trouvé que les zéolites adsorbent des gaz et les séparent pour des applications industrielles utiles. Les gaz les plus courants sont : CO, CO₂, SO₂, H₂S, NH₃, HCHO, Ar, O₂, N₂, H₂O, He, H₂, Kr, Xe, CH₂OH, Freon et le Formaldéhyde [79, 93, 94].

II.9.4 Propriétés minéralogiques

L'analyse par diffraction de rayon X (XRD) a été un outil utile pour vérifier la présence de minéraux tels que le mullite, l'hématite, la magnétite et le quartz- α , comme principales phases cristallines dans les cendres volantes et les zéolites correspondantes, en plus de la présence d'une phase cristalline amorphe [91, 98]. En outre, les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des zéolites, ont été trouvées comme un outil utile pour observer la forme et estimer la taille des cristallites des minéraux constitutifs [63, 96]. La DRX des minéraux zéolitiques disponibles naturellement présente des variations dans leurs caractéristiques minéralogiques et donc leurs propriétés entre autres, le type de structure, la taille des dimensions des pores, les dimensions des canaux, la densité de charge de surface et l'électronégativité, qui sont des facteurs déterminants liés aux structures des zéolites et à leurs applications industrielles [95, 96, 97, 98].

II.9.5 Propriétés morphologiques

La taille et la forme des cristaux de minéraux peuvent être déterminées en interprétant les micrographies MEB des zéolites [63]. Les zéolites naturelles qui sont caractérisées par une texture fibreuse, comprennent la Natrolite, la Tetranatrolite, la Paranatrolite, la Mesolite, la Scolecite, la Thomsonite, l'Erionite et la Mordenite. La clinoptilolite a été signalée comme étant des plaques et des lattes idiomorphes (automorphe), d'une longueur de plusieurs micromètres et d'une épaisseur de 1-2 μm , alors que la plupart des cristaux présentent une symétrie monoclinique caractéristique et beaucoup sont en forme de coffre. Certaines zéolites apparaissent comme des agrégats fibreux tandis que d'autres, comme des cristaux robustes et non fibreux [60, 63, 78, 98, 99, 100]. Des pores de surface de petits cristaux tridimensionnels de zéolites A, X et Y peuvent être observés dans les images obtenues par la microscopie

électronique à balayage (MEB) [63] alors que des cristaux unidimensionnels peuvent être observés dans les zéolites telles que la Mordenite [63,101]. On a signalé que la morphologie initiale en forme de boule de zéolite de type Na-P1 se transforme en grains en forme d'étoile ou en d'autres formes de cristaux, après dissolution et cristallisation continues [63, 64].

II.9.6 Caractéristiques thermiques

Les propriétés thermiques à savoir la résistance à la température, la stabilité et la conductivité thermiques, et la capacité calorifique des zéolites ont été étudiées pour évaluer la perte d'eau ou le craquage induit thermiquement à des températures plus élevées [84]. La stabilité thermique des zéolites a été notée pour augmenter avec leur cristallinité. Un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus élevé et la CEC des zéolites peuvent directement renforcer leur résistance à la température. Des zéolites à haute teneur en silice (HSZ) sont thermiquement et chimiquement stables jusqu'à environ 1000 °C, alors que les zéolites de silice pure sont stables dans tous les acides minéraux. Les HSZ ont des rapports Si/Al supérieurs à 50, tandis que le rapport pour la silice faible est inférieur à 2-5 [60, 102]. La capacité thermique et la conductivité de chaleur de la zéolite 4A ($\text{Na}_9\text{Al}_9\text{Si}_6\text{O}_{384}$), identifiée populairement comme Linde A, ou zéolite de Na, a été indiquée pour la gamme de température de 35 à 300 °K, afin de montrer que la stabilité thermodynamique des zéolites dépend de la force des liaisons Si-O et Al-O dans leur cadre structurelle [102]. On a également observé qu'une telle stabilité augmente par un accroissement de la teneur en Al. Une autre conductivité thermique de la zéolite Na-X peut être affectée par la taille de ses particules (800 nm à 2 μm), la plage de température (5-390 °K) et le degré d'assemblage et la distribution des vides [60, 63, 103].

Par ailleurs, la capacité calorifique des zéolites a été rapportée comme un outil utile pour mettre en évidence l'interdépendance de leur stabilité thermodynamique et de leur transition de phase, avec leur structure, sous une température variable [63].

II.9.7 Caractéristiques des zéolites dans les milieux acides

Les zéolites sont constituées de différents atomes d'électronégativité distinctes. Cependant, leur électronégativité intermédiaire (relative à la moyenne géométrique des atomes composant après la redistribution des électrons dans le composé) est établie comme elle a été démontrée par le principe de Sanderson d'égalisation électronique : « **lorsque deux atomes ou plus sont initialement différents dans l'électronégativité se combinent chimiquement, ils s'adaptent à la même générosité électrique dans le composé** » [60, 104].

La force acide des zéolites est liée à la stabilité de leur cadre et à la présence de sites de protons H^+ dans leur structure cristalline et elle peut être directement corrélée avec leur électronégativité intermédiaire. Dans le but d'établir l'effet de la variation de la liaison et de la structure du minéral zéolitique sur sa force acide, un modèle applicable pour les angles de liaison entre les différents éléments a été mis au point dans plusieurs travaux [63, 105].

Cependant, l'angle entre les liaisons Si-O-Al dans la structure des cristaux de zéolite joue un rôle important contre sa corrosion superficielle en milieu acide. Le taux élevé de tétraédrique octaédrique tétraédrique (TOT) a été observé dans les zéolites à haute teneur en silice, alors qu'il a été montré qu'il était faible dans le cas de zéolite à faible teneur en silice. En outre, la liaison O-H pourrait devenir instable en raison des rayonnements infrarouges, à une fréquence de flexion inférieure, dans une structure de zéolite. La probabilité d'instabilité de la liaison $-[Si-O-Al]-$ s'est révélée plus correspondante à une plus grande valeur d'angle, θ (127°) entre la liaison en question [60, 63, 104]. De même, les longueurs de liaison Si-O et Al-O dépendent également de l'angle des liaisons dans le fragment $[Si-O-Al]$. Il a été montré que plus la fréquence requise pour étirer la liaison OH est basse, plus la force acide des zéolites est grande. Pour un exemple, on a signalé que la fréquence de flexion de Mordenite est supérieure à celle des zéolites de Faujasite [63, 104].

II.9.8 Propriétés superficielles

Les propriétés de surface comme l'hydrophobicité, l'hydrophilie et la liaison aux molécules réactives des zéolites à charge négative de surface, peuvent être modifiées par la fonctionnalisation organique de leurs surfaces internes et externes. Ce qui peut améliorer leur affinité pour absorber l'eau et d'autres cations. Les zéolites possédant sur leur surface externe des pores d'une taille réduite peuvent permettre la pénétration de molécules de plus petite tailles et favorisent ainsi leur diffusion au sein des pores internes. Les cations organiques ont été trouvés de taille trop grande pour entrer dans les pores internes et par conséquent ils sont adsorbés dans les pores de surface des zéolites. De plus, le rapport Si/Al est un paramètre important, qui peut influencer cette adsorption par des zéolites [60, 63, 104].

Afin de modifier les caractéristiques de la surface, les zéolites peuvent être traitées avec des agents tensioactifs à longue chaîne, tels que le chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA), le chlorure de stéaryle-diméthyl-benzyl- ammonium (SDMBA) et le dieséaryl-diméthyle-chlorure d'ammonium (DSDMA). En conséquence, ils ont été appliqués pour

remplacer des cations inorganiques comme Na^+ et Ca^{2+} existant sur la surface externe des zéolites [85]. De plus, la modification de surface des zéolites synthétiques : A, X, Y et de la zéolithe naturelle, la Clinoptilolite a été signalée par action de tensioactifs cationiques (à savoir les chlorures HDTMA, SDMBA et DSDMA) à leur surface [63, 60, 79, 106].

Une telle modification entraîne une altération des propriétés de surface davantage si les zéolites sont hydrophiles (c'est-à-dire avec $\text{Si/Al} < 10$) et sont converties ainsi en zéolites hydrophobes (c'est-à-dire avec $\text{Si/Al} > 10$). Ce qui leur permet d'absorber des molécules organiques de diamètres moléculaires (Cations organiques) plus élevés que celui de l'eau [60, 63]. Dans cette optique, il a été montré que les capacités d'adsorption des différentes zéolites modifiées en surface peuvent augmenter avec l'accroissement de leur rapport Si/Al [63]. Cela peut être attribué à l'augmentation correspondante de leur taille de pores et de leurs capacités d'adsorption par ordre croissant [63, 106]. La capacité d'adsorption des zéolites peut devenir un outil pour prouver l'efficacité d'une zéolite par rapport à l'autre du point de vue de leur application, par exemple pour l'élimination des pesticides de l'environnement [60, 63, 106].

II.10 Applications des zéolites

Les zéolithes sont des matériaux aux propriétés de résistance thermique et mécanique intéressantes pour des applications industrielles. Par ailleurs, les zéolithes ont l'avantage d'être peu coûteuses à produire et surtout sans risque « toxique ». Elles sont ainsi utilisées dans de nombreuses applications et sur ces bases, les zéolithes synthétiques peuvent être réparties en trois groupes distincts

Par ailleurs, les zéolithes naturelles représentent 11% du total des zéolithes utilisées mondialement dans divers secteurs industriels. Parmi ces secteurs, on retrouve notamment : l'aquaculture, l'agriculture, l'horticulture, la gestion des déchets radioactifs, ainsi que le traitement des eaux (usées ou non). En général, les zéolithes possèdent trois principales applications, pour lesquelles leurs synthèses sont largement employées et développées. Les zéolithes agissent alors en tant que [107] :

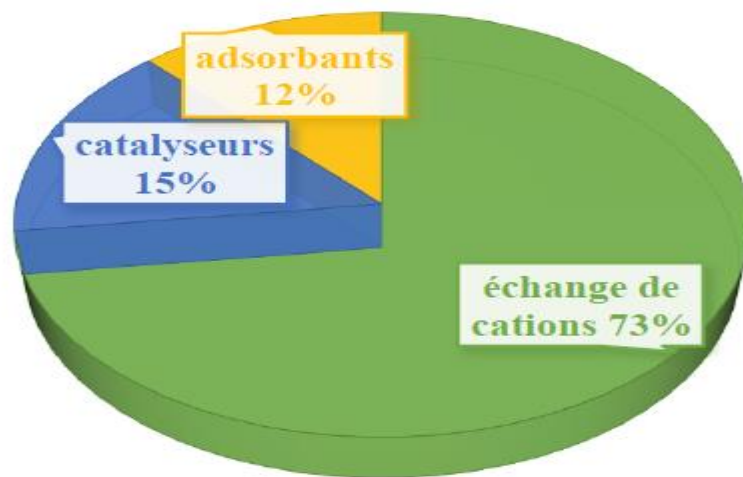


Figure II.10: répartition mondiale des principales utilisations de zéolithes synthétiques en 2013[108]

Le séchage : leur caractère hydrophile est employé dans le séchage des gaz.

La séparation : l'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes.

Le catalyque : Les catalyseurs zéolithiques présentent, en plus d'une activité catalytique importante, une forte sélectivité en raison de l'existence d'une sélectivité d'adsorption

Le détergeant : En 1974, une autre utilisation importante des zeolites va faire son apparition ; il s'agit de leur utilisation dans les détergents et les lessives en remplacement progressif des phosphates, nocifs pour l'environnement.

L'échange ionique : la possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tels que l'adoucissement de l'eau ;

Lorsque le cation est remplacé par un proton, la zéolithe possède un caractère acide mis à profit dans des réactions catalytiques, notamment dans l'industrie pétrolière ;

Enfin, leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification

Dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement pour l'adsorption de COV dans les effluents gazeux ou de métaux lourds ou de polluant organiques dans les effluents aqueux. [71]

Tableau II.4 : applications d'échanges d'ions des zéolites [109]

Applications	Avantages
Retrait de Cs ⁺ et Sr ²⁺	Stable aux radiations ionisantes
Retrait des radioisotopes (LINDE AW-500, mordenite, clinoptilolite)	Faible solubilité, stabilité dimensionnelle, haute sélectivité
Retrait de NH ₄ ⁺ des eaux usées (LINDE F, LINDE W, clinoptilolite)	Sélectivité pour NH ₄ ⁺ par rapport à des cations compétitifs
Adjuvant de détergent (zéolithes A et X)	Retrait Ca ²⁺ et Mg ²⁺ par échange sélectif, aucun problème environnemental
Stockage des déchets radioactifs	Identiques à ceux du retrait de Cs ⁺ et Sr ²⁺
Aquaculture (AW-500)	Sélectivité pour NH ₄ ⁺
Régénération de solutions de dialyses rénales artificielles	Sélectivité pour NH ₄ ⁺
Nourriture azotée non protéinée pour les ruminants	Réduction des teneurs en NH ₄ ⁺ par échange sélectif à des taux non toxiques
Retrait et récupération des métaux	Haute sélectivité pour divers métaux
Fertilisants par échange ionique	Echange des nutriments des plantes comme NH ₄ ⁺ et K ⁺ pour un faible relargage dans les sols

II.11. Quelques travaux réalisés sur la coagulation-floculation sur zéolites :

- Lee mao Rui et al (2012), ont étudié le processus de coagulation-floculation dans le traitement des lixiviats par l'utilisation de micro zéolite.

Cette étude a examiné la combinaison de micro zéolite avec un coagulant et des auxiliaires de coagulation dans le traitement d'un lixiviat stabilisé, et a comparé les résultats en ce qui concerne l'élimination des solide en suspension (SS) la demande chimique en oxygène (DCO), la couleur et nitrogène ammoniacal.

- ✓ Le pH optimal pour les coagulants testés était 7
- ✓ Les doses étaient de 2000 mg/l pour combinaison (PAC) chlorure de poly aluminium, alun, et chlorure ferrique (fecl3)
- ✓ Une dose de 10mg/l de polymères cationique
- ✓ La dose de micro zéolite était de 1000mg/l
- ✓ La zéolite a été tamisée en 6 différentes tailles de particules

Parmi les expériences, la combinaison de la micro zéolite avec le PAC et le polymère cationique a montré la plus grande efficacité d'élimination de SS (99.71%), l'efficacité d'élimination de la couleur (96%), l'élimination de la demande chimique en oxygène (76%), et nitrogène ammoniacal (68%), et avec un temps de décantation de 30 minutes.

Les résultats concernant le pourcentage d'élimination des SS avec des particules de micro zéolite de 75 μ m à 90 μ m et de 181 μ m à 212 μ m respectivement avec une dose de 10 mg/L de polymère cationique. Ces derniers sont présentés dans les figures 11,12, 13 et 14 : [112]

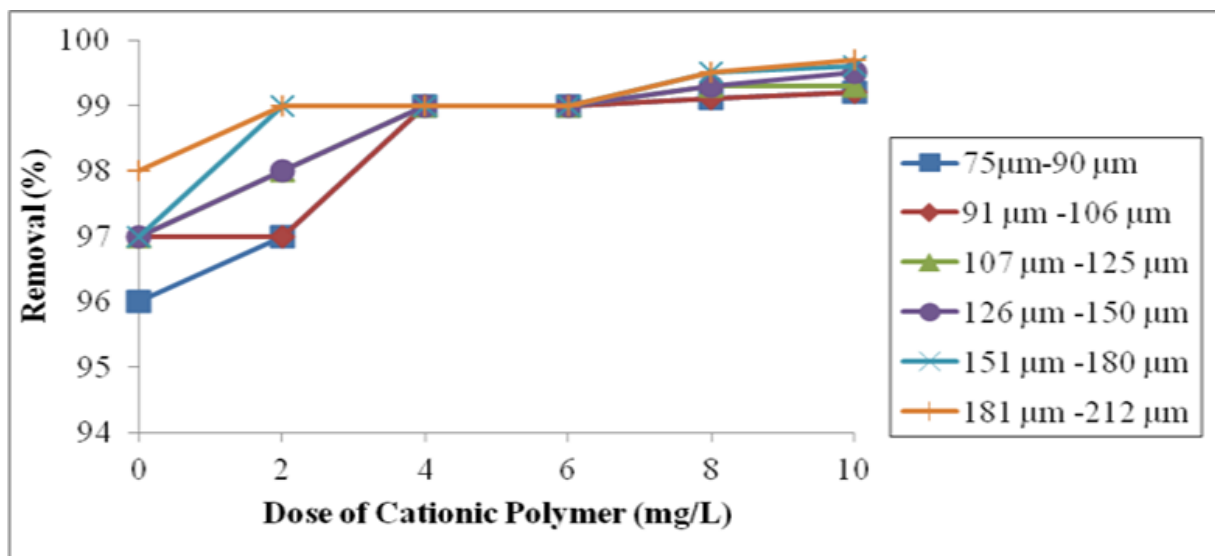


Figure II.11: Pourcentage d'élimination des MES pour 1000 mg/L de micro zéolite et pH 7, en utilisant 2000 mg/L de PAC, une vitesse de mélange rapide de 150 tr/min pendant 3 minutes, une vitesse de mélange lente de 30 tr/min pendant 20 minutes et un temps de décantation 30 minutes. [112]

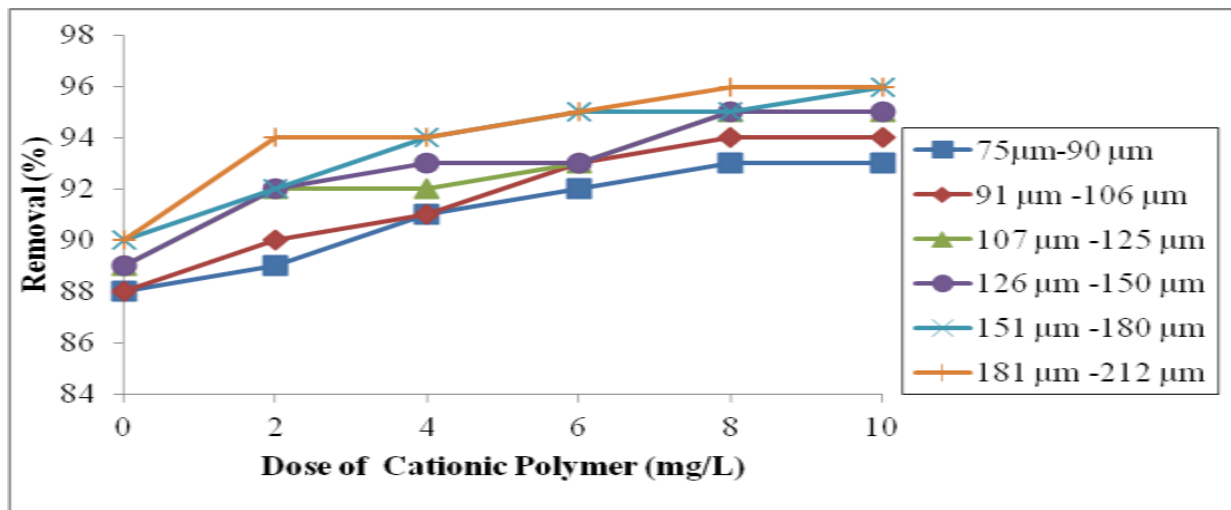


Figure II.12 : Pourcentage d'élimination de la couleur pour 1000 mg/L de micro zéolite et pH 7, en utilisant 2000 mg/L de PAC, vitesse de mélange rapide 150 tr/min pendant 3 minutes, vitesse de mélange lent 30 tr/min pendant 20 minutes et le temps de décantation de 30 minutes [112]

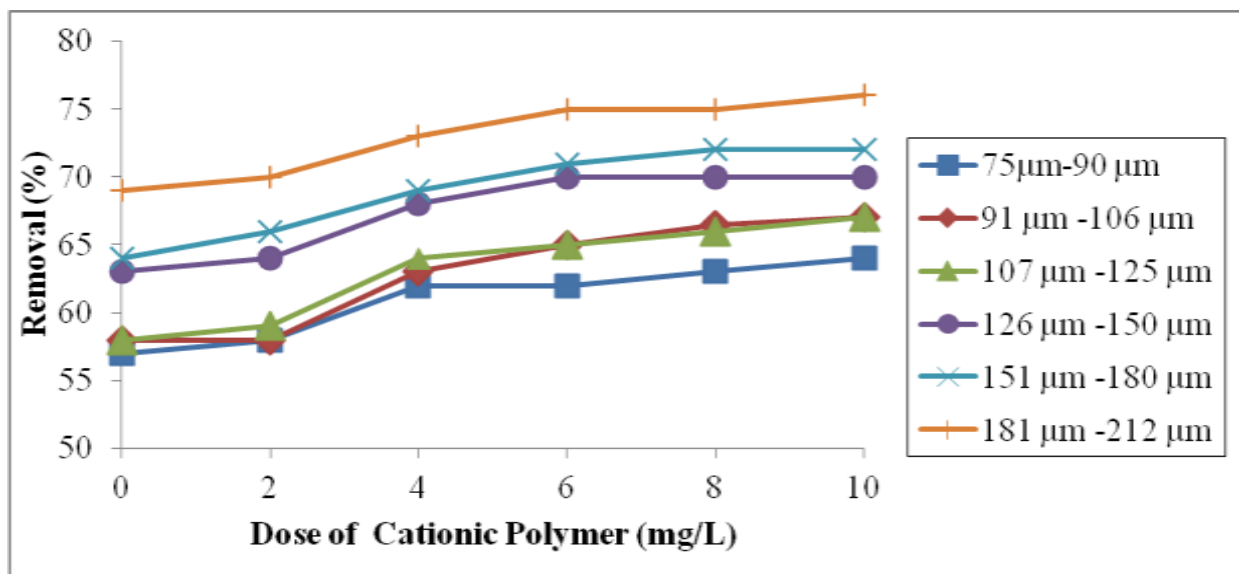


Figure II.13: Pourcentage d'élimination de la DCO pour 1000 mg/L de micro zéolite et pH 7, en utilisant 2000 mg/L de PAC, vitesse de mélange rapide 150 tr/min pendant 3 minutes, vitesse de mélange lent 30 tr/min pendant 20 minutes et le temps de décantation de 30 minutes [112]

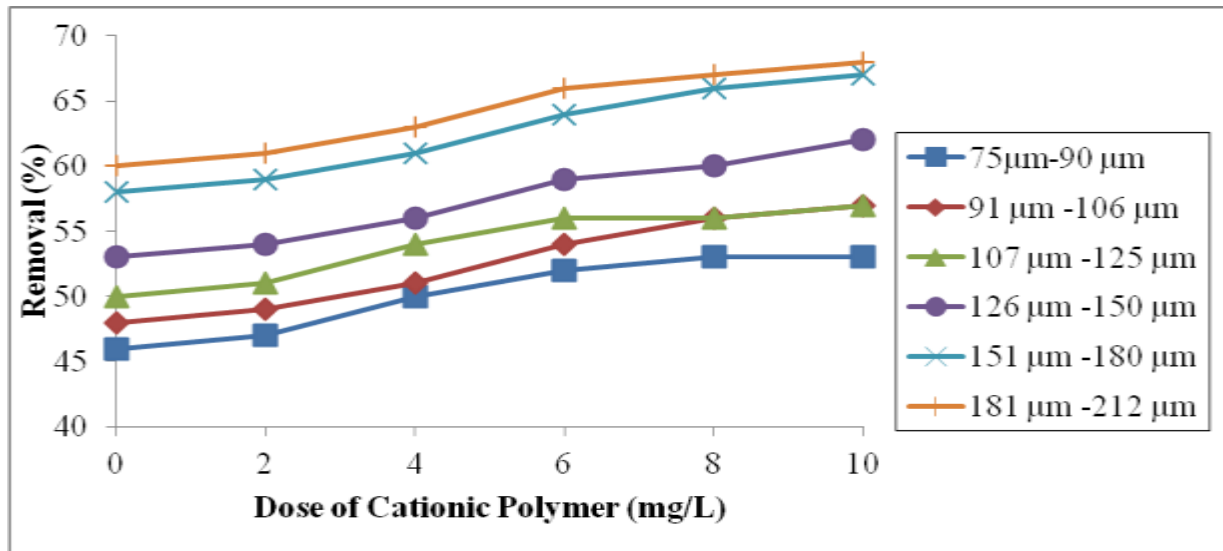


Figure II.14 : Pourcentage d'élimination de NH₃-N (nitrogène ammoniacal) pour 1000 mg/L de micro zéolite et pH 7, en utilisant 2000 mg/L de PAC, vitesse de mélange rapide 150 tr/min pendant 3 minutes, vitesse de mélange lent 30 tr/min pendant 20 minutes et le temps de décantation de 30 minute [112]

Les zéolithes sont identifiées par leur propriété la plus critique et la plus précieuse, connue sous le nom de capacité d'échange de cations (CEC), qui détermine sa pertinence pour diverses applications industrielles.

En dehors de cette propriété, diverses caractéristiques d'attribution comme le diamètre des pores et le volume des pores ou des canaux, la gravité spécifique et les compositions chimiques et minéralogiques des particules, les formes et la taille qui caractérisent la morphologie des zéolithes doivent être évaluées de manière précise, pour fixer leur compatibilité avec une application spécifique. Les pores de la zéolithe ajoutent à leurs valeurs, comme tamis moléculaire, pour la séparation des types particuliers de fluides et de gaz. De plus, les formes et les tailles des particules, la minéralogie et la morphologie des zéolithes peuvent varier beaucoup en fonction des complexités impliquées dans la chimie de leur structure. Notre travail a montré l'importance de la zéolithe dans le domaine du traitement des eaux, son but est de développer le processus de traitement des eaux usées, afin d'apprécier toutes ses caractéristiques en termes de qualité et d'efficacité dans le procédé de coagulation-floculation.

Cette expérience de traitement a été mise au point pour déterminer l'efficacité d'élimination des paramètres de l'eau polluée pour étudier la variation de ces derniers, plus particulièrement en fonction des différents diamètres de pores de la zéolithe appliquée.

Références

Bibliographiques

[1] Khemaissia, S., Benturki, A., Bendjeriou, F., Benyounes, H., & Berrached, A. Traitement des effluents uranifères par procédé d'adsorption sur le matériau zéolithe KLTL.

[2] (www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/).

[3] A.MIZI. Traitement des eaux de rejets d'une raffinerie des corps gras, région de BEJAIA et valorisation des déchets oléicoles. Thèse de doctorat. Université de BADJI MOKHTAR, ANNABA 2006.

[4] F. GALAF et S. GHANNAM. Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site Web sur la pollution du milieu marin. Mémoire d'ingénieur d'état. Université HASSAN II. RABAT. ROYAUME du MAROC. 2003.

[5] Livre Traité l'environnement. Technique de l'ingénieur. Volume G1210.

[6] Brigitte DONNIER. La pollution chimique en méditerrané. Laboratoire. C. E.

R.B.O.M Nice. France

[7] Jean RODIER et all. L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer 8ème édition. DUNOD. PARIS. 1996

[8] Buzier R. Tusseau-Vuillemin M.H & Mouchel J.M (2006). Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater. Science of the total environment, 358: 277-285.

[9] Vincent M. (2003). Aquaculture environnement, institut français de l'environnement, 216-220.

[10] khellou meida. 2012.flux de lazote et du phosphore minéraux a l'embouche d'oued seybose. Mémoire de magister, université badji mokhtar annaba,233p.

[11] El alaoui-taoussi.2013.limpact du chrome VI sur le traitement des eaux usée dans la station d'épuration de marrakech ,mémoire de licence en science et tekhniques université cadi ayyad marrakech

[12] "GUIDE DE LA RECEPTION ET DE LA VALORISATION DES SOUS-PRODUITS DE L'ASSAINISSEMENT" Document de travail – version 9 –JUILLET 2007

[13] Alain BOTTA. Laurence BELLON. Pollution de l'eau et santé humaine. Laboratoire de biogénotoxicologie et mutagenèse environnementale. Université Euro-méditerranée TEHYS. Avril 2001

[14] FAO. (2003)., L'irrigation avec des eaux usées traitées : Manuel d'utilisation. FAO Irrigation and Drainage paper, 65p.

[15] CHELLE François et DELLALE Moustafa. Festival des sciences de la ville. Séminaire. France.2005.

[16] Livre de Traitement physicochimique de la pollution soluble. Technique de l'ingénieur. Volume G1270.

[17] Fondation de l'Eau Potable Sûre. Traitement des eaux usées. safewater.org.

[18] BRAME V., (1986). Les procédés physico-chimiques d'épuration des eaux usées urbaine. Série de documents techniques A.F.E.E. (France)

[19] Vaillant J.R. (1974)., Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires : eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles. Ed. Eyrolles. Paris, 413p.

[20] Adamczyk Z. Particle adsorption and deposition: role of electrostatic interactions. Advances in Colloid and Interface Science, (2003) 100-102, 267-347.

[21] Faby J.A. & Brissaud F.) (1997). L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation. Office International de l'Eau, 76.

[22] Jean Paul. BEADRY- Traitement des eaux. Les éditions le griffon d'argile. Québec.

Canada .1984

[23] Christian Desjardins. Simulation et étude en laboratoire de la floculation lestée. Mémoire de maîtrise des sciences appliquées. École polytechnique de Montreal 1999.

[24] J.K. EUAHN et al. Colloids Surface. (1992).

[25] R.C. KLIMPEL et R. HOGG. Colloids Surface, (1991).

[26] FAO. (1992), Wastewater treatment and use in agriculture. Bulletin FAO d'irrigation et de drainage n° 47. Rome.

[27] BACHOC A., CHEBBO G. Caractérisation des solides en suspension dans les rejets pluviaux urbains. Journée des Sciences et Techniques de l'Environnement, Paris, 1992.

[28] R.MEHDI ,M.mehna ,2016,évaluation du pouvoir de captage de la zeolithes (cas eau pollue),mémoire master2en genie chimique ,université A.mira bejaia.

[29] Claude CARDOT. GENIE DE L'ENVIRONNEMENT, livre : Les traitements de l'eau Procédés, physico-chimiques et biologiques, p43.

[30] Fondation de l'Eau Potable Sûre. Traitement des eaux usées. safewater.org.

[31] Asano T. (1998). Wastewater reclamation and reuse. Water quality management library, 1475p.

[32] Cauchi, Hyvrard, Nakache, Schwartzbrod, Zagury, Baron, Carre, Courtois, Denis, Dernas, Larbaigt, Derangere, Martigne, Seguret. (1996)., Dossier : la réutilisation des eaux usées après épuration. Techniques, Sciences et Méthodes, 2 : 81-118.

[33] DEGREMONT Mémento technique de l'eau Trane 1 & 2, Collection Degrémont, ISBN 2-9503984-0-5, 1989, 1459p.

[34] D.ZEROUALI. Traitement des eaux résiduaires. Centre inter- entreprises de formation industrielle. Séminaire. 2000.

[35] JEAN LUC LAURENT. L'assainissement des agglomérations techniques d'épuration actuelles et évolutions. Les agences de l'eau et le ministère de l'environnement. France. Avril 1994.

[36] SENDEROVE.E. (1988)-Physical-chemical aspects of zeolite formation in nature. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D. Kallô and H.S. Sherry eds., Akadémiai Kiadó, Budapest, pp. 111-147.

[37] Jaroz J., (1985). Le traitement des boues des stations d'épuration, centre de formation et de documentation sur l'environnement industriel, Paris 06- France.

[38] Villalobos, M., Trotz, M. A., & Leckie, J. O. (2001). Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr (VI), Pb (II), and U (VI) on goethite. Environmental science & technology, 35(19), 3849-3856.

[39] Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G., & Schulin, R. (2005). Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. Environmental Science & Technology, 39(12), 4606-4613.

[40] Netzer, A., & Hughes, D. E. (1984). Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. Water Research, 18(8), 927-933.

[41] Ramos, R. L., Jacome, L. B., Barron, J. M., Rubio, L. F., & Coronado, R. G. (2002). Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon. Journal of Hazardous materials, 90(1), 27-38.

[42] Yantasee, W., Rutledge, R. D., Chouyyok, W., Sukwarotwat, V., Orr, G., Warner, C. L., ... & Addleman, R. S. (2010). Functionalized nonporous silica for the removal of heavy metals from biological systems: adsorption and application. ACS applied materials & interfaces, 2(10), 2749-2758.

[43] Saoiabi, S. (2011). Matériaux fonctionnels à base de phosphate de calcium à applications environnementales

- [44] Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11-24.
- [45] Krishna, B. S., Murty, D. S. R., & Prakash, B. J. (2001). Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science*, 20(1), 65-71.
- [46] DJEFFAL leyma. Elimination par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba. Mémoire de magister de l'université Badji-Mokhtar, Annaba. P 13-25-35-36,2008.
- [47] M.Hesse, H.Meier ,B.Zeeh. « Méthodes spectroscopies pour la chimie organique », Edition Masson, 1997.
- [48] Ghoufi, A.; Maurin, G., Hybrid Monte Carlo Simulations Combined with a Phase Mixture Model to Predict the Structural Transitions of a Porous Metal-Organic Framework Material upon Adsorption of Guest Molecules. *J. Phys. Chem. C FIELD Full Journal Title: Journal of Physical Chemistry C* 114, (14), 6496-6502.
- [49] Majlan, E. H.; Daud, W. R. W.; Iyuke, S. E.; Mohamad, A. B.; Kadhum, A. A. H.; Mohammad, A. W.; Takriff, M. S.; Bahaman, N., Hydrogen purification using compact pressure swing adsorption system for fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy FIELD Full Journal Title: International Journal of Hydrogen Energy* 2009, 34, (6), 2771-2777.
- [50] Plant, D. F.; Maurin, G.; Deroche, I.; Llewellyn, P. L., Investigation of CO₂ adsorption in Faujasite systems: Grand Canonical Monte Carlo and molecular dynamics simulations based on a new derived Na⁺-CO₂ force field. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007, 99, (1-2), 70-78.
- [51] Wells, B. A.; Chaffee, A. L., Modeling gas separation in metal-organic frameworks. *Adsorption FIELD Full Journal Title: Adsorption* 17, (1), 255-264.
- [52] Huang, Y.-f.; Ma, Z.-f.; Liu, X.-q.; Yao, H.-q., Monte Carlo simulation of CO₂ adsorption in FAU zeolites. *Tianranqi Huagong FIELD Full Journal Title: Tianranqi Huagong* 35, (5), 34-38.

- [53] Wang, H.; Qi, Y.; Liu, Y., Molecule simulation of CO₂/CH₄ adsorption and separation in activated carbons. *Yingyong Huagong FIELD Full Journal Title: Yingyong Huagong* 39, (9), 1366-1369.
- [54] Zhou, J.-p.; Xian, X.-f.; Li, X.-h.; Jiang, D.-y.; Jiang, Y.-d., Molecular simulations of the competitive adsorption of carbon dioxide/methane in slit-shape pores. *Meitan Xuebao FIELD Full Journal Title: Meitan Xuebao* 35, (9), 1512-1517.
- [56] Breck et Donald W. (1974). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*. John Wiley & Sons, New-York.
- [57] YAHIAOUI, N. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. *Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou*, 2012.
- [58] GENERAL SOURCES OF INFORMATION, U.S. Geological Survey Publication; *Zeolites in sedimentary rocks*. Ch. in *United States Mineral Resources, Professional Paper* 820, 1973.
- [59] BENSADDEK, SM. Conception d'électrode modifiée à base de zéolithe/nickel Application en hydrogénation électrocatalytique. *Mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudiaf-Oran*, 2010.
- [60] Jha, Bhagwanjee, and Devendra Narain Singh. *Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions*. Vol. 78. Springer, 2016.
- [61] Scott, M.A., Kathleen, A.C., Dutta, P.K.: *Handbook of zeolite science and technology*. CRC Press, New York (2003). ISBN 0-8247-4020-3
- [62] Mineralogy Database. <http://www.webmineral.com>. Accessed 04 Sept 2015
- [63] Jha, B., Singh, D.N.: A review on synthesis, characterization and industrial application of fly ash zeolites. *J. Mater. Edu.* 33(1–2), 65–132 (2011)

[64] Wang, J.: Thermodynamic dehydration and hydration in Natrolite and Analcyme. A thesis presented to the graduate school of the University of Florida in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science, University of Florida (2006)

[65] Kumar, P., Mal, N., Oumi, Y., Yamanaa, K., Sanoc, T.: Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. *J. Mater. Chem.* 11, 3285–3290 (2001)

[66] Inada, M., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J.: Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition. *Fuel* 84, 299–304 (2005)

[67] Molina, A., Poole, C.: A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Miner. Eng.* 17, 167–173 (2004)

[68] Berkgaut, V., Singer, A.: High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. *App. Clay. Sci.* 10, 369–378 (1996)

[69] Kumar, P., Mal, N., Oumi, Y., Yamanaa, K., Sanoc, T.: Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. *J. Mater. Chem.* 11, 3285–3290 (2001)

[70] Scott, J., Guang, D., Naeramitmarnsuk, K., Thabuot, M., Amal, R.: Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 63–69 (2001)

[71] Bouzit nawal, 2016, élaboration de la zéolithe cancrinite à partir d'un gel amorphe : application à l'adsorption du cadmium, mémoire de magister en génies mécanique, université de houari Boumediene.

[72] E.G. Derouane, P. Dejafve, Z. Gabelica, J.-C. Vedrine, *Faraday*

[73] https://www.pairform.fr/doc/17/138/500/web/co/grain2_2_1

- [74] Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska, Z.J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M., Ryczkowski, J.: Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 87, 243–254 (2006)
- [75] Chung, S.H., Kim, S.S., Nam, Y.M., Kim, S.M., Lee, B.J.: Synthesis and application of fly ash derived zeolites for pyrolysis of polyolefins. *J. Indus. Eng. Chem.* 9(2), 181–187 (2003)
- [76] Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez, A.E., Garcí'a-Sa´nchez, A., Cam, J., Ayora, C., Simon, M.: Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62, 171–180 (2006)
- [77] Wang, H., Pinnavaia, J.: MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores. *Angewandte. Chemie. Inter. (Ed)* 45, 7603–7606 (2006)
- [78] Jakubinek, M.B., Zhan, B.Z., White, M.A.: Temperature dependent thermal conductivity of powdered zeolite NaX. *Micropor. Mesopor. Mater.* 103, 108 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.040>
- [79] Park, M., Choi, C.L., Lim, W.T., Kim, M.C., Choi, J., Heo, N.H.: Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials I; Zeolite formation in alkaline molten-salt system. *Micropor Mesopor Mater* 37, 81–89 (2000)
- [80] Querol, X., Moreno, N., Uman, J.C., Juan, R., Hernandez, S., Fernandez, P.C., Ayora, C., Janssen, M., Garcia, J.M.J., Linares, S.A., Cazorla, A.D.: Application of zeolitic material synthesized from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 292–298 (2002)
- [81] Majchrzak, K.I., Nowak, W.: Application of model-free kinetics to the study of dehydration of fly ash-based zeolites. *Thermochim. Acta* 413, 23–29 (2004)
- [82] Kolay, P.K., Singh, D.N.: Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from a ash lagoon. *Cem. Conc. Res.* 31(4), 539–542 (2001)

- [83] Nugteren, H.W., Moreno, N., Sebastia, E., Querol, X.: Determination of the available Si and Al from coal fly ashes under alkaline conditions with the aim of synthesizing zeolites products.
- [84] Tanaka, H., Fujii, A.: Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process. *Adv. Powder Technol.* 20, 473–479 (2009)
- [85] Zeolites. <http://www.encyclopedia.com>. Accessed 20 June 2012.
- [86] Jakubinek, M.B., Zhan, B.Z., White, M.A.: Temperature dependent thermal conductivity of powdered zeolite NaX. *Micropor. Mesopor. Mater.* 103, 108 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.040>
- [87] Kolay, P.K., Singh, D.N.: Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from a ash lagoon. *Cem. Conc. Res.* 31(4), 539–542 (2001)
- [88] Hollman, G.G., Steenbruggen, G., Janssen, J.M.: A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. *Fuel* 78, 1225–1230 (1999)
- [89] Sulaiman, S.K.: Preparation of synthetic zeolites from coal fly ash. *Solid. State. Sci. Technol.* 16(1), 107–113 (2008)
- [90] Davis, M.E., Lobo, R.F.: Zeolite and molecular sieve synthesis. *J. Mater. Chem.* 4, 756–768 (1992)
- [91] Beving, D.E., O'Neill, C.R., Yan, Y.: Hydrophilic and anti-microbial low silica zeolite LTL and high silica zeolite MFI hybrid coatings on aluminium alloys. *Micropor. Mesopor. Mater.* 108, 77–85 (2008)
- [92] Lee, S.H., Sakai, Daimon, M., Wang, W.K.: Characterization of fly ash directly collected from electrostatic precipitator. *Cem. Conc. Res.* 29, 1791–1797 (1999)

- [93] Wang, D.J., Tang, Y., Dong, A.G., Zhang, Y.H., Wang, Y.J.: Hollow cancrinite zeolite spheres in situ transformed from fly ash cenosphere. *Chin. Chem. Lett.* 14(12), 1299–1302 (2003)
- [94] Sand, L.B.: Zeolite synthesis and crystallization. *Pure Appl. Chem.* 52, 2105–2113 (1980)
- [95] Ma, W., Brown, P.W., Komarneni, S.: Characterization and cation exchange properties of zeolites synthesized from fly ashes. *J. Mater. Res.* 13(1), 3–7 (1998)
- [96] Inada, M., Tsujimoto, H., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J.: Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal Process. *Fuel* 84, 1482–1486 (2005)
- [97] Rios, C.A.R., Williams, C.D., Roberts, C.L.: A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. *Fuel* 88, 1403–1416 (2009)
- [98] Fazio, A.D., Brotzu, P., Ghiara, M.R., Fercia, M.L., Lonis, R., Sau, A.: Hydrothermal treatment at low temperature of Sardinian clinoptilolite bearing ignimbrites for increasing cation exchange capacity. *Periodico Di Mineralogia.* 77, 79–91 (2008)
- [99] Mortier, W.J.: Zeolite electronegativity related to physicochemical properties. *J. Catalysis.* 55, 138–145 (1978)
- [100] Fukui, K., Nishimoto, T., Takiguchi, M., Yoshida, H.: Effects of NaOH concentration on zeolite synthesis from fly ash with a hydrothermal treatment method. *KONA* 24, 183–191 (2006)
- [101] Derkowski, A., Franus, W., Waniak-Nowicka, H., Czimerova, A.: Textural properties vs. CEC and EGME retention of Na-X zeolite prepared from fly ash at room temperature. *Inter. J. Miner. Process.* 82, 57–68 (2006)
- [102] Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Alastuey, A., Fernandez, P.C., Janssen, J.M.: Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash. *J. Environ. Eng.* 127(11), 994–1002(2001)

- [103] Ojha, K., Pradhan, N.C., Samanta, A.N.: Zeolite from fly ash synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci.* 27(6), 555–564 (2004)
- [104] Jovanovic, V., Dondur, V., Damjonovic, L., Zakrzewska, J., Tomasevic, C.M.: Improved materials for environmental application: surfactant-modified zeolites. *Mater. Sci. Forum* 518, 223–228 (2006)
- [105] Fukui, K., Nishimoto, T., Takiguchi, M., Yoshida, H.: Effects of NaOH concentration on zeolite synthesis from fly ash with a hydrothermal treatment method. *KONA* 24, 183–191 (2006)
- [106] Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Alastuey, A., Fernandez, P.C., Janssen, J.M.: Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash. *J. Environ. Eng.* 127(11), 994–1002 (2001)
- [107] T.L.M.Maesen ,B.marais , « introduction to zéolite science and practice »2eme édition ,Eds H.van Bekkum, E.M.Flanigen, P,A.jacobs,j.c, jansen, Amsterdam :Elsevier,(2001)
- [108] « chemical économie handbook » 2013
- [109] S.M. auerbach, K.A.crrado,P ,K.dutta « handbook of zéolites science and technologie »Ed,M .Dekker , new york , Basel (2003).
- [110] Mishra, T., Tiwari, S.K.: Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash. *J. Hazard. Mater.* B137, 299–303 (2006)
- [111] Jha, Bhagwanjee, and Devendra Narain Singh. *Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions*. Vol. 78. Springer, 2016.
- [112] Lee Mao Rui, Zawawi Daud, Abd Aziz Abdul Latif / *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)* ISSN: 2248-9622 www.ijera.com Vol. 2, Issue 5, September- October 2012, pp.218-226

Résumé :

Les zéolites naturelles sont des minéraux aluminosilicates hydratés d'une structure poreuse ayant des propriétés physico-chimiques précieuses, telles que l'échange de cations, le tamisage moléculaire, l'adsorption. Elle a été utilisée dans de nombreuses applications environnementales, comme le traitement des eaux par coagulation-floculation dans le but d'éliminer l'ammonium (NH_4^+) et les métaux lourds.

Les zéolithes sont identifiées par leur propriété la plus critique et la plus précieuse, connue sous le nom de capacité d'échange de cations (CEC), qui détermine sa pertinence pour diverses applications industrielles.

Mots clés : zéolite – eaux usées- coagulation-floculation- métaux lourds.

Abstract :

Natural zeolites are hydrated aluminosilicate minerals with a porous structure having valuable physicochemical properties, such as cation exchange, molecular sieving, adsorption.

It has been used in many environmental applications, such as coagulation-flocculation water treatment to remove ammonium (NH_4^+) and heavy metals. Zeolites are identified by their most critical and valuable property, known as cation exchange capacity (CEC), which determines its suitability for various industrial applications.

Key words: zeolite - wastewater- coagulation-flocculation- heavy metals