

N° d'ordre : 3176

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Sciences des Matériaux

Structure de Recherche : Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie - Matériaux

Présentée et soutenue le 09/02/2019 par :

Abderrazak HAMADI

**Valorisation des cendres des schistes bitumineux de Timahdit et des cendres volantes :
synthèse des zéolites et élimination des métaux lourds**

JURY

Ali BOUKHARI	PES Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Président
Khadija NABIH	PES Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Directeur de Thèse
Ahmed AL IDRISSE AL YAHAOUI	PES Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Rapporteur
Abdelkbir BELLAOUCHOU	PES Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Examineur
Hassan OUDDA	PES Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences de Kénitra	Rapporteur
Fouzia CHERKAoui EL MOURSLI	PES Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Examineur

Année Universitaire : 2018-2019

Dédicace

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots
qu'il faut...*

*Tous les mots ne sauraient exprimer la
gratitude, l'amour, Le respect, la
reconnaissance...*

*Aussi, c'est tout simplement que Je dédie cette
Thèse à mes parents Rima et Cheikh, à mes
sœurs Saïda et Laila ainsi qu'à mon frère
Hicham*

Avant Propos

Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués au sein du laboratoire de chimie appliquée des matériaux (LCAM) à la faculté des sciences de Rabat sous la direction de Madame la professeure Khadija NABIH.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Madame Khadija NABIH, je la remercie de m'avoir guidé, encouragé et conseillé et plus encore pour m'avoir fait confiance malgré mon état de santé altéré.

Je souhaite remercier Monsieur Ali BOUKHARI, professeur (PES) à la faculté des sciences de Rabat, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la position de président du jury.

Je veux adresser toute ma reconnaissance à Monsieur Ahmed AL IDRISSE AL YAHAOUI, Professeur (PES) à la faculté des sciences de Rabat, pour avoir relu et corrigé ce travail. Ces précieux conseils m'ont aidé à comprendre et interpréter les phénomènes observés lors des tests d'adsorption. Et malgré son emploi du temps chargé, il a accepté de juger cette thèse et d'en être le rapporteur, je le remercie vivement.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Abdelkbir BELLAOUCHOU, Professeur (PES) à la faculté des sciences de Rabat, pour son rôle d'examineur.

Madame Fouzia CHERKAOUI EL MOURSLI, Professeur (PES) à la faculté des sciences de Rabat, m'a fait l'honneur de participer au jury de soutenance, je l'en remercie énormément.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Hassan OUDDA, Professeur (PH) à la faculté des sciences de Kénitra, d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être le rapporteur.

Résumé

Ce travail expérimental concernant la synthèse des zéolites est d'une grande importance, vu que la valorisation des sous-produits se fait dans des conditions réelles qui aideront bien à évaluer et comprendre le comportement des cendres des schistes bitumineux et des cendres volantes. Des séries d'expériences nous ont permis de faire la corrélation entre la phase zéolitique et la composition chimique des matériaux de départ, l'influence de l'interaction entre différents facteurs (température, temps de cristallisation, quantité de NaOH) et le processus de genèse des zéolites (nucléation et croissance cristalline). Nous avons synthétisé des zéolites à partir des cendres volantes et des cendres des schistes bitumineux modifiées par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux. Les résultats ont indiqué que le protocole expérimental et la quantité de NaOH ont un grand effet sur le type et le degré de cristallinité des produits formés. Les principales zéolites obtenues à partir des cendres volantes sont la sodalite et la zéolite la Na-P1, alors qu'à partir des cendres des schistes bitumineux modifiées nous avons obtenu l'analcime et la zéolite Na-P2. Enfin, des séries de tests d'adsorption ont été réalisées pour étudier l'élimination du plomb, du zinc et du chrome par deux produits synthétisés. Les résultats nous ont permis de connaître les conditions optimales d'adsorption pour les trois métaux lourds.

.....

Mots clés : Cendres volantes, cendres des schistes bitumineux, synthèse des zéolites, élimination des métaux lourds.

.....

Abstract

This experimental work on the synthesis of zeolites is particularly important since the valorization of the by-products is carried out under real conditions. This will help to evaluate and understand the behavior of fly ash and oil shale ash. The series of experiments allowed us to correlate the zeolite-type phase with the chemical composition of the starting materials, the influence of the interaction between various factors and the process of zeolite genesis (nucleation and crystal growth). The aim of our work is the synthesis of zeolites from fly ash and ash from oil shale ash modified by alkaline fusion followed by refluxing has been introduced in order to dissolve the large part of aluminosilicate present in the starting materials and also to obtain pure zeolite-type phases. The results indicated that the experimental protocol and the amount of NaOH had a great effect on the type and the degree of crystallinity of the products formed. The main zeolites obtained from the fly ash are sodalite and the zeolite Na-P1, whereas from the modified oil shale ash we obtained analcime and Na-P2 zeolite. Finally, series of experiments were carried out to study the elimination of lead, zinc and chromium by two synthesized products. The results allowed us to know the optimal conditions of adsorption for the three heavy metals.

.....
Mots clés: Fly ash, oil shale ash, zeolite synthesis, heavy metals removal.
.....

Sommaire

Introduction générale	2
-----------------------------	---

Chapitre I

Généralités

1.1. Les zéolites	6
1.1.1. Historique	6
1.1.2. Structure et propriétés des zéolites	7
1.1.3. Applications environnementales	11
1.1.4. Synthèse des zéolites	11
1.1.4.1. Introduction	11
1.1.4.2. Mécanisme de formation des zéolites	12
1.1.4.3. Synthèse des zéolites à partir des cendres volantes	13
1.1.4.4. Synthèse des zéolites à partir des cendres des schistes bitumineux	14
1.2. Les métaux lourds	15
1.2.1. Introduction	15
1.2.2. Définition	15
1.2.3. Le Plomb	16
1.2.3.1. Propriétés	16
1.2.3.2. Toxicité	16
1.2.3.3. Plomb et environnement	17
1.2.3.4. Spéciation du Plomb en phase aqueuse	17
1.2.4. Le Zinc	18
1.2.4.1. Propriétés	19
1.2.4.2. Toxicité	19
1.2.4.3. Zinc et environnement	19
1.2.4.4. Spéciation du Zinc en phase aqueuse	20
1.2.5. Le Chrome	20

1.2.5.1. Propriétés	21
1.2.5.2. Toxicité	21
1.2.5.3. Chrome et environnement	21
1.2.5.4. Spéciation du Chrome en phase aqueuse	22
1.3. Techniques de dépollution	23
1.4. L'adsorption	23
1.4.1. Introduction	23
1.4.2. Mécanisme d'adsorption	23
1.4.3. Isotherme d'adsorption	24
1.4.3.1. Isotherme de Langmuir	25
1.4.3.2. Isotherme de Freundlich	26

Chapitre 2

Matériels et méthodes

2.1. Matière première	28
2.2. Synthèse des zéolites	28
2.2.1. Synthèse des zéolites par chauffage à reflux	28
2.2.2. Synthèse des zéolites par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux	30
2.3. Adsorption des métaux lourds	31
2.3.1. Suivi du pH des systèmes adsorbant/ adsorbat au cours du temps	31
2.3.2. Etude de l'élimination des métaux lourds en fonction de l'acidité du milieu aqueux	31
2.3.3. Cinétique d'adsorption	32
2.3.4. Effet des teneurs d'adsorbant et d'adsorbat	32
2.3.5. Isotherme d'adsorption	32
2.4. Techniques de caractérisation	33
2.4.1. Analyse par diffraction des rayons X	33
2.4.2. Analyse semi-quantitative	34
2.4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge	35
2.4.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	35
2.4.4. Analyse par fluorescence	36
2.4.5. Analyse par spectroscopie d'absorption atomique	36

Chapitre 3

Caractérisation des matières premières

Introduction	38
3.1. Les cendres volantes (FA)	38
3.1.1. Introduction	38
3.1.2. Composition chimique des cendres volantes	38
3.1.3. Composition minéralogique des cendres volantes	39
3.1.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	41
3.1.5. Morphologie des cendres volantes	42
3.2. Les cendres des schistes bitumineux (OSA)	43
Introduction	43
3.2.1. Aspect géologique et minier	43
3.2.2. Analyse chimique et minéralogique	44
3.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	46
3.2.4. Morphologie des cendres des schistes bitumineux	48
3.3. Les cendres des schistes bitumineux modifiées (MOSA)	50
3.3.1. Analyse chimique et minéralogique	50
3.3.2. Analyse par infrarouge	51
3.3.3. Morphologie des cendres des schistes bitumineux modifiées	52
3.4. Conclusion	53

Chapitre 4

Synthèse des zéolites à partir des cendres volantes et des cendres des schistes bitumineux modifiées

Introduction	56
4.1. Synthèse des zéolites à partir des cendres volantes	56

4.1.1. Synthèse par chauffage à reflux	56
4.1.1.1. Analyse par diffraction des rayons X	57
4.1.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	58
4.1.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	60
4.1.2. Synthèse par fusion alcaline suivi d'un chauffage à reflux	62
4.1.2.1. Analyse par diffraction des rayons X	62
4.1.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	64
4.1.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	65
4.2. Synthèse des zéolites à partir des cendres des schistes bitumineux modifiées	66
4.2.1. Synthèse par chauffage à reflux	66
4.2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X	67
4.2.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	68
4.2.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	70
4.2.2. Synthèse par fusion alcaline suivi d'un chauffage à reflux	71
4.5.1. Analyse par diffraction des rayons X	71
4.5.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	73
4.5.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	74
Conclusion	75

Chapitre 5

Utilisation des matériaux synthétisés dans les tests d'adsorption des métaux lourds

Introduction	77
5.1. Variation du pH des systèmes adsorbant / adsorbat au cours du temps de contact	77
5.2. Etude de l'élimination des métaux lourds en fonction de l'acidité du milieu aqueux ...	79
5. 3. Cinétique d'adsorption	81
5.4. Effet de la masse de l'adsorbant	83
5.5. Effet de la concentration initiale des métaux lourds	85
5.5. Isothermes d'adsorption	86
5.6.1. Modèle de Langmuir	86

5.6.2. Modèle de Freundlich	88
5.7. Conclusion	91
Conclusion générale	94
Références bibliographiques	98

Liste des figures

Figure 1.1 : Charpente constituée de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ et $[\text{AlO}_4]$ liés par les sommets	7
Figure 1.2 : Représentation des sites acides de Bronsted dans les zéolites	8
Figure 1.3 : Représentation schématique de la structure des zéolites	9
Figure 1.4 : Représentation des SBU des zéolites, chaque segment symbolise une liaison T—O—T (T= Si, Al), l'atome d'oxygène étant au milieu du segment.....	10
Figure 1.5 : Charpentes aluminosilicatées de la Sodalite, la zéolite A et de la faujasite Y.	10
Figure 1.6 : Illustration du mécanisme de formation des zéolites par réaction hydrothermale des cendres volantes	13
Figure 1.7 : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH	18
Figure 1.8 : Distribution des espèces aqueuses du zinc en fonction du pH	20
Figure 1.9 : Distribution des espèces aqueuses du chrome en fonction du pH	22
Figure 1.10 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	24
Figure 1.11: différents types d'isothermes.....	25
Figure 2.1 : Schéma de la synthèse des zéolites par chauffage à reflux	29
Figure 2.2 : Schéma de la synthèse des zéolites par fusion alcaline suivie chauffage à reflux.	30
Figure 3.1 : Spectre DRX des cendres volantes calcinées à 900°	40
Figure 3.2: Spectre Infrarouge cendres volantes calcinées à 900°	41
Figure 3.3: (a) Aspect général des cendres volantes de Jorf Al asfar, (b) Spectre EDS de la sphère (centre)	43
Figure 3.4: Spectre DRX des cendres des schistes bitumineux calcinées à 900°	45
Figure 3.5 : Spectre Infrarouge des cendres des schistes bitumineux à 900°	47
Figure 3.6 : Images MEB des cendres des schistes bitumineux 1 : Wollastonite, 2 : Gehlénite, 3 : Augite, 4 : Anhydrite, 5 : Quartz	48

Figure 3.7 : Spectres EDS des Images MEB des cendres des schistes bitumineux 1 : Wollastonite, 2 : Gehlénite, 3 : Augite, 4 : Anhydrite, 5 : Quartz	49
Figure 3.8 : Spectre DRX des cendres des schistes bitumineux modifiées	50
Figure 3.9 : Spectre Infrarouge des cendres des schistes bitumineux modifiées (MOSA)	51
Figure 3.10 : Images MEB des cendres des schistes bitumineux modifiées 1 : Silice, 2 : Augite.....	53
Figure 3.11 : Spectres EDS des Images MEB des cendres des schistes bitumineux modifiées 1 : Silice, 2 : Augite.	53
Figure 4.1 : Spectres de diffraction des rayons X après réaction de zéolitisation des cendres volantes par chauffage à reflux pour différentes concentrations de NaOH	58
Figure 4.2 : Spectres infrarouges des cendres volantes après réaction de zéolitisation par chauffage à reflux pour différentes concentrations de NaOH.....	60
Figure 4.3: Images MEB des produits synthétisés à partir des cendres volantes et une solution de NaOH de différentes concentrations	61
Figure 4.4 : Spectres de diffraction des rayons X après réaction de zéolitisation par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux es cendres volantes pour différentes masses de NaOH	65
Figure 4.5 : Spectres infrarouges des cendres volantes après réaction de zéolitisation par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux pour différentes masses de NaOH	65
Figure 4.6: Images MEB des produits synthétisés à partir des FA par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux des cendres volantes suivie d'un chauffage à reflux	66
Figure 4.7 : Spectres de diffraction des rayons X après réaction de zéolitisation des cendres des schistes bitumineux modifiées par chauffage à reflux pour différentes concentrations de NaOH.....	67
Figure 4.8 : Spectres infrarouges après réaction de zéolitisation des cendres des schistes bitumineux modifiées par chauffage à reflux pour différentes concentrations de NaOH	69

Figure 4.9: Images MEB et analyse EDS des produits synthétisés par chauffage à reflux à partir des cendres des schistes bitumineux modifiées et une solution de NaOH d'une concentration de 4N et de 8N	70
Figure 4.10: Spectres de diffraction des rayons X après réaction de zéolitisation par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux des cendres des schistes bitumineux modifiées pour différentes masses de NaOH ANA : Analcime, P2 : Na-P2	71
Figure 4.11 : Spectres infrarouges après réaction de zéolitisation des MOSA par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux pour différentes masses de NaOH ...	74
Figure 4.12: Images MEB des produits synthétisés à partir des MOSA par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux	75
Figure 5.1. Evolution du pH d'une solution du plomb, du zinc et du chrome en présence des produits ZM ₁₀ et ZV ₁₀	78
Figure 5.2 : Variation de pourcentage d'adsorption du plomb, du zinc et du chrome en fonction du pH de la solution initiale en présence de ZV ₁₀ et de ZM ₁₀	80
Figure 5.3 : Variation de pourcentage d'adsorption du plomb, du zinc et du chrome en fonction du temps de la solution initiale en présence de ZV ₁₀ et de ZM ₁₀	82
Figure 5.4 : Variation de pourcentage d'adsorption du plomb, du zinc et du chrome en fonction la masse de ZM ₁₀ et de ZV ₁₀	84
Figure 5.5 : Capacité d'adsorption du plomb, du zinc et du chrome en fonction de leur concentration initiale.....	85
Figure 5.6 : Présentation linéaire de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption du plomb, du zinc et du chrome sur ZM ₁₀ et de ZV ₁₀	88
Figure 5.7 : Présentation linéaire de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption du plomb, du zinc et du chrome sur ZM ₁₀ et de ZV ₁₀	90

Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Composition chimique des cendres volantes (FA), cendres des schistes bitumineux (OSA) et des cendres des schistes bitumineux modifiées (MOSA).	39
Tableau 3.2 : Composition minéralogique des cendres volantes calcinées à 900°	41
Tableau 3.3: Attribution des bandes de vibration observées à la figure 3.2	42
Tableau 3.4: Propriétés physico-chimiques des schistes bitumineux de Timahdit	44
Tableau 3.5: Composition minéralogique des cendres des schistes bitumineux calcinées à 900°	46
Tableau 3.6 : Attribution des bandes de vibration observées à la figure 3.5	47
Tableau 3.7 : Composition minéralogique des cendres des schistes bitumineux modifiées ...	50
Tableau 3.8 : Attribution des bandes de vibration observées à la figure 3.9	52
Tableau 4.1 : Les conditions expérimentales de la synthèse des zéolites à partir des cendres volantes par chauffage à reflux et le rendement des zéolites formées	56
Tableau 4.2 : Les conditions expérimentales de la synthèse des zéolites à partir des cendres volantes par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux et le rendement des zéolites formées	64
Tableau 4.3 : Les conditions expérimentales de la synthèse des zéolites par chauffage à reflux à partir des MOSA et le rendement des zéolites formées	66
Tableau 4.4 : Les conditions expérimentales de la synthèse des zéolites par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux à partir des MOSA et le rendement des zéolites formées	71
Tableau 5.1 : rendement d'élimination maximal à l'équilibre du plomb, du zinc et du chrome	83
Tableau 5.2 : Capacité d'adsorption maximale pour le plomb, le zinc et le chrome	86
Tableau 5.3: Valeurs des paramètres de Langmuir pour l'adsorption du su plomb, du zinc et du chrome sur ZM ₁₀ et de ZV ₁₀	87

Tableau 5.4: Valeurs des paramètres de Freundlich pour l'adsorption du plomb, du zinc et du chrome sur ZM_{10} et de ZV_{10}	91
---	----

Abréviations

- F A Fly ash
- ONHYM office national des hydrocarbures et minerais
- OSA Oil shale ash
- MOSA Modified oil shale ash
- SBU Secondary Building Unit
- mg/Kg.PC milligramme par kilogramme du poids corporel
- u.m.a Unité de masse atomique
- MEB Microscopie électronique à balayage
- ESD Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
- DRX Diffraction des rayons X
- RIR Rapport d'intensité de référence
- ppm Partie par million = mg /L
- rpm Tour par minute
- pH Potentiel d'Hydrogène
- V Volume de la solution en l
- M Masse de l'adsorbant en g
- C₀ Concentration initiale en g/L
- Q_e La quantité de métal adsorbé par gramme d'adsorbant Q_e (en mg/g) à l'équilibre
- Q₀ La quantité de métal adsorbé par gramme d'adsorbant Q₀ (en mg/g) au temps t=0
- Q_m La capacité maximum d'adsorption, elle est exprimée en mg/g
- B La constante d'équilibre de langmuir, elle est exprimée en L/mg
- R² coefficient de corrélation
- K_f une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant
- n_f représente l'intensité d'adsorption
- PZC point de charge zéro

Liste des publications

- **A. Hamadi** and K. Nabih, “Synthesis of Zeolites Materials Using Fly Ash and Oil Shale Ash and Their Applications in Removing Heavy Metals from Aqueous Solutions, Journal of Chemistry, Vol.2018, 12 pages, 2018.
- **A. hamadi** and K. NABIH, Alkali Activation of Oil Shale Ash Based Ceramics, E-Journal of Chemistry, Vol. 9, No: 3, pp : 1373-1388, 2012.
- N. Hamsi, K. Nabih, R. Barbach and **A. Hamadi**, Characterization of Timahdit oil shale for the use of their ash as a raw material for the preparation of a clinker, Journal of materials and environmental science, Vol. 7, No: 2, pp. 547-553, 2016.
- K Nabih, A Quaboul and **A. Hamadi**, **Recycling** Jorf Lasfar fly ash as an additive to cement, MATEC Web of conferences 2, 01010, 2012.

Introduction générale

Le monde produit annuellement des milliards de tonnes de déchets industriels, agricoles et urbains sous forme solide, liquide et gazeux [1]. L'élimination de ces déchets ou leur emploi dans la dépollution de l'eau s'avère d'intérêt primordial.

Alors que de plus en plus d'experts considèrent que la production du pétrole et du gaz atteindra son maximum avant le milieu du siècle, le recours aux schistes bitumineux et au charbon est inévitable malgré les risques environnementaux qu'ils engendrent [2]. Les déchets produits par l'activité minière des schistes bitumineux et du charbon sont susceptibles de contaminer les cours d'eau ou s'infiltrer dans les sols et contribuer ainsi à la pollution de l'environnement [3].

En conséquent, en raison de la pénurie des sites de décharges et les réglementations environnementales qui sont de plus en plus rigoureuses, il est primordial de valoriser les déchets par recyclage efficace en produits de plus grande valeur, permettant ainsi de réduire l'impact environnemental [4]. La synthèse des zéolites à partir des cendres produites par la combustion des schistes bitumineux [5] ou du charbon représente une voie prometteuse de valorisation de ces matériaux.

Plusieurs études sont dédiées à la synthèse des zéolites à partir de diverses sources d'aluminosilicate telles les argiles kaoliniques, les scories volcaniques, les laitiers des hauts fourneaux, les pouzzolanes, les cendres volantes et les cendres des schistes bitumineux [6,7, 8, 9]. Au cours de cette synthèse, la plupart des travaux effectués ont utilisé la réaction par voie hydrothermale [10, 11, 12]. Il s'avère alors primordial d'explorer d'autres voies de synthèse tel le chauffage à reflux. Le choix de ce procédé est dicté par sa simplicité et son faible coût [13]. Une étape de fusion qui précède le chauffage à reflux, est introduite dans le but d'améliorer le rendement de la procédure de zéolitisation [14].

En effet Les zéolites sont d'une grande importance industrielle, et sont largement utilisées dans la catalyse, l'échange ionique et l'adsorption. Leur emploi est de plus en plus important dans de nombreuses applications environnementales tel le traitement des eaux, en vue de l'élimination de l'ammoniac, les métaux lourds, les éléments radioactifs et les substances organiques [15].

La préparation des zéolites est généralement onéreuse ce qui limite ainsi leur utilisation. Cet obstacle peut être surmonté par l'usage de matériaux à faible coût telles les cendres volantes et les cendres des schistes bitumineux. La synthèse des zéolites à partir de ces matériaux est

ainsi entreprise. Ce travail expérimental concerne ce qui contribue à la valorisation de certains sous-produits issus des centrales thermales ainsi que des cendres des schistes bitumineux. Une corrélation est établie entre la phase zéolitique et la composition chimique des matériaux de départ ainsi que l'influence de l'interaction entre différents facteurs et le processus de genèse des zéolites (nucléation et croissance cristalline) [15].

Étudier l'élimination du plomb, du zinc et du chrome par adsorption sur les produits synthétisés, est entreprise dans ce travail. Ceci constitue une méthode simple de traitement des eaux usées. L'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques tels que le pH, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la teneur initiale en métal sont ainsi examinés. Cette étude vise à élaborer des matériaux peu onéreux et d'une grande capacité d'adsorption vis à vis des métaux lourds.

Le présent travail est la synthèse des zéolites à partir des cendres des schistes bitumineux et des cendres volantes par chauffage à reflux. Les zéolites ainsi obtenues sont destinées à des applications environnementales dont l'élimination des métaux lourds. La synthèse des zéolites est un procédé non systématique, qui dépend de plusieurs paramètres expérimentaux qui peuvent régir la cristallisation des matériaux recherchés.

L'activation alcaline des cendres des schistes bitumineux et des cendres volantes est réalisée par chauffage à reflux en milieu alcalin. La deuxième méthode de synthèse est une fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux. Cette synthèse est examinée en fonction de la masse des cendres et la masse de NaOH. Les produits ainsi obtenus sont employés dans l'élimination du plomb, du zinc et du chrome à partir de milieu aqueux.

Ce travail est structuré en V chapitres. L'introduction présente un bref aperçu sur les majeurs points de l'étude proposée : il s'agit notamment de l'impact des rejets sur l'environnement, les technologies de traitement de l'eau et l'utilisation des zéolites pour le traitement des eaux usées par absorption du plomb, du zinc et du chrome. Le chapitre I présente une synthèse des différents travaux publiés en matière des sciences des zéolites, l'utilisation des cendres volantes et des cendres des schistes bitumineux pour la synthèse des zéolites et l'utilisation des zéolites pour l'élimination des métaux lourds. Le chapitre II présente les matériaux et les méthodes utilisées dans ce travail, son but est de fournir des informations sur les matières premières utilisées pour la synthèse des zéolites et les différents protocoles de synthèse ainsi que le protocole expérimental pour le test d'adsorption des métaux lourds. Nous

décrivons aussi les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail y compris la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformé de fourier (IR-TF), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie d'émission atomique (ICP). Le chapitre III est consacré à la caractérisation des cendres volantes (FA) et les cendres des schistes bitumineux (OSA) ainsi que les cendres des schistes bitumineux modifiées (MOSA). Le quatrième chapitre est réservé à la synthèse des zéolites respectivement à partir des cendres volantes et des cendres des schistes bitumineux modifiées. Le cinquième et dernier chapitre présente les résultats de l'étude de la rétention du plomb, du zinc et du chrome par des produits synthétisés.

Chapitre 1

Généralités

1.1. Les zéolites

1.1.1. Historique :

Le minéralogiste Suédois AF Cronstedt a introduit le terme Zéolite en 1756, en allusion au comportement de certains minéraux qui perdirent de l'eau lorsqu'ils étaient chauffés. Il les appela « pierres qui bouillent » (du grec : Zeo-lithos). Depuis lors, les zéolites ont été reconnues comme un groupe distinct des minéraux, considérées comme les plus abondants des minéraux sur terre. La première tentative de synthétiser des zéolites artificielles était par St. Claire-Deville en 1862 en simulant les conditions dans lesquelles les zéolites étaient censées être formées [16]. Cependant, ce n'est qu'en 1948 que Barrer a rapporté la première synthèse définitive d'une zéolite analogue à la zéolite naturelle la Mordenite. À la fin des années 1940 et au début des années 1950 Milton et al. de l'union carbide corporation ont effectué une synthèse hydrothermale des zéolites à basse température et à basse pression, en utilisant des gels aluminosilicates alcalins. Ils ont préparé une série de zéolites y compris les zéolites A, X et Y. Ainsi qu'en 1954 la société a commercialisé pour la première fois les zéolites A, X et Y en tant qu'une nouvelle classe de matériaux industriels pour la séparation et la purification [17]. En 1956, la zéolite Linde type A est la première zéolite synthétisée destinée pour la commercialisation [18]. Au début des 1960 Barrer et Dinny ont été les premiers à effectuer la synthèse des zéolites en utilisant des cations alkyl-ammonium au lieu des cations alcalins [19]. En 1962 Mobil oil a introduit la zéolite synthétique X autant que catalyseur pour le craquage des molécules lourdes en molécules plus légères. De 1967 à 1969 Mobil oil synthétisait des zéolites à haute teneur en silice, l'introduction des cations organiques a donné lieu à l'augmentation du rapport Si/Al et la découverte de la zéolite ZSM-5, cette nouvelle structure a été comme la plus importante [20]. Plus tard Flanigen et al. ont réussi à obtenir un matériau homologue de la zéolite ZSM, avec un rapport Si/Al plus élevé, la Silicalite-1. Ce matériau présente des propriétés remarquables en raison de son caractère hydrophobe et organophile [21]. D'autres matériaux microporeux de type Aluminophosphates (AIPO) ont été découverts tels que le VPI-5 et ses dérivées [22]. Contrairement aux zéolites purement siliciques, les AIPO ont une charpente neutre et un caractère hydrophile. Des progrès ont été accomplis dans la synthèse des solides microporeux. Il s'agit des zéolites d'extralarge pores avec des ouvertures de plus de 12 anneaux [23, 24, 25, 26]. Récemment, la série des tamis moléculaire a été élargie par la synthèse des formes nano structurées comme le MCM-11 et l'aérogel de silice. Ces solides ont un grand potentiel en tant que catalyseurs et nanocomposites [27].

Les zéolites synthétiques sont largement utilisées en raison de leur pureté et leur structure uniforme [18], cependant la synthèse des zéolites à partir des sources chimiques de silicium et d'aluminium est onéreuse. Le coût peut être réduit en utilisant des alternatives comme les cendres volantes et les cendres des schistes bitumineux.

1.1.2. Structure et propriétés des zéolites :

Les zéolites font partie d'un groupe d'aluminosilicates hydratés des métaux alcalins ou alcalinoterreux. Leur structure poreuse cristallisée est formée d'un enchainement régulier de tétraèdres TO_4 , où T représente les éléments aluminium, silicium, (Figure 1.1.). Ces enchainements aboutissent à des unités de construction plus complexes appelées unités secondaires. Leur assemblage forme un réseau poreux régulier contenant des cavités (ou cages) et/ ou des canaux de dimensions calibrées.

Substitution Si – Al

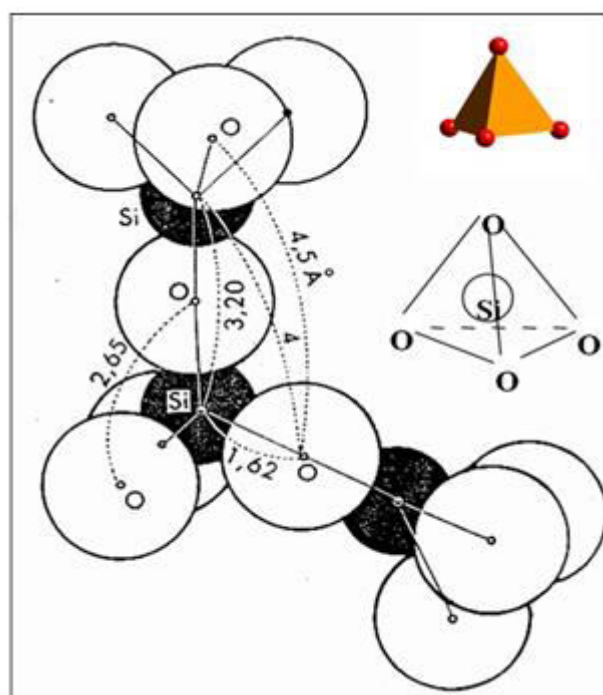
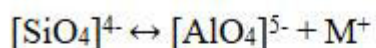


Figure1.1 : Charpente constituée de tétraèdres $[SiO_4]$ et $[AlO_4]$ liés par les sommets [18].

Les zéolites ont des propriétés fascinantes grâce à leurs structures et à leur composition chimique qui varie d'une zéolite à une autre. Leur formule générale peut s'écrire comme suivant : $MAIO_2 \cdot xSiO_2 \cdot wH_2O$ où M représente le cation de compensation, le plus souvent peut être Na^+ et/ ou K^+ , x représente le rapport atomique Si/Al, il est généralement ≥ 2 et w représente

la quantité d'eau présente dans la structure [28]. La majorité des zéolites sont hydrophiles. La substitution de l'ion Si^{4+} dans le réseau zéolitique par l'ion Al^{3+} induit une charge négative qui doit être compensée par un cation de type alcalin ou alcalinoterreux (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++}), le rapport atomique Si/Al joue ici un rôle important puisque c'est lui qui va déterminer la capacité d'échange cationique (C.E.C.). Les zéolites possèdent des sites acides de Bronsted qui peuvent être créés par échange de cations initialement présents avec les protons d'un acide ou avec les cations ammonium. Ceux-ci se décomposent par calcination fixant ainsi les protons sur la surface. Il en résulte une activité acide très remarquable (Figure 1.2). Les zéolites sont donc des catalyseurs de choix pour l'industrie pétrochimique.

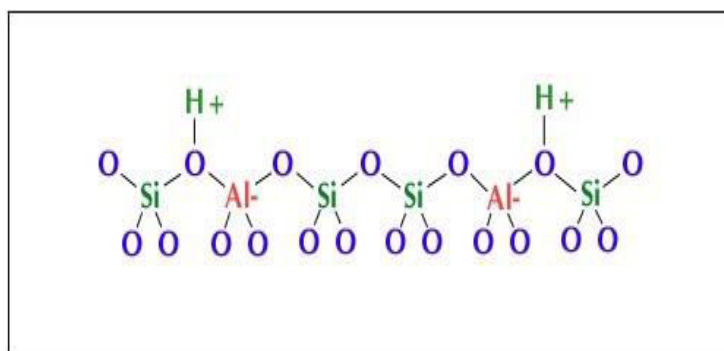


Figure 1.2 : Représentation des sites acides de Bronsted dans les zéolites [18].

L'Association Internationale des Zéolites (IZA) attribue à chaque structure cristalline un code à trois lettres : LTA, MOR, GIS. Ce code est lié au nom du matériau ou de l'équipe des chercheurs qu'elle l'a découverte, par exemple la topologie LTA provient de Linde Type A et celle de MOR provient de Mordinite. La première classification des zéolites a été réalisée par Barrer [29]. Elle est basée sur des considérations de taille. A chaque charpente, un code est attribué. Les zéolites avec le même code sont identiques. La priorité de la désignation est attribuée au premier minéral découvert dans le même groupe [29]. Cette classification est utile pour les chercheurs dont l'intérêt est la synthèse et les applications des zéolites tandis qu'elle n'aide pas les géologues qui s'intéressent à la nomenclature des minéraux [30]. La deuxième méthode de classification des zéolites est décrite comme un assemblage de briques

élémentaires de construction secondaire appelé SBU (Secondary Building Unit). L'unité primaire est le tétraèdre TO_4 [30, 31]. Cette classification, proposée par Meir [32], est composée de motifs présentés dans la figure 1.3. Chaque sommet correspond à un tétraèdre $[\text{TO}_4]$ et chaque arrêt est un pont T-O-T.

arrêt = pont Si-O-Si

sommet = tétraèdre $[\text{MO}_4]$

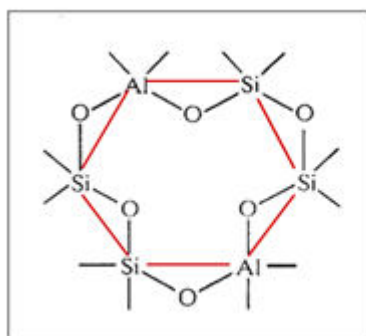
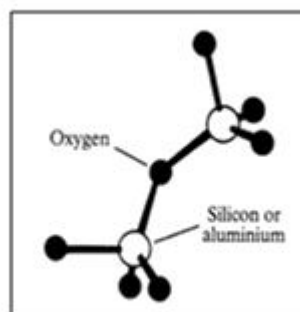


Figure 1.3 : Représentation des SBU des zéolites, chaque segment symbolise une liaison T—O—T (T= Si, Al), l'atome d'oxygène étant au milieu du segment [30, 31].

Il y a plusieurs possibilités d'assemblage des SBU pour former soit des polyèdres, soit des anneaux qui, combinés entre eux, peuvent former un réseau régulier de chaînes, pores et cages. Leurs diamètres dépendent étroitement du nombre des tétraèdres [33, 34]. Le nombre d'anneaux contenus dans les zéolites est de 4, 6, 8, 10 ou 12 unités. Dernièrement, des zéolites avec 14, 18 jusqu'à 20 unités ont été synthétisées (figure 1.4).

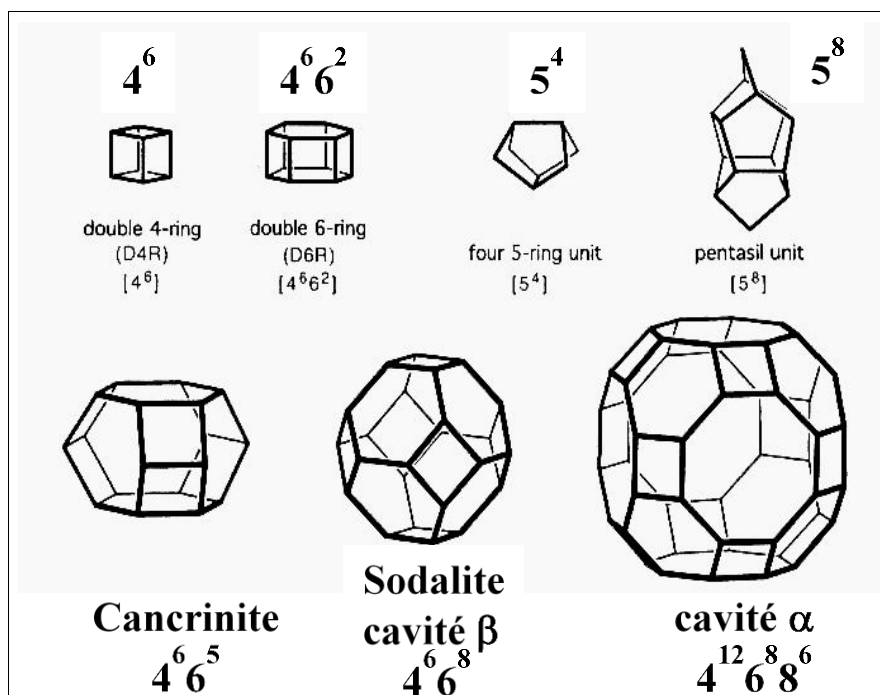


Figure 1.4 : Représentation schématique de la structure des zéolites [33].

Les SBU définissent les chaînes ou vides inter-cristallines des zéolites. Ces vides peuvent être à une, deux ou trois dimensions, mais préférentiellement à 3-dimensions, car cela constitue un élément favorable pour l'adsorption et les propriétés catalytiques (Figure 1.5).

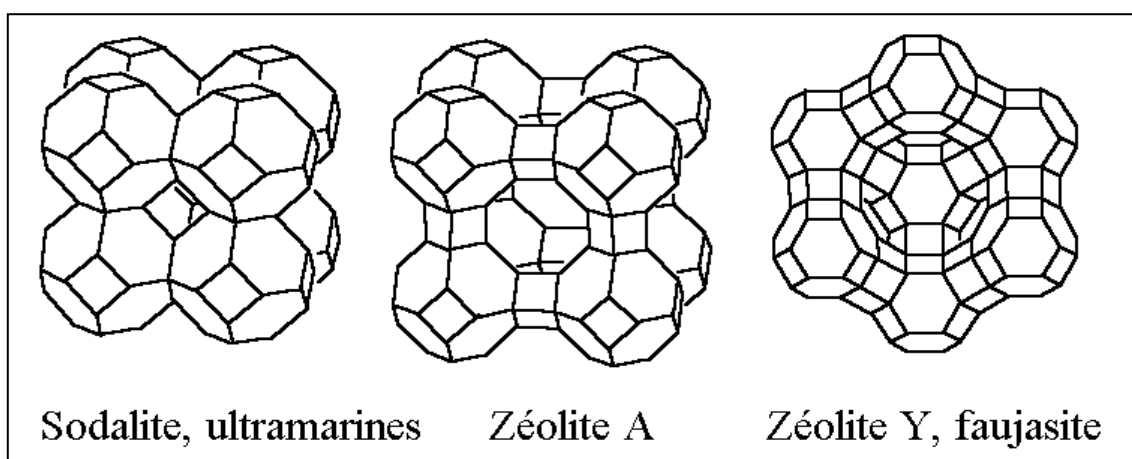


Figure 1.5 Charpentes aluminosilicatées de la Sodalite, la zéolite A et de la faujasite Y[34].

1.1.3. Applications environnementales :

Les zéolites sont d'une grande importance industrielle. Elles sont largement utilisées dans la catalyse, l'échange ionique et l'adsorption. Leur emploi est de plus en plus important dans de nombreuses applications environnementales. Elles suscitent un intérêt croissant pour la purification des eaux, en particulier l'élimination des métaux lourds et les substances organiques.

L'avantage que présentent les zéolites synthétiques par rapport aux zéolites naturelles, est de pouvoir contrôler la taille des pores et les propriétés chimiques et de posséder une grande stabilité thermique. Les zéolites synthétiques sont des excellents adsorbants. Elles peuvent piéger des molécules à l'intérieur de leurs cages et canaux.

1.1.4. Synthèse des zéolites :

1.1.4.1. Introduction :

La synthèse des zéolites mise au point par cristallisation hydrothermale dans des conditions alcalines, a fait l'objet de plusieurs brevets et publications [35, 36, 37]. Le procédé général de la synthèse des zéolites n'a pas beaucoup changé et ce depuis les années 1950, date à laquelle Barrer a commencé ses travaux de pionnier. Il consiste à mettre un mélange réactionnel constitué d'un gel (appelé aussi hydrogel) et composé de Si, Al et le cation alcalin dans un autoclave placée ensuite à l'intérieur d'une étuve chauffée à une température inférieure à 250 C° et à une pression autogène inférieure à 20 bars pendant une durée allant de quelques heures à quelques jours. La zéolitisation se fait en la présence de l'ion hydroxyde (pH basique : 11-14) ou fluorure (pH presque neutre : 5-9). L'agent structurant employé peut être organique ou inorganique et finalement le solvant est généralement de l'eau mais d'autres solvants ont été utilisés avec succès comme l'éthylène glycol et la pyridine [37].

Toutefois, la découverte de l'agent structurant a donné lieu à la synthèse de près de 100 différentes zéolites. Son rôle dans la réaction de zéolitisation a été étudié par Davis et Zones [38]. Ils ont établi certaine règle empirique. Quoique la conception de nouveaux solides était impossible [39]. Le choix d'un agent structurant approprié a permis de déterminer la teneur en silice de la zéolite formée [38].

Cependant, plusieurs synthèses ont été réalisées non pas dans des conditions hydrothermales mais directement sous pression atmosphérique [12], l'autoclave peut être remplacé alors par un dispositif de chauffage à reflux.

1.1.4.2. Mécanisme de formation des zéolites :

Le mécanisme de formation des zéolites a été sujet de plusieurs recherches depuis des décennies. Bien que divers mécanismes aient été proposés sur la base des observations expérimentales, le mécanisme de formation des zéolites reste à nos jours encore mal compris. C'est une suite de processus consécutifs qui entrent en compétition les uns avec les autres. Ils ont des énergies d'action différentes et font intervenir un grand nombre de paramètres physico-chimiques, tel que le pH, la température, la concentration des produits de départ et le rapport liquide/ solide (L/S) [38]. Cependant des progrès ont été réalisés vers une meilleure compréhension. Cundy et Cox [40] ont proposé un mécanisme qui tenait compte de l'ensemble des travaux antérieurs.

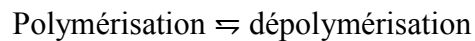
Étant donné que notre sujet de recherche s'articule autour la valorisation des cendres volantes et des cendres des schistes bitumineux, nous devons étudier le mécanisme de formation des zéolites à partir de ces sous-produits. Sur la base des observations microscopiques et spectroscopiques durant le processus de synthèse, un premier mécanisme a été élaboré par Inada et Murayama [41, 42]. Ce mécanisme implique trois étapes essentielles :

- La dissolution des aluminates et silicates en particulier ceux de la phase amorphe.
- Dépôt d'un gel d'aluminosilicates initial.
- Étape de cristallisation.

Rees a expliqué que la formation d'un gel d'aluminosilicates résulte de l'effet de la solution alcaline sur les particules des cendres volantes. Il a indiqué que la dépolymérisation commençait dès que la solution entre en contact avec la surface des particules des cendres [43]. La figure 1.6 présente le mécanisme de formation des zéolites par réaction hydrothermale des cendres volantes selon le model suggéré par Elliot et Murayama et al. [42, 44]

Criado et al. ont montré que la formation de l'hydrogel est dû à l'interaction des monomères aluminates et silicates pour former des dimères, qui à leurs tours réagissent avec d'autres monomères pour former des trimères et des tétramères autour de l'agent structurant. Une fois

la solution est saturée, nous obtenons alors un précipité sous forme d'hydrogel. L'étape finale correspond à la croissance cristalline, elle se fait à partir d'équilibres chimiques :



Le produit final, qui en résulte, est appelé gel secondaire il est le précurseur des zéolites. C'est dans ce gel que se produit la nucléation et la croissance cristalline [45].

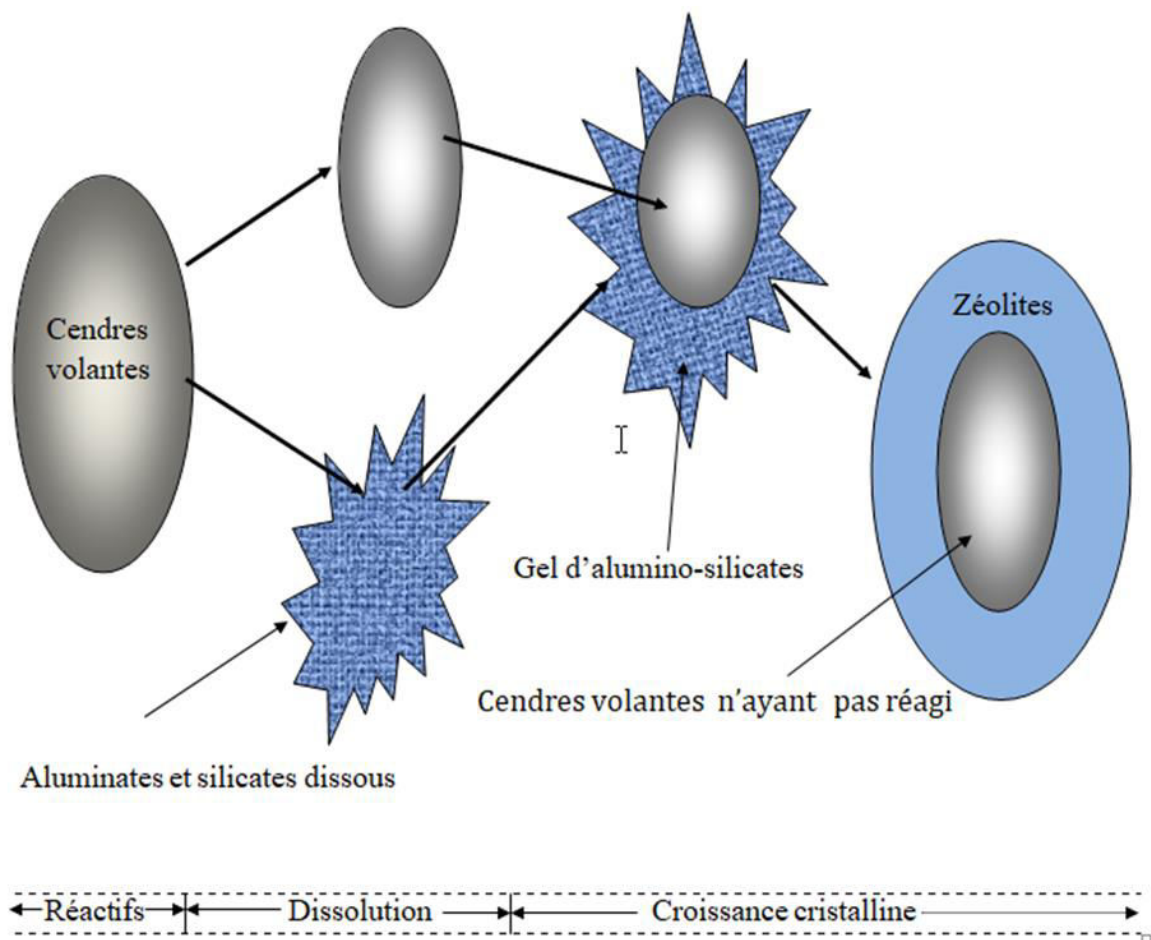


Figure 1.6 : Illustration du mécanisme de formation des zéolites par réaction hydrothermale des cendres volantes [45].

1.1.4.3. Synthèse des zéolites à partir des cendres volantes :

Les déchets générés annuellement dans le monde constituent un défi majeur et un problème environnemental très grave. Au Maroc la quantité des cendres volantes rejetées par les centrales électriques est estimée à 570 000 tonnes par an dont 400 000 tonnes sont

récupérées à l'état sec, sans oublier les stocks anciens des centrales électriques qui peuvent atteindre des millions de tonnes [46]. La valorisation des déchets est donc vivement encouragée. Les possibilités d'utilisation des cendres volantes sont étendues à plusieurs domaines comme la construction routière et ferroviaire, la constitution des liants et des ciments et l'utilisation des cendres volantes comme source de silice et aluminium pour la synthèse des zéolites.

La synthèse des zéolites à partir des cendres volantes par traitement hydrothermale a été rapportée premièrement par Höller en 1985 [47], puis les publications se sont succédées. De nombreux chercheurs ont utilisé la méthode hydrothermale avec succès, faisant varier la température entre 60 et 300 °C [48, 49, 50, 51, 52, 53]. D'autre part, Henmi [12] a synthétisé l'hydroxysodalite à 90 °C

Cependant, la plupart des études antérieures ont montré que les produits finaux étaient généralement un mélange de zéolites, tel que la Zéolite P associée à la zéolite A, l'analcime et l'hydroxysodalite. Ce qui pose un problème de pureté non négligeable et dévalorise par la suite le processus lui-même. Les efforts visant à synthétiser une zéolite pure se sont donc intensifiés. Parmi les solutions employées pour diriger la synthèse vers une zéolite pure figure l'introduction d'une étape de fusion dans un milieu alcalin suivie du traitement hydrothermal, la plupart des particules des cendres volantes est convertie en sel de sodium hautement actif et soluble dans l'eau facilitant ainsi la formation des zéolites. La conversion des cendres volantes produit, à côté des zéolites, des aluminosilicates amorphes appelées géopolymères [54]. Enfin, à noter qu'en dépit de la méthode de synthèse employée, la température et la composition initial sont les principaux facteurs qui orientent la réaction [55, 56]

1.1.4.4. Synthèse des zéolites à partir des cendres des schistes bitumineux :

Les cendres des schistes bitumineux ont une composition chimique similaire à celle des cendres volantes d'où venait l'idée de les utiliser aussi comme produit de départ pour la synthèse des zéolites. Cependant la présence d'une proportion importante d'oxyde de calcium (CaO) peut gêner la réaction de zéolitisation. Le produit final résultant de l'activation alcaline de ces cendres est souvent la tobermorite [6, 57]. Pour remédier à ce problème nous procédons à un prétraitement par un acide fort pour éliminer l'oxyde de calcium (CaO).

L'utilisation des cendres des schistes bitumineux pour la synthèse des zéolites est relativement récente par rapport aux cendres volantes. Shawabkah et al. [58] Ont converti les cendres des schistes bitumineux de la Jordanie en zéolites qui leur ont servi pour éliminer le Cadmium et le plomb. Nadia Fernandez Machado et al. [59] a synthétisé à partir des cendres des schistes bitumineux du Brésil les zéolites Na-X et Na-A en utilisant deux méthodes opératoires différentes. Tandis que Bao Wei-Wei et al. [60] ont étudié l'élimination des métaux par la zéolite Na-A synthétisée à partir des cendres des schistes bitumineux de la Chine.

1.2. Les métaux lourds :

1.2.1. Introduction :

Les métaux lourds sont très répandus dans l'environnement sous différentes formes. Ils sont reconnus comme polluants et non dégradables bien que certains d'eux soient indispensables aux êtres vivants à très faibles doses [61]. A des concentrations élevées, en revanche, ils ont un impact toxique sur l'environnement et sur l'être humain. Les activités industrielles et minières contribuent largement au rejet de métaux lourds dans l'environnement [62,63]. Ces rejets constituent un réel problème vu que les métaux lourds ne sont pas biodégradables. Ils sont transférés par l'air et les nappes phréatiques et finissent par s'accumuler dans les organismes vivants et dans le sol. Les métaux lourds ne réagissent pas de la même manière sur les organismes. Des paramètres chimiques, physico-chimique et biologiques déterminent leur degré de toxicité et leur niveau de pollution dans l'environnement [64, 65].

1.2.2. Définition :

Les métaux lourds sont définis comme tous les éléments métalliques compris entre le cuivre et le plomb et dont la masse volumique est supérieure à 5g/cm^3 . Cette définition inclut les métaux et aussi les métalloïdes comme l'arsenic. Nieboer et Richardson [66] ont classé les métaux lourds selon 3 classes :

Classe A : rassemble les éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'oxygène.

Classe B : rassemble les éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'azote ou du soufre.

Classe C : est une classe intermédiaire entre la classe A et la classe B, les éléments de cette classe ont une affinité à la fois pour l'oxygène et pour l'azote et le soufre.

Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxique pour l'homme sont : l'antimoine, le plomb, le mercure, l'arsenic, le cadmium, le zinc, le chrome hexavalent et l'étain. Ces éléments sont classés comme substances dangereuses par les états européens.

1.2.3. Le Plomb :

Le plomb est un élément présent naturellement en petites quantités dans la croûte terrestre. C'est un métal bleu grisâtre, malléable et ductile ; utilisé en association avec le zinc et avec d'autres éléments ; des traces de son exploitation remontait à des milliers d'années. Le plomb est émis principalement par les activités humaines comme Les industries minières, de fusion et de raffinage. Les concentrations du plomb ne cessent pas d'augmenter surtout près des sites miniers et métallurgiques [67].

1.2.3.1. Propriétés :

Le plomb possède 4 isotopes dont 3 sont radioactifs ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb et un stable ^{204}Pb . Sa masse atomique est 207,2 g/mol. Sa configuration électronique est $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ [68]. Les états d'oxydation du plomb sont (+II) et (+IV) en plus de la forme métal (0) mais l'état d'oxydation (+II) est le plus rencontré dans la nature surtout sous forme d'espèces inorganique alors qu'on observe le degré d'oxydation (+IV) dans des composés organiques sous des conditions très oxydantes. Le plomb se dissout facilement dans l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et l'acide acétique dilué alors qu'il résiste à l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et l'acide acétique concentré [69, 70].

1.2.3.2. Toxicité :

La révolution industrielle a engendré une utilisation accrue du plomb dans des vastes domaines, de ce fait les êtres humains sont exposés à des concentrations ennuyantes en plomb soit bien par ingestion ou bien par inhalation provoquant des

troubles irréversibles comme l'encéphalopathie, troubles du système nerveux ou des neuropathies. La majorité de la pollution atmosphérique en plomb provenait actuellement du plomb contenu dans l'essence. Le plomb tétraméthyle $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ou le plomb tétraéthyle $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ étaient utilisés comme anti-détonnant dans les moteurs à explosion. Le plomb ne présente aucune activité biologique bénéfique au contraire son accumulation dans les micro-organismes et les plantes provoquent des troubles physiologiques et biochimiques comme l'inhibition de nitrification et la photosynthèse [72, 73].

1.2.3.3. Plomb et environnement :

L'exploitation minière à grand échelle et l'industrialisation du plomb exerce un impact nocif sur l'environnement. La bioaccumulation du plomb dans des microorganismes et des algues dans le milieu aquatique et dans le sol a été confirmé. Des études canadiennes ont confirmé les effets néfastes du plomb sur la faune et la flore [61,74]. Le plomb libéré dans l'atmosphère provenant essentiellement des échappements des moteurs à essence au plomb, est une principale cause de contamination environnementale. Le dépôt du plomb sur le sol et sur les plantes aussi bien que sur les eaux conduit à une bioaccumulation dans la chaîne alimentaire. Le plomb brûlé dans les moteurs des voitures, crée des sels de plomb (chlorures, bromures et oxydes). Il existe encore plusieurs sources de contamination par le plomb comme la chasse avec munition à base plomb, la grenaille de plomb et les plombs de pêche [61, 74].

1.2.3.4. Spéciation du Plomb en phase aqueuse :

La spéciation du plomb joue un rôle important dans sa biodisponibilité et par conséquent son écotoxicité. Comme le montre le diagramme de distribution de plomb en fonction du pH (figure 1.7), le plomb est présenté sous forme d'ions libres (Pb^{+2}) et aussi sous forme de complexes de plomb. Sa concentration dans les eaux naturelles est de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-8} mole/l. La spéciation du plomb en phase aqueuse est contrôlée par les deux paramètres qui sont le pH et le potentiel redox ainsi que par le type et la concentration de l'agent complexant présent dans la

solution. Du fait de son caractère basique, le plomb s'hydrolyse seulement à des pH neutres ou alcalins [75] (figure 1.7).

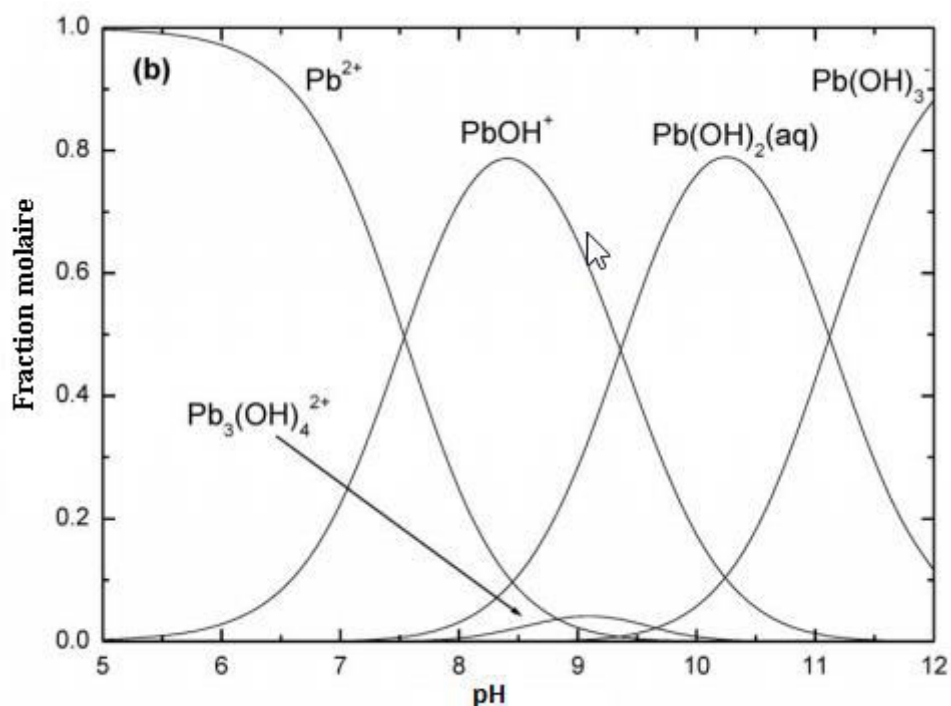


Figure 1.7 : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH [76].

1.2.4. Le Zinc :

Le zinc est un oligo-élément qui est essentiel pour la santé humaine. Il est important pour les fonctions physiologiques des tissus vivants et régule de nombreux processus biochimiques. Cependant, un excès de zinc peut causer de graves problèmes de santé, tels que des tensions dans l'estomac, des irritations cutanées, des vomissements, des nausées et une anémie.

Le zinc sous sa forme métallique est moyennement réactif, mais en se combinant avec l'oxygène et d'autres non-métaux il peut réagir avec des acides dilués et dégager de l'hydrogène. L'état d'oxydation du zinc le plus commun est +2. Il sert comme revêtement de l'acier par formation d'une mince couche d'oxyde imperméable. L'application de l'acier galvanisé trouve sa place dans plusieurs domaines industriels tels que l'électroménager, la construction, l'automobile et les équipements...etc. L'industrie de la galvanisation consomme 47 % des volumes de zinc traité dans le monde.

1.2.4.1. Propriétés :

Le zinc est un métal de transition très abondant dans la croûte terrestre et il est essentiel dans tous les organismes vivants. Il présente un poids atomique de 65,37 g/mol et une densité égale à 7,1. Il fond à 419,3 °C et bout à 907 °C. Le zinc possède cinq isotopes stables ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn et ^{70}Zn . Sa structure électronique est $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$. Le zinc étant un métal réducteur, acquiert un degré d'oxydation positif (0, +I et +II). L'état +II est l'état d'oxydation le plus commun du zinc, l'ion Zn^{2+} possède un faible rayon ionique de 0,74 Å. Il est incolore et peu acide. L'hydrate complexe $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ est la forme hydratée du cation zinc Zn^{2+} dans les solutions aqueuses [77].

1.2.4.2. Toxicité :

Le zinc est un élément vital pour l'organisme. Son rôle est primordial dans la régulation du système immunitaire, bien qu'à des doses élevées il peut être toxique. L'exposition excessive à la fumée d'oxyde de zinc provoque un syndrome pseudo-grippal qui se manifeste par des nausées, des vomissements, des frissons et de la fièvre. L'ingestion de zinc peut provoquer une intoxication aiguë, des troubles cardio-vasculaires, des problèmes gastro-intestinaux et des diarrhées. Ces symptômes sont plus fréquemment observés chez les victimes. L'inhalation chronique du zinc peut altérer la formule sanguine par diminution du nombre d'érythrocytes. Le zinc n'est pas cité comme cancérigène jusqu'à nos jours [78].

1.2.4.3. Zinc et environnement :

Les activités industrielles génèrent des concentrations importantes en zinc. Le zinc se trouve à l'état de traces dans le sol, l'air et l'eau. Mais des concentrations importantes en zinc sont générées par les activités industrielles telles que l'exploitation minière, la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier, ce qui constitue une grande menace pour les plantes et les animaux. Le zinc est essentiel pour les plantes aussi comme les humains mais des sols riches en ce minéral provoquent son absorption et son accumulation dans le système enzymatique des plantes qui finissent par mourir. On remarque souvent que la flore à côté des implantations industrielles rejetant du zinc est rarement diversifiée. Les micro-organismes et

les vers, des éléments précieux pour l'agriculture, sont aussi perturbés par l'excès en zinc dans le sol par le biais des engrais [79].

1.2.4.4. Spéciation du Zinc en phase aqueuse :

Le zinc, en raison du remplissage complet de la couche 3d, se trouve généralement à l'état d'oxydation II (Zn^{2+}). Sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par trois paramètres qui sont le pH, le potentiel redox et le type et la concentration de l'agent complexant présent dans la solution. Les ions Zn^{2+} réagissent dans un intervalle de pH compris entre 6.5 et 12 avec les ions hydroxydes pour donner un précipité d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (définie comme une base). Le précipité formé réagit avec des ions H^+ pour redonner Zn^{2+} . Quand il réagit avec les ions OH^- il donne $\text{Zn}(\text{OH})_3^{1-}$ puis l'ion zincate $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (dans ce cas il est considéré comme un acide) [80] (voir figure 1.8).

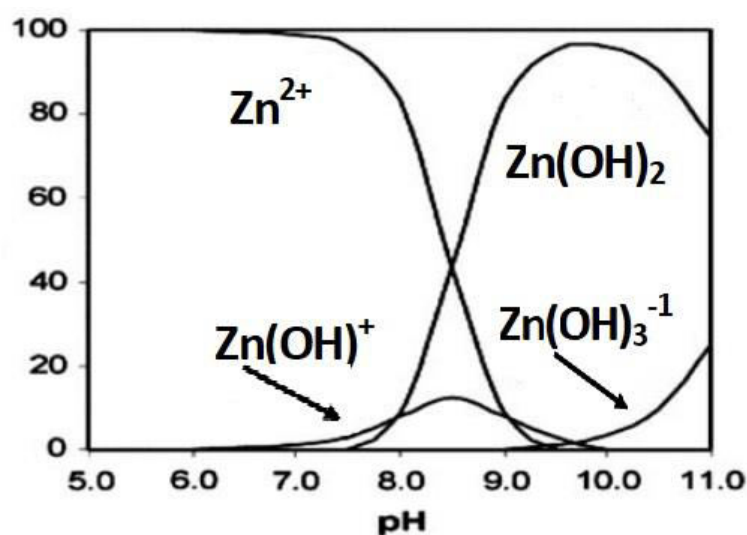


Figure 1.8 : Distribution des espèces aqueuses du zinc en fonction du pH [81].

1.2.5. Le Chrome :

Le chrome a été découvert premièrement par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin dans l'Oural à Beresovsk à la fin du XVII^{ème} siècle [82]. Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composées (khrôma en grec signifie couleur), les couleurs du rubis et de l'émeraude sont d'ailleurs dues à la présence du Chrome III. Le chrome est l'une des matières stratégiques dans le monde ayant une large gamme d'utilisation dans les industries métalliques, des ciments, des bois et des tanneries. Il

se trouve dans plusieurs états d'oxydation mais les formes les plus répandues sont le chrome III et le chrome VI, dont cette dernière peut s'avérer dangereuse pour la santé et l'écosystème.

1.2.5.1. Propriétés :

Le chrome est un élément chimique métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Le chrome forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875°C [83].

1.2.5.2. Toxicité :

Des risques sérieux sur la santé sont liés au chrome VI. Lorsque le chrome VI est inhalé par les voies respiratoires il est réduit en chrome III par l'ascorbate et le glutathion présents dans les cellules des poumons. Cette opération produit des intermédiaires réactifs qui peuvent être plus dommageables que le chrome VI lui-même [83]. Une dose de 10 mg/Kg. PC (PC : poids corporel) peut engendrer de graves effets comme une nécrose du foie, une néphrite et même conduire à la mort. Tandis que l'ingestion des doses faibles en chrome VI provoque une irritation de la muqueuse gastro-intestinale et une encéphalite. Dans certains cas un grossissement du foie est observé [84].

1.2.5.3. Chrome et environnement :

Le chrome se trouve dans l'air, l'eau et le sol sous forme de ses deux dérivés le chrome III et Le chrome VI au cours des processus naturels et à cause des activités humaines. Le chrome VI rejeté dans l'atmosphère ne peut pas appauvrir la couche d'ozone, les particules du chrome résident dans l'atmosphère près de 14 jours et reposent dans l'eau ou sur le sol [85].

Le chrome III se trouvant dans les sols, présente une grande affinité pour les particules chargées négativement comme les argiles et les matières organiques, ce qui permet au chrome

III de persister davantage dans le sol [85]. On note aussi que le chrome III est insoluble à des pH supérieurs à 4. Le chrome VI possède le potentiel de s'adsorber aux particules argileuses, cependant ses composés solides sont reconnus comme étant solubles dans les conditions des sols ce qui donne à ces métaux un grand lessivage et comme conséquence les eaux souterraines ont une forte teneur en chrome VI.

1.2.5.4. Spéciation du Chrome en phase aqueuse :

La spéciation du chrome VI ou III, dépend essentiellement de leur concentration, du pH et la disponibilité en ligand. Dans les milieux naturels, le chrome hexavalent est principalement sous forme d'ions acide chromique (H_2CrO_4), hydrogènochromate (HCrO_4^-), chromate (CrO_4^{2-}) et dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Alors que la majeure partie du chrome trivalent se trouve souvent lié à des hydroxydes ou à des complexes avec les ligands organiques. D'après le diagramme de répartition des espèces du chrome, les formes dominantes, dans l'intervalle du pH exploré [2-8], sont HCrO_4^- et CrO_4^{2-} . La réduction du chrome hexavalent n'est possible, que dans des conditions réductrices rencontrées généralement dans des milieux moins oxygénés. Par ailleurs, l'oxydation du chrome (III) est moins courante car elle nécessite un couple de potentiel redox plus élevé que celui du couple Cr (VI)/Cr (III) [86, 87].

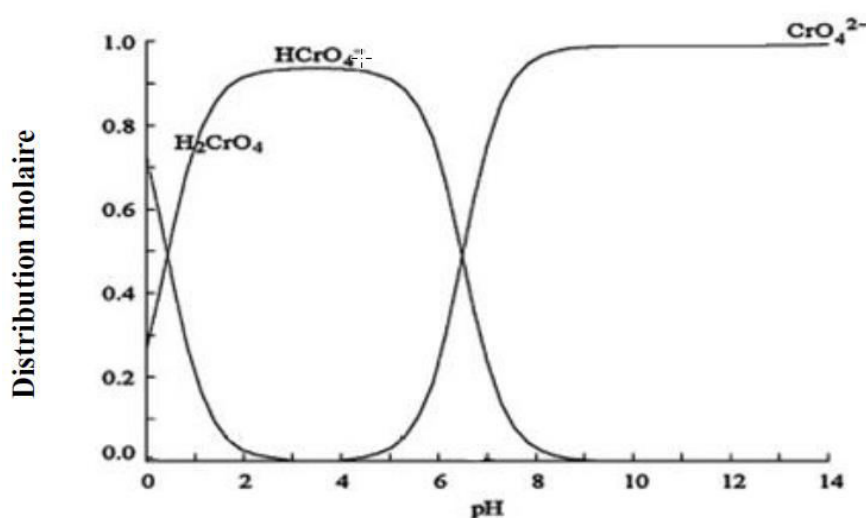


Figure 1.9 : Distribution des espèces aqueuses du chrome (VI) en fonction du pH [86].

1.3. Techniques de dépollution :

Plusieurs procédés sont élaborés pour éliminer les métaux lourds à partir des milieux aqueux. Les méthodes mises à profit dans ce cas concernent :

- Les procédés membranaires : osmose inverse, électrodialyse, ultrafiltration et nano filtration
- Les techniques de coagulation, précipitation, complexation et extraction par solvant.
- Les procédés biologiques telles la bio-réduction et bio-remédiation.
- Les procédés d'adsorption par échanges d'ions, par emploi des résines spécifiques, du charbon actif, des argiles et des zéolites.

1.4. L'adsorption :

1.4.1. Introduction :

L'adsorption est un phénomène de surface impliquant la fixation des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) par la surface (intérieure et extérieure) d'un solide. En général, un adsorbant est le solide qui fixe les molécules du fluide, celles-ci sont appelées adsorbats. L'adsorption conduit à l'augmentation de la densité du fluide à la surface de l'adsorbant sous l'effet des forces intermoléculaires. Ces forces sont de nature physique ou chimique, ces dernières dépendent beaucoup du temps de contact [88].

1.4.2. Mécanisme d'adsorption :

Le processus d'adsorption est influencé par de nombreux paramètres comme la nature de l'adsorbant, le pH, la température, la polarité et la surface spécifique. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer le phénomène de l'adsorption d'une particule sur la surface d'un solide. On peut citer parmi ces mécanismes :

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption peut être décomposée en 3 principales étapes :

- 1- Diffusion externe du solide : Les molécules du solide traversent les couches limites situées autour des grains d'adsorbant avant d'atteindre leur surface.

- 2- Diffusion interne dans la structure poreuse du solide : Sous l'effet du gradient de concentration, les molécules d'adsorbat diffusent dans la structure poreuse du solide puis se répandent dans le système poreux de l'adsorbant. La deuxième étape est la plus lente durant le processus d'adsorption elle détermine ainsi la cinétique d'adsorption
- 3- L'adsorption : Les adsorbants diffusent le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. La figure 1.10 résume le mécanisme d'adsorption.

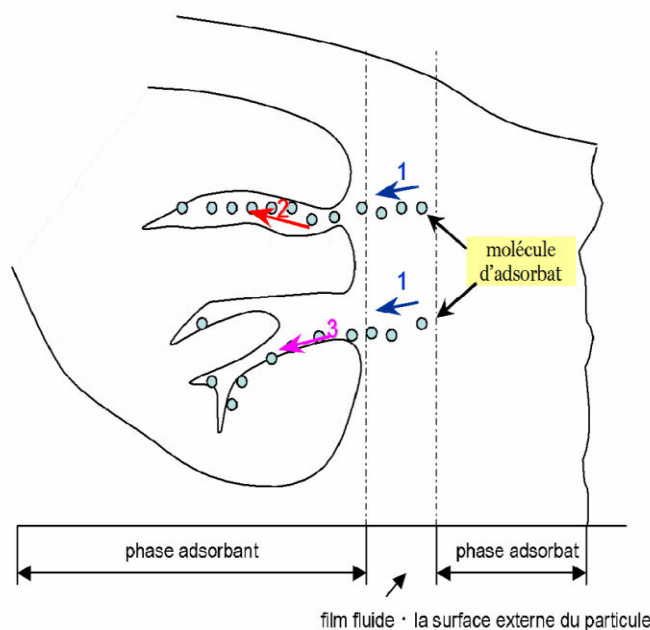


Figure 1.10 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :
1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- adsorption [89]

1.4.3. Isothermes d'adsorption :

Les procédés d'adsorption sont classés selon les capacités des adsorbants vis-à-vis des différents ions ou molécules présents en solution. Par conséquent, la connaissance des propriétés de l'équilibre adsorbat-adsorbant est primordiale pour établir les procédés d'adsorption. La capacité d'adsorption s'exprime en quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant utilisée (en mg d'adsorbat. g⁻¹ adsorbant). Cette capacité est dictée par les conditions expérimentales qui déterminent le mécanisme d'adsorption mis en jeu [88].

Le processus d'adsorption est décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption déterminée à une température donnée. Cette isotherme est décrite par quatre types d'isothermes, chacune par une équation mathématique donnée (figure 1.11).

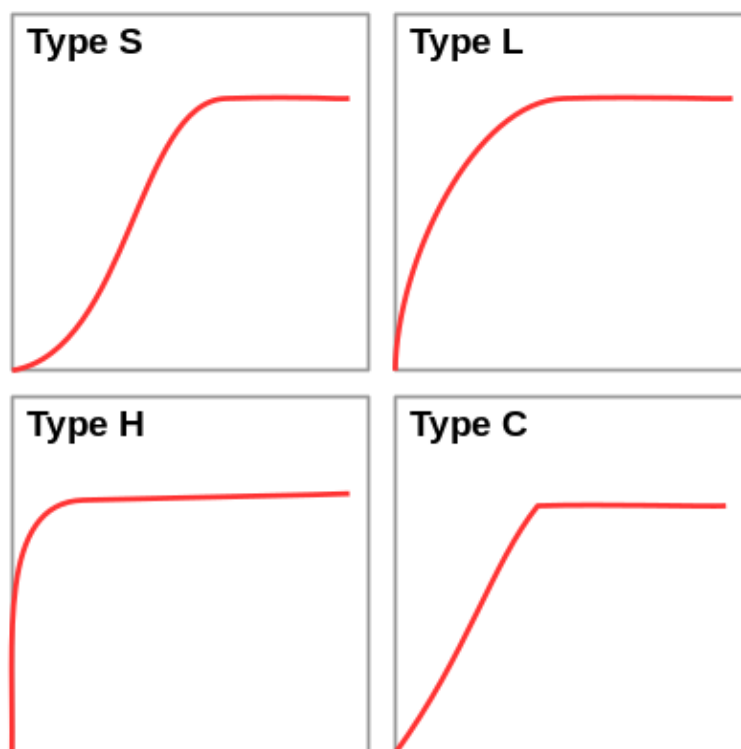


Figure 1.11: différents types d'isothermes [89]

On distingue ainsi une isotherme est de type S qui correspond aux adsorbants microporeux. Cette isotherme est caractérisée par une saturation progressive des sites d'adsorption équivalents. En ce qui concerne l'isotherme de type L, elle correspond à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Alors que celle de type H est observée pour des systèmes adsorbat-adsorbant d'affinité très forte. Le quatrième type d'isotherme C décrit une allure linéaire, elle indique la formation des nouveaux sites d'adsorption lors du processus d'adsorption [88].

Plusieurs modèles des isothermes d'adsorption sont développés sur la base d'une approche de surface ou de volume. Cette dernière considère que l'adsorption est un phénomène de remplissage. Parmi ces modèles, on distingue celui de Langmuir et de Freundlich qui sont les plus exploités [88].

1.4.3.1. Isotherme de Langmuir :

L'adsorption se produit en une seule couche dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, sans aucune interaction entre les molécules adsorbées [90, 91]. Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \times b \times C_e}{1 + b \times C_e}$$

L'équation de Langmuir peut aussi se mettre sous la forme linéaire :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{b \times Q_m}$$

Q_m est la capacité maximum d'adsorption, elle est exprimée en mg/g

Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre, elle est exprimée en mg /g

C_e est la concentration d'adsorbant en solution à l'équilibre, elle est exprimée en mg/L

b est la constante d'équilibre de Langmuir, elle est exprimée en L/mg

Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type L, avec excès de sites des adsorbants. Ce modèle est valable pour une surface d'adsorption énergétiquement homogène.

1.4.3.2. Isotherme de Freundlich :

Le modèle de Freundlich [92] permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Il est donné par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \times C_e^n$$

La linéarisation de l'équation de Freundlich à l'échelle algorithmique donne la forme suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + n_f \ln C_e$$

K_f Est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

n_f Représente l'intensité d'adsorption et indique :

- si $n_f > 1$ l'adsorption est défavorable.
- Si $n_f = 1$ l'adsorption est linéaire et augmente avec la concentration.
- si $n_f < 1$ l'adsorption est de nature physique.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

2.1. Matière première :

La synthèse des zéolites est réalisée souvent à partir des réactifs chimiques et sources naturelles. Deux sources différentes d'aluminosilicates ont été utilisées, il s'agit des cendres volantes (FA) de la classe F [93] et des cendres des schistes bitumineux modifiées (MOSA) [6]. Les cendres volantes et les cendres des schistes bitumineux nécessitent un traitement préalable avant leurs emplois pour la synthèse des zéolites.

a- Les cendres volantes (FA) :

Les cendres volantes proviennent de la combustion du charbon dans la centrale électrique du Jorf Al Asfar, les cendres qui ont été fournies par l'usine Asment Temara ont été broyées dans un mortier en porcelaine et calcinées dans un four tubulaire à 900 °C pendant 24 heures afin d'éliminer les carbonates et toute forme de matière organique. Après refroidissement long au sein du four éteint, les cendres volantes sont finement broyées et stockées dans une atmosphère sèche.

b- Les cendres des schistes bitumineux (OSA) :

Les schistes bitumineux utilisés dans notre étude proviennent de Timahdit (couche M). Ils nous ont été fournis par l'Office National des Hydrocarbures et des Mines (ONHYM). Les schistes sont broyés en fine particules puis calcinés à 900 °C dans un four tubulaire pendant 24 heures. Les cendres obtenues sont refroidies puis finement broyées et stockées à sec.

c- Les cendres des schistes bitumineux modifiées (MOSA) :

L'oxyde de calcium CaO est présent dans les schistes bitumineux et y constitue une grande quantité de la composition chimique. Pour éliminer cet oxyde qui est un inhibiteur vis-à-vis de la formation des zéolites. 10 g de cendres sont mis en suspension dans 40 ml d'une solution 5 N d'acide nitrique. La suspension est agitée magnétiquement pendant 24 heures puis lavée et filtrée plusieurs fois avec de l'eau distillée. Le séchage des échantillons, ainsi obtenus, est réalisé dans une étuve à 100 °C pendant 24 heures.

2.2. Synthèse des Zéolites :

2.2.1. Synthèse des Zéolites par chauffage à reflux :

La synthèse des zéolites a été menée selon une étude antérieure [12]. Cette étude est effectuée à pression atmosphérique, avec un rapport liquide/solide qui est égal à 10 [94]. Nous avons au préalable examiné l'effet de l'attaque des échantillons des cendres par la soude caustique. Pour cela, nous avons mis en solution 5g de cendres d'une solution de NaOH de concentration comprise entre 0.5 et 8 N. Les solutions ainsi obtenues sont soumises à une agitation magnétique pendant une heure puis les gels formés sont chauffés pendant 24 heures. Après refroidissement, le filtrat est lavé plusieurs fois jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage devienne égal à 10, puis le filtrat est séché dans une étuve pendant 24 heures à une température de l'ordre de 100 °C [59, 95]. Cette synthèse des zéolites par voie directe est illustrée dans la Figure 2.1.

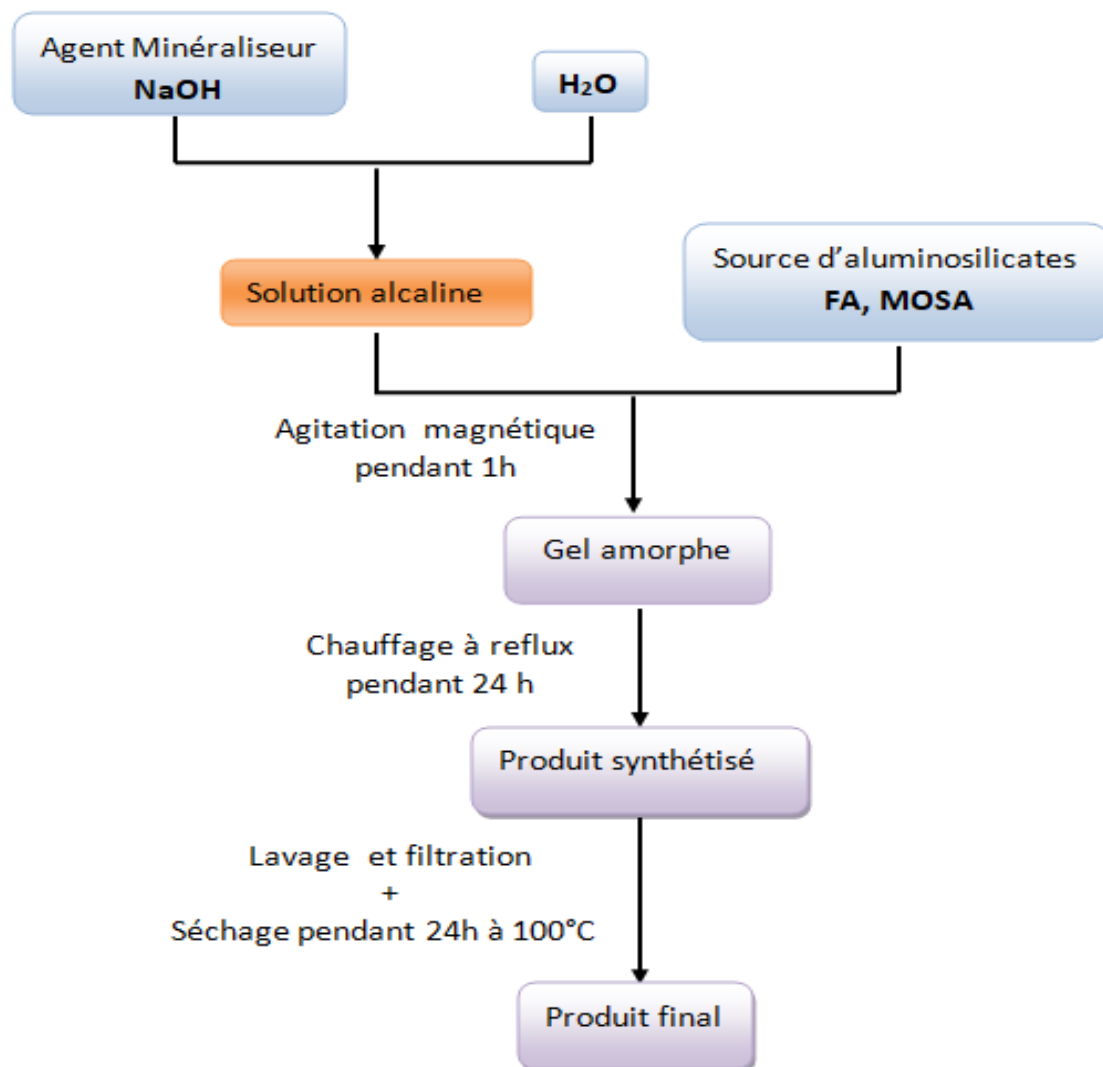


Figure 2.1. Schéma de la synthèse des zéolites par chauffage à reflux [12].

2.2.2. Synthèse des Zéolites par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux :

Une étape de fusion alcaline est introduite avant le chauffage à reflux. Cette étape est importante dans le processus de formation des zéolites car elle favorise la dissolution des aluminosilicates contenus dans les cendres examinées. Le mode opératoire consiste à mélanger 5 g de cendres finement broyées avec respectivement 1, 2, 4 et 8 g de NaOH, la fusion est réalisée à 650°C pendant une heure. Après la fusion, le produit obtenu est broyé et pesé puis mis en solution soumise à agitation magnétique pendant 2 heures et ce afin de former le précurseur amorphe. Le rapport liquide/solide a été fixé à 10 [94]. Enfin le mélange est porté à ébullition pendant 12 heures. La récupération du produit final se faisait comme précédemment pour la première méthode de synthèse (figure 2.2).

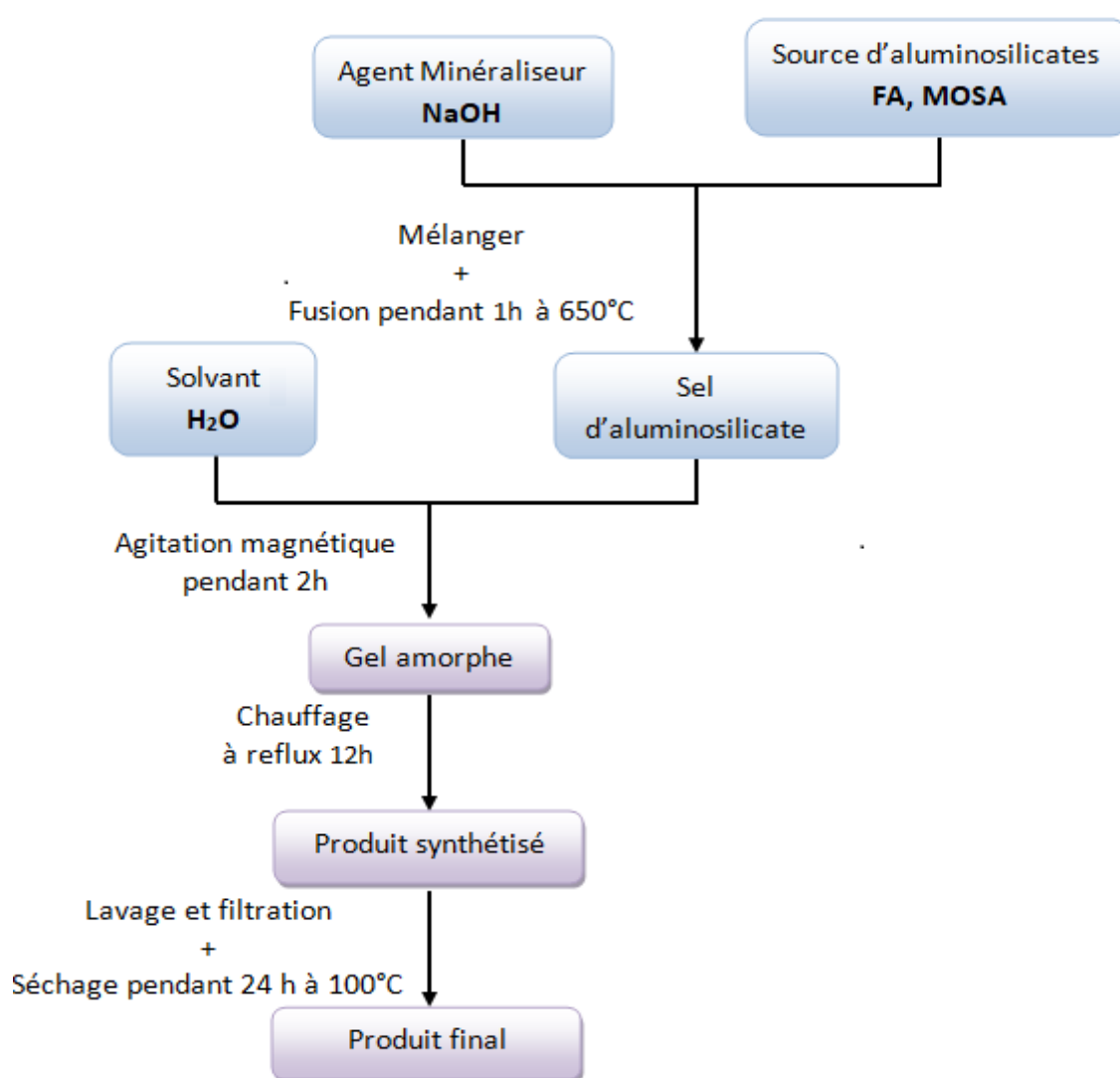


Figure 2.2. Schéma de la synthèse des zéolites par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux.

2.3. Adsorption des métaux lourds :

Les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique et sont utilisés sans aucune purification préalable. Les produits concernent les nitrates de Pb(II) et Zn(II) ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'hydroxyde de sodium (NaOH).

Les études d'adsorption des ions Pb^{2+} , Zn^{2+} et Cr^{6+} sont réalisées en fonction de plusieurs paramètres physico-chimique, comme l'acidité des milieux aqueux, la concentration de Pb (II), Zn(II) et Cr(VI), la masse de l'agent adsorbant et le temps de contact. Les études d'adsorption des ions Pb^{2+} , Zn^{2+} et Cr^{6+} sont menées avec des solutions de plomb, de zinc et de Chrome VI de teneurs égales à 100 ppm. Les expériences d'adsorption sont menées sous agitation magnétique.

2.3.1. Suivi du pH des systèmes adsorbant/ adsorbat au cours du temps :

Nous avons suivi l'évolution du pH des systèmes adsorbant- adsorbat au cours d'un intervalle de temps compris entre 0 min et 180 min. A cet effet 0.2 g d'adsorbant est mis en contact avec un volume de 100 ml d'une solution de Pb(II), Zn(II) et de Cr(VI) de concentration de 100 ppm. Les expériences sont réalisées dans un bécher de 250 ml sous agitation continue avec une vitesse de 200 tour/min. Les mesures de pH sont réalisées à l'aide d'un appareil HANNA 211 pH. Des étalonnages répétés sont entrepris avec des solutions tampons.

Les mesures de partage de Pb(II), Zn(II) et de Cr(VI) entre la phase solide et liquide sont effectuées sur des prélèvements de 10 ml de solution. Le dosage de ces éléments métalliques est réalisé par la technique (ICP) plasma induit (inductively coupled plasma). Le partage de ces ions de teneur $C = 100$ ppm entre la phase solide et aqueuse est mesurée par le rapport R des concentrations de ces cations après et avant adsorption.

Les résultats expérimentaux ainsi obtenus sont donnés sous forme de courbes reproduisant les variations du $R=f(t)$ pour des temps de contact (t) compris entre 15 et 180 min.

2.3.2. Etude de l'élimination des métaux lourds en fonction de l'acidité du milieu aqueux :

Nous avons suivi l'effet du pH sur le pourcentage d'élimination des métaux lourds par les adsorbants pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 8, en considérant une concentration

initiale de 100 ppm d'ion métallique et 0.2 g d'adsorbant dans une solution de 100 ml. La suspension est agitée pendant 60 min à une vitesse de 200 rpm et une température de 25°C. Le pH a été maintenu fixe par l'ajout de l'acide hydrochlorique HCl (0.1 N) ou la soude caustique NaOH (0.1N).

2.3.3. Cinétique d'adsorption :

Pour établir l'équilibre d'adsorption des métaux lourds considérés. Une masse de 0.2 g d'adsorbant a été mise en contact avec 100 ml d'une solution du plomb, du zinc et du chrome à une concentration de 100 ppm. La suspension est agitée à une vitesse de 200 rpm et à une température de 25 °C, dans des valeurs de temps comprises entre 15 et 180 min. Le pH est défini entre 2 et 3 pour le Chrome et entre 5 et 6 pour le plomb et le zinc.

2.3.4. Effet des teneurs d'adsorbant et d'adsorbat :

Pour optimiser la masse (m) d'adsorbat, les variations du coefficient R sont examinées pour $t = 45$ min dans l'intervalle $0.5 \text{ g.L}^{-1} \leq m \leq 7 \text{ g.L}^{-1}$. Le pH exploré dans ces conditions correspond à 2-3 pour le Cr(VI) et à 5-6 pour Pb(II) et Zn (II). En ce qui concerne l'examen des variations $R=f(C)$, il est réalisé pour $t=45$ min dans le domaine $25 \text{ mg.L}^{-1} \leq C \leq 400 \text{ mg.L}^{-1}$ pour m égale à 0.3, 0.4 et 0.7 g.L⁻¹.

Le pourcentage d'élimination R par adsorption, obtenu pour un temps de contact (t) est donné par la relation suivante :

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

Où C_0 et C_e sont respectivement les concentrations du métal à $t = 0$, et à un temps de contact t respectivement. La quantité de métal adsorbé par gramme d'adsorbant, Q_e , (en mg/g) au temps t, est calculée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$$

V est le volume de la phase liquide, exprimé en litre. Il convient d'indiquer que les dosages des éléments métalliques sont en triplicata ($n=3$). L'erreur expérimentale reste, dans tous les cas, inférieure à 5 %.

2.3.5. Isotherme d'adsorption :

Le tracé d'une isotherme d'adsorption nécessite la détermination de la distribution de soluté adsorbé en fonction de sa concentration initiale à une température donnée. Plusieurs méthodes d'obtention de ces isothermes d'adsorption sont mises à profit. La méthode retenue dans notre travail, consiste à examiner les variations R en fonction de la température.

2.4. Techniques de caractérisation :

2.4.1. Analyse par diffraction de rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une technique devenue courante pour l'identification des structures cristallines. Cette technique consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de rayons X, monochromatiques, sous un angle d'incidence variable. L'interaction entre les atomes du matériau irradié et le faisceau de rayons engendre une diffraction si les conditions de Bragg sont satisfaites. Les conditions sont définies par l'équation suivante :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

n : Nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (nm),

d_{hkl} : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l, (Å)

θ : Angle de diffraction (°).

Le spectre de diffraction de rayon X d'un composé cristallisé a les caractéristiques suivantes :

- * La valeur des d_{hkl} dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau.
- * Les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et positions des atomes).

Le diffractomètre des rayons X utilisé est le diffractomètre Panalytical X'Pert PRO équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5454 \text{ Å}$) et piloté par le logiciel EVA sur ordinateur compatible. L'identification des phases cristallines est réalisée à l'aide de la base PDF-2 [96]

et aussi en se basant sur notre connaissance préalable de la composition chimique et de la structure cristalline.

2.4.2. Analyse semi-quantitative :

L'analyse semi-quantitative est effectuée selon la méthode dite R.I.R. pour « rapport d'intensité de référence » [96]. Le principe de cette méthode est basé sur le fait que la quantité d'une phase cristalline présente dans un mélange de phases est proportionnelle à son intensité intégrale, celle-ci représente la surface entre la courbe et le fond continu. En prenant compte que les phases cristallines d'un mélange absorbent les rayons X de la même manière, on aurait la relation linéaire suivante :

$$C_A = m_A \cdot I_A$$

C_A : est la concentration massique d'une phase A

m_A : est le coefficient d'étalonnage (c'est l'inverse de la surface du pic d'un échantillon fait entièrement de A.

I_A : la surface du pic de la phase A.

Cependant, on sait que les phases n'ont pas toutes la même adsorption, certains d'eux sont transparentes que d'autres. Donc l'intensité des pics d'une phase A augmente en fonction de de son degré de transparence, pour corriger cet effet d'adsorption on utilise une technique dite l'étalon interne. Cette technique consiste à introduire une phase de référence R parfaitement cristallisée d'une proportion C_R et une surface I_R , on a alors :

$$C_A/C_R = m_{A/R} \cdot I_A/I_R$$

Supposons maintenant un mélange de n phases en proportions $C_1, C_2, \dots, C_n$ et avec le corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) comme étalon interne et d'un pourcentage de 50 %. Les surfaces des pics mesurent alors $I_1, I_2, \dots, I_n$. Si on fait les rapports des équations d'étalonnage deux à deux, la concentration et l'intensité du corindon s'éliminent :

$$C_i/C_j = (m_{i/\text{cor}}/m_{j/\text{cor}}) \cdot I_i/I_j$$

On peut donc s'affranchir de la présence de corindon dans l'échantillon inconnu. Le coefficient I_i/I_{cor} est présent dans les fiches PDF de chaque composé cristallisé. Il est déterminé

expérimentalement à partir d'un échantillon de phase i pure dans un mélange de 50 % de i et 50 % de corindon, on a alors :

$$C_i/C_{\text{cor}} = 1 = m_{i/\text{cor}} \cdot (I_i/I_{\text{cor}})$$

On parle de coefficient « I/I_{cor} », la méthode porte donc le nom de « RIR » pour rapport d'intensité de référence. L'identification des phases et l'analyse semi-quantitative ont été réalisées à l'aide du logiciel X-powder.

2.4.3. Analyse par Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une technique de référence pour la caractérisation des matériaux, son rôle principal réside dans l'identification des groupements fonctionnels en détectant les vibrations caractéristiques de chaque groupement. L'absorption du rayonnement infrarouge (IR) est provoquée par les vibrations fondamentales des liaisons interatomiques. Ces vibrations sont représentées approximativement par des vibrations d'élongation et des vibrations de déformation angulaire. On parle d'absorption d'énergie chaque fois que la fréquence du rayonnement infrarouge incident coïncide avec les mouvements d'une vibration possible des atomes. Cette fréquence est appelée fréquence de résonance [97]. Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre VERTEX 70 balayant le domaine de fréquence entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les échantillons sont utilisés sous forme de pastille cohérente (0.3mg d'échantillon étuvée à 105 °C et mélangé avec 30 mg de KBr).

2.4.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau focalisé d'électrons de haute énergie pour générer une variété de signaux à la surface d'échantillon solide, il en résulte des images en haute résolution de cette surface. Le principe du MEB repose sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Les signaux qui dérivent des interactions électron-échantillon révèlent des informations sur l'échantillon, y compris la morphologie externe (texture), la composition chimique, la structure cristalline et l'orientation des matériaux constituant l'échantillon. Dans la plupart des applications, les données recueillies à partir d'une zone sélectionnée de la surface de l'échantillon sont présentées sous forme d'une image bidimensionnelle affichant des variations spatiales de ses propriétés. Des zones allant d'environ 1 cm à 5 microns de largeur peuvent être visualisées en mode de balayage en utilisant des

techniques de MEB classiques (grossissement allant de 20X à environ 30 000X, résolution spatiale de 50 à 100 nm). Les analyses sont effectuées sur un appareil de type Philips Quanta 200 travaillant à vide poussé. Il est équipé d'un système complet de microanalyse-X (détecteur EDX-EDAX) et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Les échantillons ont été analysés sous forme de grains très fins et collés sur un petit disque noir [97].

2.4.5. Analyse par fluorescence :

La spectroscopie de fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse quantitative et qualitative de la composition chimique d'un échantillon. L'analyse des éléments majeurs et traces dans un matériau par XRF est rendue possible en suivant le comportement des atomes lorsqu'ils interagissent avec le rayonnement. Lorsqu'un échantillon est éclairé par un faisceau intense de rayons X, appelé faisceau incident, une partie de l'énergie est dispersée et une partie est absorbée de manière caractéristique dans l'échantillon. L'échantillon devient sous tension et émet à son tour des rayons X le long d'un spectre de longueurs d'onde. Chaque atome a des niveaux d'énergie spécifiques, de sorte que le rayonnement émis est caractéristique de cet atome. En mesurant l'énergie du rayonnement émis, il est possible d'identifier quels sont les éléments présents dans l'échantillon. De plus, en mesurant l'intensité de l'énergie émise, il est possible de quantifier la quantité d'un élément particulier présent dans un échantillon. Les analyses ont été effectuées sur Spectromètre en dispersion de longueur d'ondes – Type Axios [97].

2.4.6. Analyse par spectroscopie d'absorption atomique :

L'absorption atomique permet de doser des éléments à des concentrations faibles. Elle trouve sa place dans un champ d'application étendu. Son principe est basé sur l'excitation des atomes par adsorption des photons et la création d'un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état excité et à l'état fondamental. Ce plasma est par la suite balayé par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde est identique à celle émise par les atomes excités. L'intensité du faisceau lumineux appliqué, pour l'excitation des atomes est mesurée avant et après passage à travers ces derniers. La quantité absorbée est proportionnelle au nombre d'atomes présents dans la solution à analyser. L'AAS est une méthode quantitative et aussi relative nécessitant la réalisation d'une courbe d'étalonnage. L'appareil utilisé pour analyser nos échantillons est le Spectromètre d'émission atomique ICP AES Ultima 2. Toutes nos analyses ont été effectuées à l'unité d'Appui Techniques à la Recherche Scientifique (UATRS), CNRST.

Chapitre 3

Caractérisation des matières premières

Introduction :

Pour étudier la réactivité des matériaux utilisés comme matière première pour la synthèse des zéolites, il est indispensable de connaître leur nature minéralogique et chimique. L'utilisation des différentes méthodes physico-chimiques de caractérisation permet d'élucider leurs structures. Les propriétés physiques des zéolites synthétisées dépendent étroitement de la composition chimique et minéralogique de la matière première. Ce chapitre décrit la caractérisation des cendres volantes (FA), des cendres des schistes bitumineux (OSA) ainsi que des cendres des schistes bitumineux modifiées (MOSA).

3.1. Les cendres volantes (FA) :**3.1.1. Introduction :**

Les cendres volantes proviennent de la combustion du charbon dans la centrale électrique du Jorf Al Asfar. La nature de ces cendres dépend de plusieurs paramètres : la composition chimique, le type de combustion, le système de filtrage et de dépollution des fumées, le point de prélèvement, la nature de chaudière, etc. Les particules des cendres volantes sont généralement de forme sphérique et de taille comprise entre 0.5 à 100 μm . Elles sont composées en général de SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 . La nature pleine de ces sphères leur confère des propriétés pouzzolaniques ce qui leur permet par la suite de réagir avec l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), et avec des alcalins pour former des phases de Silicates de calcium hydratés.

3.1.2. Composition chimique des cendres volantes :

La composition chimique des cendres volantes est très importante aussi bien pour leurs éventuelles applications, que pour leur impact environnemental [98, 99, 100]. Dans ce travail, les cendres volantes sont calcinées à 900 °C pendant 24 heures pour éliminer les carbones organiques. Le résidu ainsi obtenu présente un aspect différent, et de couleur rougeâtre. Les observations microscopiques montrent l'existence des particules semblables à celles observées dans les cendres non traitées [101-105]. Plusieurs études présentent ces cendres volantes comme un ensemble de particules de forme sphérique, et de composition chimique constituée de Silice, d'alumine et d'oxyde ferrique. Les cendres volantes de Jorf Al Asfar appartiennent à la catégorie des cendres dites Siliceuse. Elles sont composées essentiellement de silice et d'aluminium. Les oxydes de fer, de calcium et de potassium sont présents à des taux mineurs.

Le tableau suivant montre la composition chimique des différents types de cendres (tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Composition chimique en masse des cendres volantes (FA), cendres des schistes bitumineux (OSA) et des cendres des schistes bitumineux modifiées (MOSA)

Constituant	Pourcentage massique		
	FA	OSA	MOSA
Na_2O	0.98	0.31	0.09
MgO	2.10	4.88	3.34
Al_2O_3	34.13	11.33	5.67
SiO_2	49.11	33.36	76.37
P_2O_5	1.48	1.31	0.07
SO_3	0.67	4.92	0.10
K_2O	1.87	1.06	0.31
CaO	3.50	38.74	8.14
TiO_2	1.23	0.46	0.75
Fe_2O_3	4.40	3.31	4.81
MnO	0.05	0.03	0.02
Autres éléments	0.48	0.29	0.33
Total	100.00	100.00	100.00
Rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2.45	5	14.97

La synthèse des zéolites est une application très influencée par la composition chimique de la matière première. Des études récentes montrent l'importance du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ des cendres volantes dans la synthèse des zéolites. En effet, un rapport molaire de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 1 et 3 est approprié à la synthèse des zéolites possédant une basse teneur en Silice et qui par conséquent possèdent une grande capacité d'échange cationique [106 - 108].

3.1.3. Composition minéralogique des cendres volantes :

Les cendres volantes traitées à 900 C° pendant 24 heures montrent un aspect différent, dû aux transformations minéralogiques qui ont eu lieu, les transformations concernent les phénomènes suivants :

- Le quartz subit des changements de phases, mais provient entièrement de la phase minérale initiale.
- La mullite est formée en quantité importante. Elle est issue de la déshydroxylation de la kaolinite.
- Une phase amorphe qui est illustrée dans le spectre de diffraction des rayons X, par un dôme vitreux. Cette phase est formée suite à l'effondrement des minéraux argileux [109 -

111]. La figure suivante montre le spectre DRX des cendres volantes calcinées à 900°C pendant 24 heures.

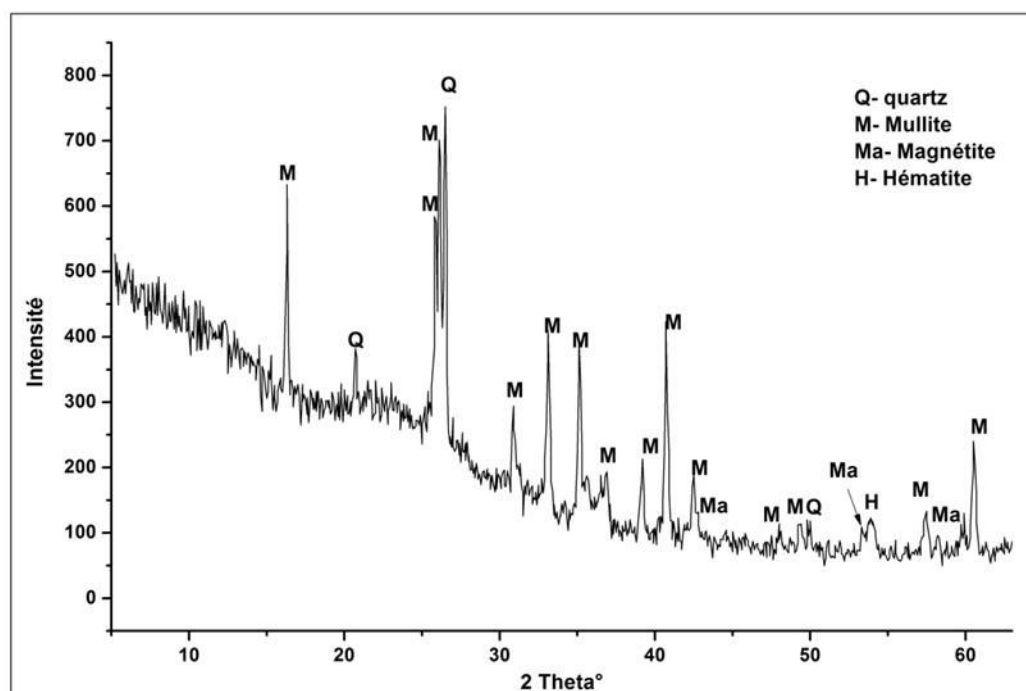


Figure 3.1 : Spectre DRX des cendres volantes calcinées à 900°C pendant 24 heures

L'analyse semi quantitative des cendre volantes, présentée dans le tableau 3.2, montre que la mullite constitue plus de la moitié de la composition minéralogique, tandis que l'hématite et la magnétite ne dépasse pas 1% de cette composition. La phase amorphe de ces cendres constitue 27.6 %, ce qui permet donc de conclure que ces cendres sont relativement bien cristallisées. Le tableau 3.2 montre la composition minéralogique des cendres volantes traitées pendant 24 heures à une température de 900°C.

Tableau 3.2 : Composition minéralogique des cendres volantes calcinées à 900°

Composé	Phase amorphe	Mullite	Quartz	Magnetite	Hématite
Pourcentage massique en %	27.5	54.9	16.2	0.7	0.7

3.1.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier :

Le spectre infrarouge des cendres volantes, calcinées à 900 °C pendant 24 heures, dans la région [400-1400 cm^{-1}] est présenté dans la figure 3.2. L'ensemble des fréquences de vibration est résumé dans le tableau 3.3. Il convient d'indiquer que la bande de vibration située à 465 cm^{-1} est une vibration interne caractérisant la déformation δ des liaisons Si-O et Al-O dans le plan symétrique [112, 113]. En ce qui concerne la bande de vibration à 565 cm^{-1} , elle est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O}$ associée à la mullite. Pour ce qui est de la bande de faible intensité située vers 694 cm^{-1} , elle est caractéristique du quartz, attribuée aux vibrations de déformation [114, 115]. Les bandes des vibrations situées à 732 cm^{-1} , à 832 cm^{-1} et à 910 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$ des tétraèdres de la mullite [103]. Le doublet à 776 cm^{-1} et 794 cm^{-1} est un doublet très caractéristique du quartz, il est associé au mode des vibrations d'élongation symétriques des liaisons Si-O [112, 113]. La bande très intense à 1082 cm^{-1} est attribué aux élongations asymétriques des liaisons Al-O-Si associé à la mullite, tandis que la bande intense à 1166 cm^{-1} est due aux élongations asymétriques des liaisons Si-O-Si associée au gel de silice.

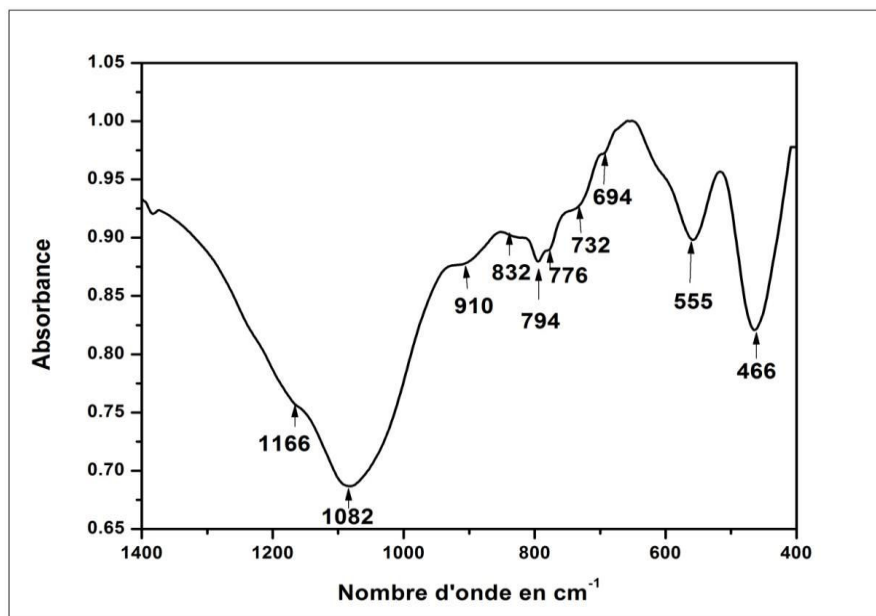


Figure 3.2: Spectre Infrarouge des cendres volantes calcinées à 900 °C

Tableau 3.3: Attribution des bandes de vibration observées à la figure 3.2

F: forte ; Tf : très forte ; f : faible ; Tf : très faible ; M : moyenne

Fréquences de vibration	Attribution
466 M	δ (Si ; Al)–O
555 f	$\nu\text{Al}^{\text{VI}}\text{–O}$
694 Tf	δ si–O–Si
732 Tf	$\nu\text{Al–O}$
775 Tf	$\nu_{\text{sy}} \text{Si–O– Si}$
794 Tf	$\nu_{\text{sy}} \text{Si–O– Si}$
910 Tf	$\nu\text{Al}^{\text{IV}}\text{–O}$
1082 TF	$\nu_{\text{asy}} \text{Al–O– Si}$
1166 Tf	$\nu_{\text{asy}} \text{Si–O– Si}$

3.1.5. Morphologie des cendres volantes :

Les cendres volantes de Jorf Al Asfar sont analysées au microscope électronique à balayage MEB. La figure 3.3.a. illustre un domaine représentatif de ces cendres. Les particules sont en général de forme sphérique et de nature lisse. Le caractère lisse est dû essentiellement à la présence des phases amorphes [56]. L'analyse élémentaire sur la surface d'une sphère est réalisée par spectroscopie X à dispersion d'énergie EDXS (figure 3.3.b). La teneur en Aluminium et en Silice suggère qu'il s'agit d'une sphère de la mullite [113, 100]

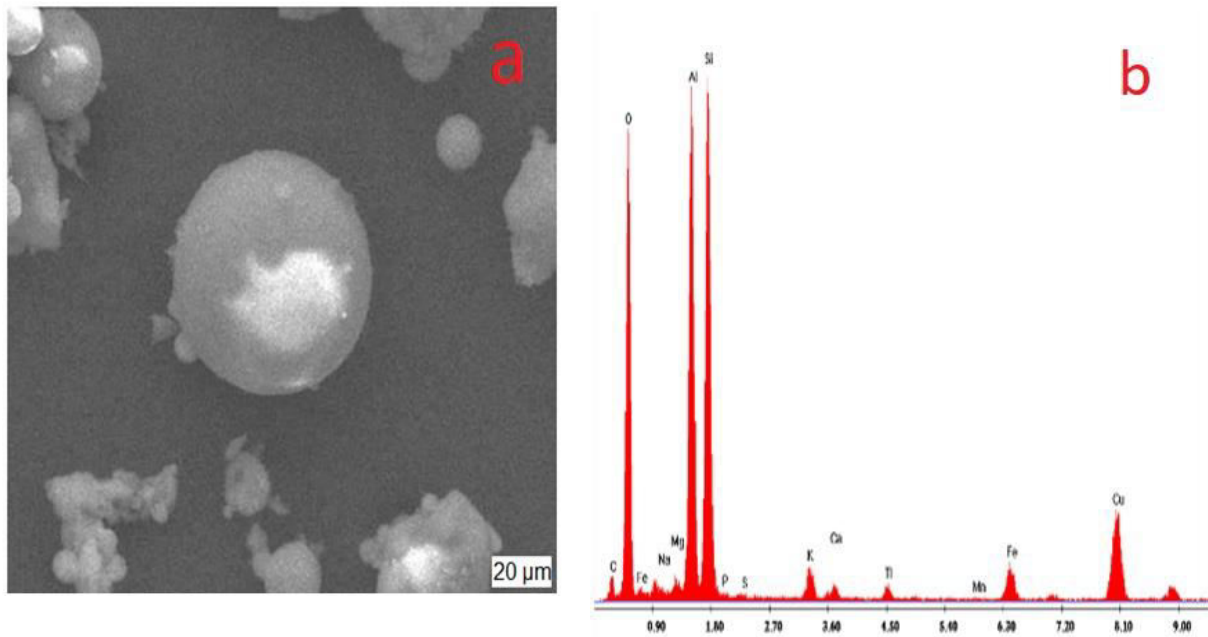


Figure 3.3: (a) Aspect général des cendres volantes de Jorf Al asfar, (b) Spectre EDS de la sphère (centre).

3.2. Les cendres des schistes bitumineux (OSA) :

Introduction :

Les principaux gisements des schistes bitumineux au Maroc se trouvent à Tarfaya et Timahdit. Le gisement de Timahdit se situe dans la chaîne du Moyen Atlas à une altitude variant entre 1700 et 2300 m. Il est localisé à 240 Km environ au Sud-Est de Rabat. La série bitumineuse est divisée en quatre couches lithologiques (T, Y, X et M) qui sont corrélées sur tout le gisement [5, 117]

3.2.1. Aspect géologique et minier :

Le gisement de Timahdit est constitué par deux bassins différents : le bassin Nord-ouest dénommé le synclinal d'El Koubbat couvrant une superficie de 250 Km², et le bassin Sud-est appelé le synclinal d'Angueur de 100 Km² environ, séparés l'un de l'autre par l'anticlinal de Jbel Hayane. Le bassin Nord-est est considéré comme la zone la plus riche du gisement, il est caractérisé par une épaisseur importante des schistes bitumineux [117].

Selon la teneur en huile, la production d'un baril d'huile des schistes bitumineux nécessite la mise en œuvre de 2 à 3 tonnes de roches. Nous notons que les schistes bitumineux contiennent un pourcentage moins élevé de matière organique que le charbon. La matrice minérale est composée essentiellement de carbonates (calcite et dolomite), du quartz et des argiles plus rarement de l'anhydrite de la pyrite et de l'apatite. Les propriétés physico-chimiques des schistes de Timahdit sont présentées dans le tableau 3.4 [118].

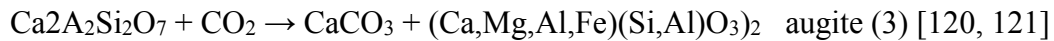
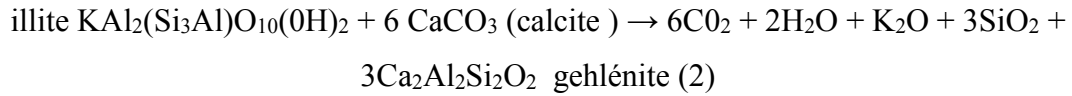
Tableau 3.4: Propriétés physico-chimiques des schistes bitumineux de Timahdit [118]

Désignation	Timahdit
Humidité	7,017
Densité	2.243
PCS (Kcal/kg)	1,4361
CO ₃ (poids%) ²³	23,2
Kérogène (poids%)	17,7
Cendres (poids%)	65.3
Carbone Organique (poids%)	12.9
Carbone Minéral (poids%)	4.6
Carbone total (poids%)	17.5
Soufre Organique (poids%)	1.6
Soufre Minéral (poids%)	0.7
Soufre total (poids%)	2.3

3.2.2. Analyse chimique et minéralogique :

Les schistes bitumineux sont soumis au préalable à une calcination à 900 °C pendant 24 heures. Durant ce traitement thermique la calcite, la dolomite, la pyrite et les argiles se décomposent et libèrent les oxydes suivants : CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ et SiO₂. Ces éléments réagissent entre eux selon un ordre bien défini [119]. La wollastonite est formée par la réaction de la calcite avec la silice (réaction 1), tandis que la réaction de la calcite et la silice avec l'oxyde d'aluminium aboutit à l'apparition de la gehlénite (réaction 2). Cependant, cette phase

semble être métastable qui est transitoire, et réagit avec MgO et Fe_2O_3 pour donner lieu à l'augite (réaction 3)



Le spectre de diffraction des rayons X des cendres des schistes bitumineux (OSA) est présenté dans la figure 3.4.

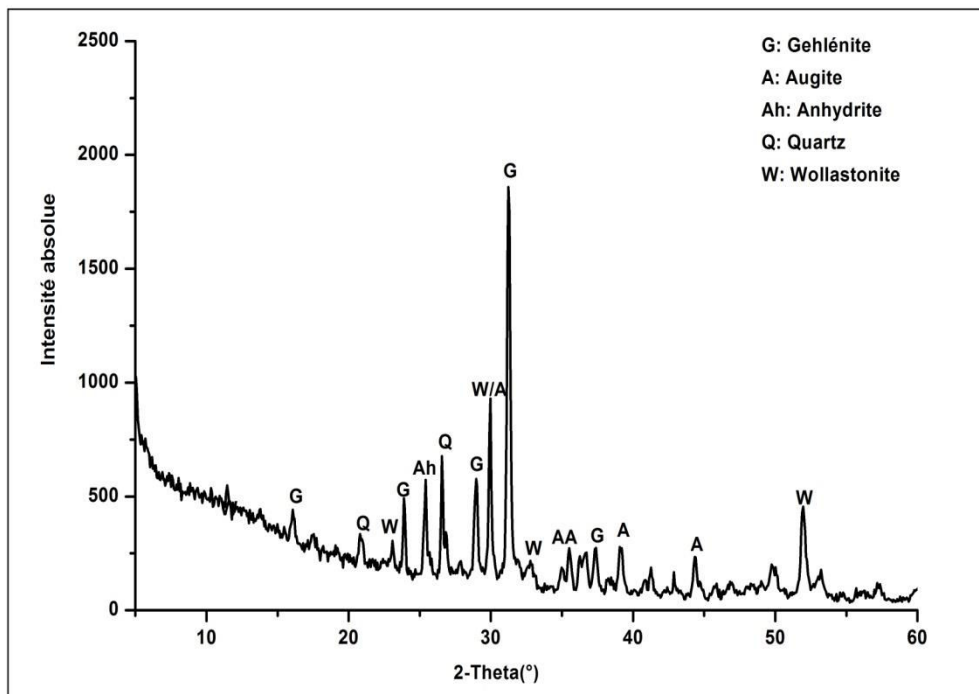


Figure 3.4: Spectre DRX des cendres des schistes bitumineux calcinées à 900°

L'analyse semi quantitative montre que la wollastonite, la gehlénite et l'augite constituent les phases majeures tandis que l'anhydrite et le quartz ne se sont qu'en petite quantité. Une phase vitreuse est présente dans le spectre de diffraction dans la zone ($25^\circ < 2\theta < 32^\circ$). Cette phase constitue 29.4 % de la composition totale des cendres des schistes bitumineux. La position de cette phase dans le spectre DRX indique qu'elle est constituée d'aluminosilicates de calcium. Le tableau 3.5 donne la Composition minéralogique des cendres des schistes bitumineux calcinées à 900 °C pendant 24heues.

Tableau 3.5: Composition minéralogique des cendres des schistes bitumineux calcinées à 900 °C pendant 24 heures

	Phase amorphe	Wollastonite	Quartz	Gehlénite	Augite	Anhydrite
Pourcentage massique	29.4	23.5	4.4	13.9	20.3	08.5

3.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier :

Le spectre infrarouge à transformée de fourier, des cendres des schistes bitumineux traitées à 900°C, est présenté dans la figure 4.2. Les bandes Intenses situées entre 1200 cm^{-1} et 850 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétriques des liaisons Si–O–Si et O–Si–O [122]. Les bandes les plus intenses dans ce domaine situé à 1020 cm^{-1} et 971 cm^{-1} sont attribuées au pont siloxane Si–O–Si tandis que les bandes situées à 937 cm^{-1} , 906 cm^{-1} et 860 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibration de la silanol terminal [122]. Ces bandes sont des bandes caractéristiques de la wollastonite, la gehlénite et l'augite [122] Tandis que la phase amorphe est caractérisée par la bande située à 1152 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons Si–O–Si. Les bandes de faible intensité situées entre 850 cm^{-1} et 550 cm^{-1} caractérisent les vibrations de déformation des liaisons Si–O–Si. Les bandes situées à 677 cm^{-1} , 645 cm^{-1} et 567 cm^{-1} indiquent la présence de la wollastonite [123, 124]. En outre, les bandes situées à 825 cm^{-1} , 712 cm^{-1} et 604 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibration d'élongation asymétrique des liaisons O–C–O et O–S–O dans le plan et hors le plan des carbonates et des sulfates. La dernière rangée des bandes d'intensité considérable est située entre 550 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Les bandes de cette rangée sont difficiles à attribuer à cause de leur chevauchement, l'interprétation est basée sur les anciennes publications. Les bandes situées à 515 cm^{-1} et 478 cm^{-1} sont affectées aux vibrations de déformations de la liaison O–Mg–O (O terminal), tandis que les bandes situées à 437 cm^{-1} et 422 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibration d'élongation de la liaison Al–O des octaèdres AlO_6 [125, 126]. Le tableau 3.5 résume l'ensemble des fréquences observées et leurs attributions.

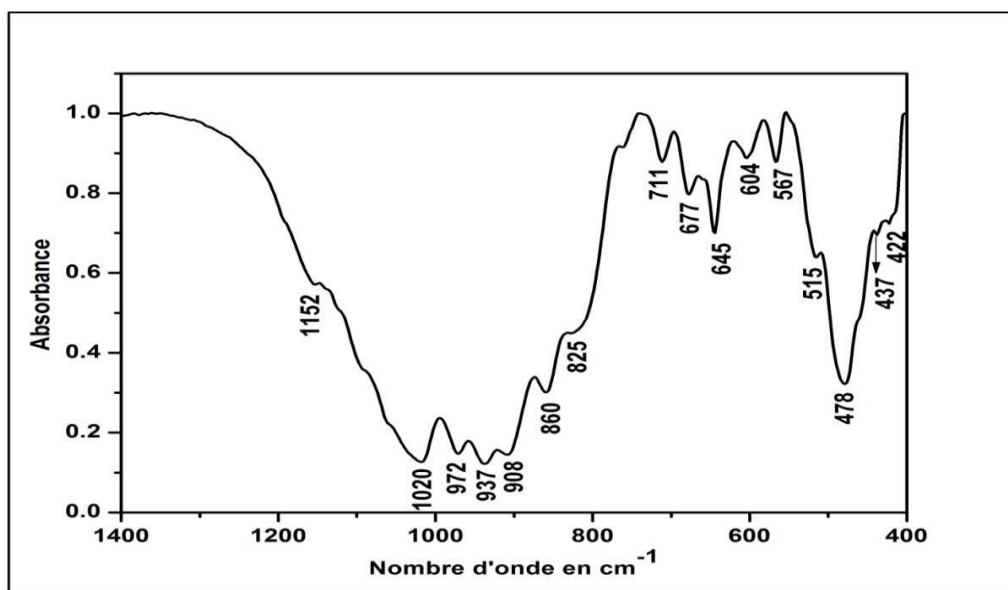


Figure 3.5 : Spectre Infrarouge des cendres des schistes bitumineux à 900 °C pendant 24 heures.

Tableau 3.6 : Attribution des bandes de vibration observées à la figure 3.5

F: forte ; TF : très forte ; f : faible ; Tf : très faible ; M : moyenne

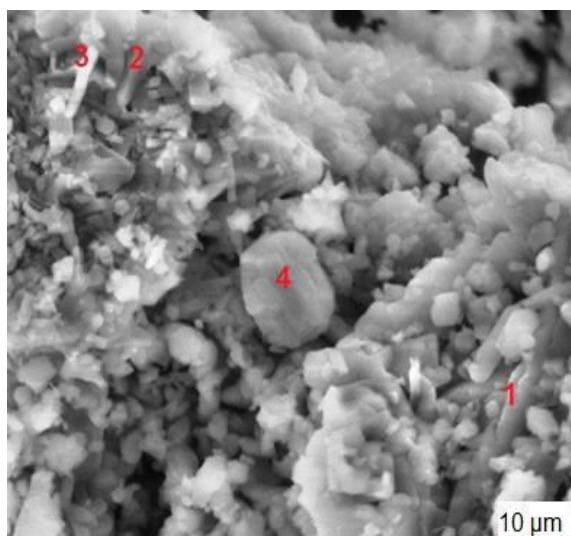
Fréquences de vibration	Attribution
422 F	$\nu \text{Al}^{\text{VI}}\text{--O}$
437 f	$\nu \text{Al}^{\text{VI}}\text{--O}$
478 F	$\delta \text{O--Mg--O}$
515 f	$\delta \text{O--Mg--O}$
567 Tf	$\delta \text{Si--O--Si}$
604 Tf	$\nu_{\text{sy}} \text{O--S--O/ O--C--O}$
645 f	$\delta \text{si--O--Si}$
677 T f	$\delta \text{si--O--Si}$
711 Tf	$\nu_{\text{asy}} \text{O--S--O/ O--C--O}$
825 M	$\nu_{\text{asy}} \text{O--S--O/ O--C--O}$
860 F	$\text{O--Si-- OH Silanol terminal}$
908 TF	$\text{O--Si-- OH Silanol terminal}$
937 TF	$\text{O--Si-- OH Silanol terminal}$
972 TF	$\text{Si--O-- Si pont siloxane}$
1020 TF	$\text{Si--O-- Si pont siloxane}$
11 52 M	$\nu_{\text{asy}} \text{Si--O-- Si}$

3.2.4. Morphologie des cendres des schistes bitumineux :

Les particules des cendres des schistes bitumineux, traitées à 900°C pendant 24 heures, ont tendance à se regrouper en agrégats de taille différente. La figure 3.6.1 montre la morphologie des différentes structures observées par microscopie électronique à balayage. On note que la plupart de ces structures sont de forme allongée. Le quartz est isolé, et montre des atomes de carbone intégrés sur sa surface (figure 3.6.2).

L'analyse par MEB montre des formes aciculaires bien cristallisées, qui sont caractéristiques de la wollastonite (structure1) [120]. La gehlénite correspond à des formes tétraogonales (structure2). Les aiguilles brillantes et les prismes regroupés en paquet peuvent être attribuer à l'augite (Structure 3) [120]. En outre, la forme pseudo cubique (structure 4), observée au milieu de l'agrégat, peut être attribuée à l'anhydrite.

1



2

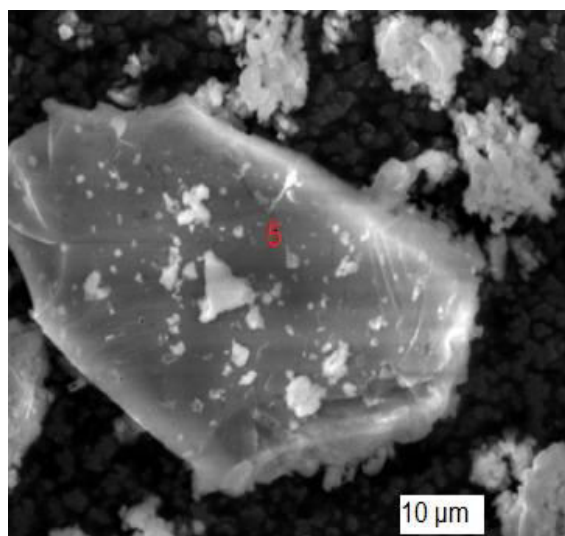


Figure 3.6 : Images MEB des cendres des schistes bitumineux 1 : Wollastonite, 2 : Gehlénite, 3 : Augite, 4 : Anhydrite, 5 : Quartz

L'analyse élémentaire par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie EDS des différentes structures observées par MEB est présentée dans la figure 3.7. Les spectres 1, 2 et 3 associés aux différentes structures montrent les éléments suivant Si, Al, Ca, C, O, Mg et Fe. Les résultats ainsi obtenus laissent suggérer que les pics de ces éléments correspondent à la gehlénite et l'augite (structure 2 et 3). Alors que le soufre est l'élément principal de l'anhydrite ce qui confirme les résultats obtenus par la technique MEB (structure 4) [127]. Le spectre 5 du

quartz montre que le Silicium est l'élément principal de la phase examinée ce qui permet de conclure que cette dernière correspond au quartz.

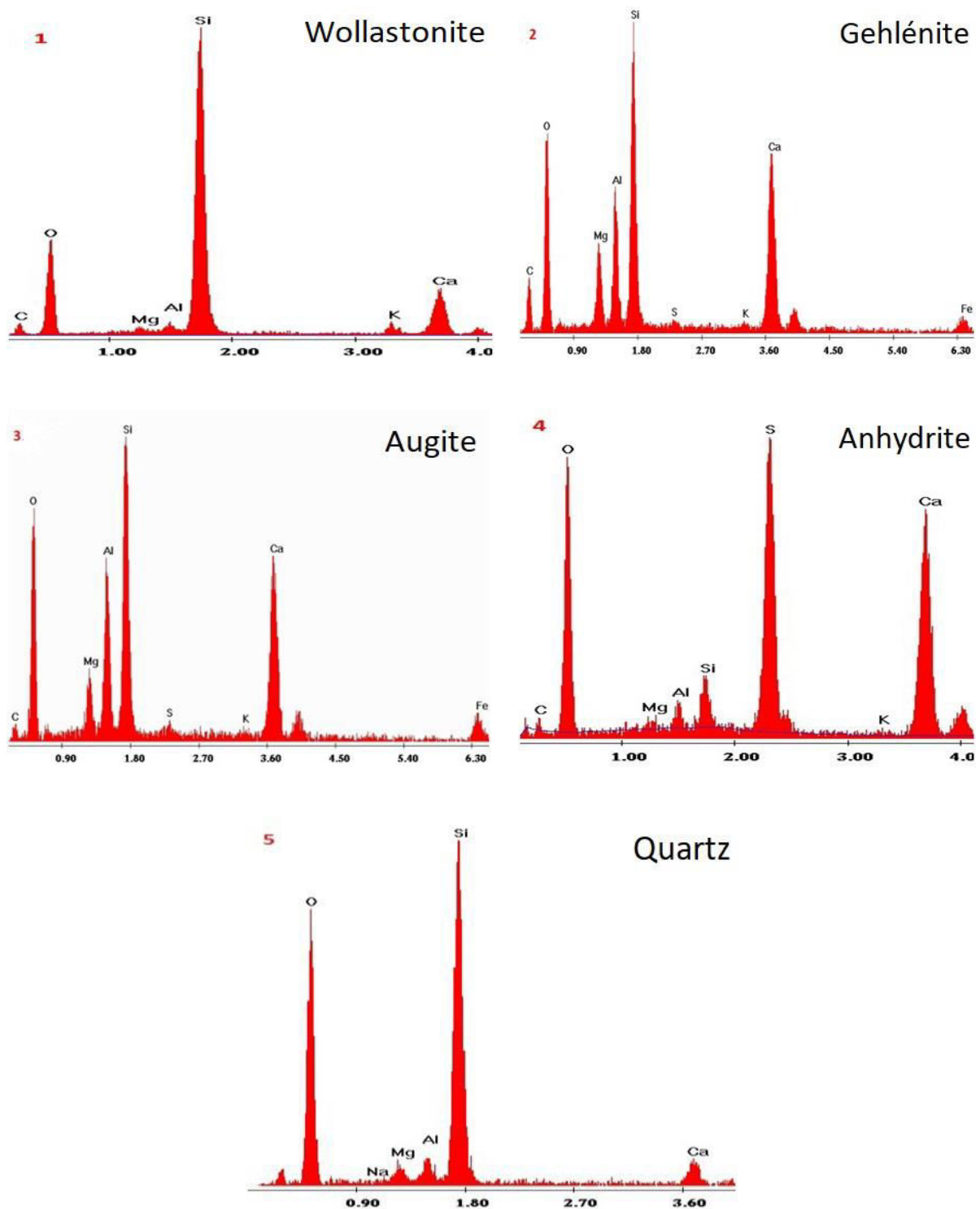


Figure 3.7 : Spectres EDS des Images MEB des cendres des schistes bitumineux
1 : Wollastonite, 2 : Gehlénite, 3 : Augite, 4 : Anhydrite, 5 : Quartz.

3.3. Les cendres des schistes bitumineux modifiées (MOSA) :

3.3.1. Analyse chimique et minéralogique :

Le traitement des cendres des schistes bitumineux avec l'acide nitrique met en évidence la dissolution de la wollastonite, la gehlénite et l'anhydrite. Les pics correspondants à l'augite et le quartz se sont intensifiés. Le spectre de diffraction des rayons X (figure 3.8) montre l'apparition d'une bosse centrée autour de 21° relative à la phase vitreuse. Cette position indique qu'il s'agit bien de la silice amorphe. Le pourcentage total de la phase vitreuse est estimé à 50% (Tableau 3.7).

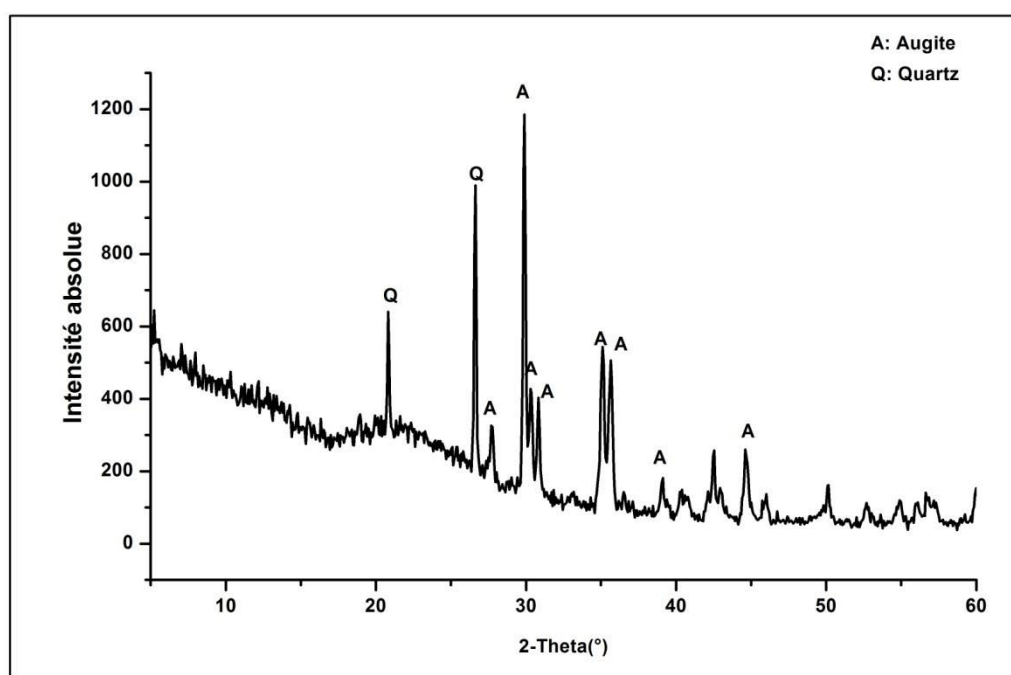


Figure 3.8 : Spectre DRX des cendres des schistes bitumineux modifiées.

Tableau 3.7 : Composition minéralogique des cendres des schistes bitumineux modifiées.

	Phase amorphe	Wollastonite	Quartz	Gehlénite	Augite	Anhydrite
Pourcentage massique	50.0	-	15.7	-	34.3	-

3.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier :

Le spectre infrarouge à transformée de fourier dans la région $[1400-400 \text{ cm}^{-1}]$ des cendres des schistes bitumineux modifiées est représenté dans la figure 3.9. L'analyse du spectre montre qu'il est constitué principalement des bandes liées à l'augite. La bande large située autour de 1103 cm^{-1} est une bande caractéristique des pyroxènes à faible teneur en Ca ($< 15 \%$) [128]. La seconde bande située à 970 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement du pont siloxane Si-O-Si. Tandis que les bandes situées à 920 et 877 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibration interne des silanols O-Si-OH. Les bandes de faible intensité à 609 , 638 et 665 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibration de déformation des liaisons Si-O-Si. Les bandes situées à 803 et 695 cm^{-1} sont caractéristiques de la silice elles sont attribuées respectivement au mode de vibration d'élongation symétrique et au mode de vibration de déformation des liaisons Si-O-Si. Enfin, les bandes situées à 528 cm^{-1} et 470 cm^{-1} sont attribuées au mode vibration de déformation des liaisons Si-O-Al [129]. Le tableau 4.9 résume l'ensemble des fréquences et leurs attributions.

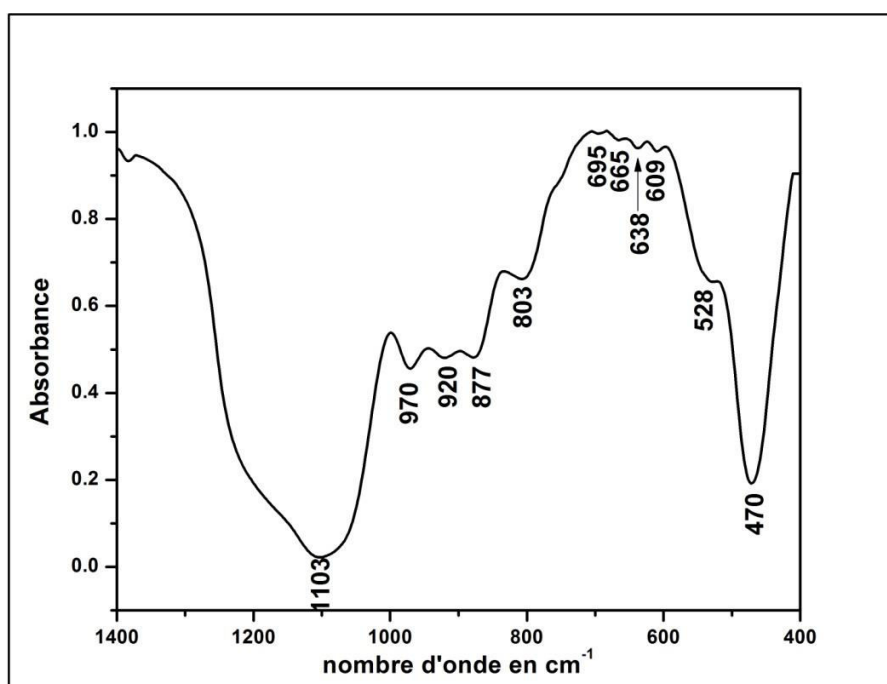


Figure 3.9 : Spectre infrarouge des cendres des schistes bitumineux modifiées (MOSA)

Tableau 3.8 : Attribution des bandes de vibration observées à la figure 3.9
 F : forte ; Tf : très forte ; f : faible ; Tf : très faible ; M : moyenne

Fréquences de vibration	Attribution
470 F	δ si-O-Al
528 f	δ si-O-Al
638 Tf	δ si-O-Si
609 Tf	δ si-O-Si
638 Tf	δ si-O-Si
665 Tf	δ si-O-Si
695 Tf	δ si-O-Si
803 f	ν_{sy} Si-O-Si
877 M	O-Si- OH Silanol terminal
920 M	O-Si- OH Silanol terminal
972M	Si-O- Si pont siloxane
1103 TF	Si-O- Si pont siloxane

3.3.3. Morphologie des cendres des schistes bitumineux modifiées :

L'analyse morphologique des images MEB des cendres bitumineuses modifiées montre deux structures distinctes, la première est celle d'augite avec ses aiguilles et prismes (figure 3.10.a) [127], et la deuxième est sous forme d'agrégats lumineux irréguliers contenant des pores qu'on peut les attribuer à la silice (figure 3.10.b). L'analyse élémentaire par EDS de la première structure a montré que les éléments Si, Al, Mg et Ca sont les éléments majeurs de la composition chimique de la structure de la figure 3.10.a, tandis que pour la figure 3.10.b on voit que le pic du Si est le pic le plus intense.

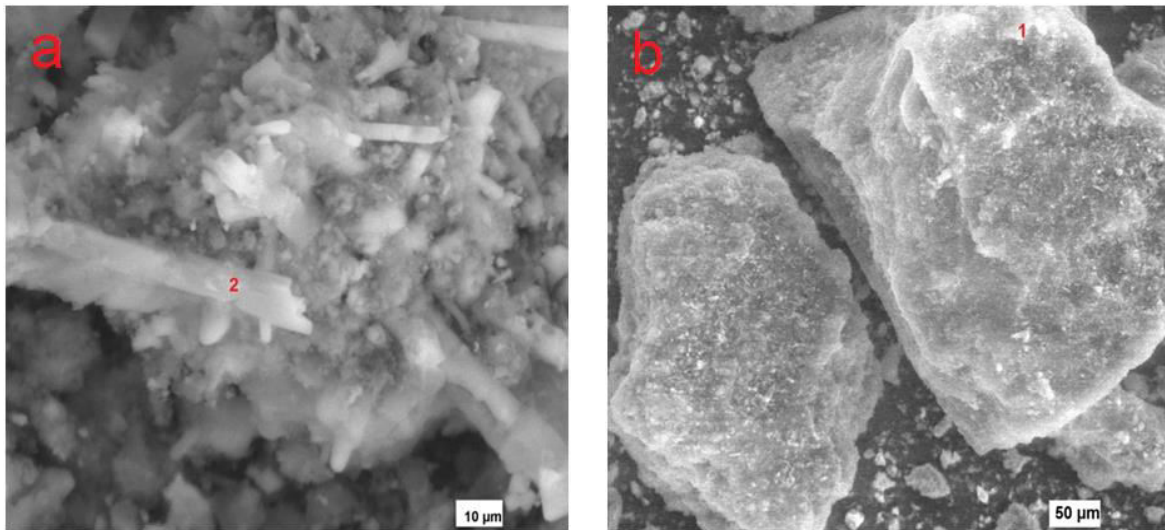


Figure 3.10 : Images MEB des cendres des schistes bitumineux modifiées 1 : Silice, 2 : Augite.

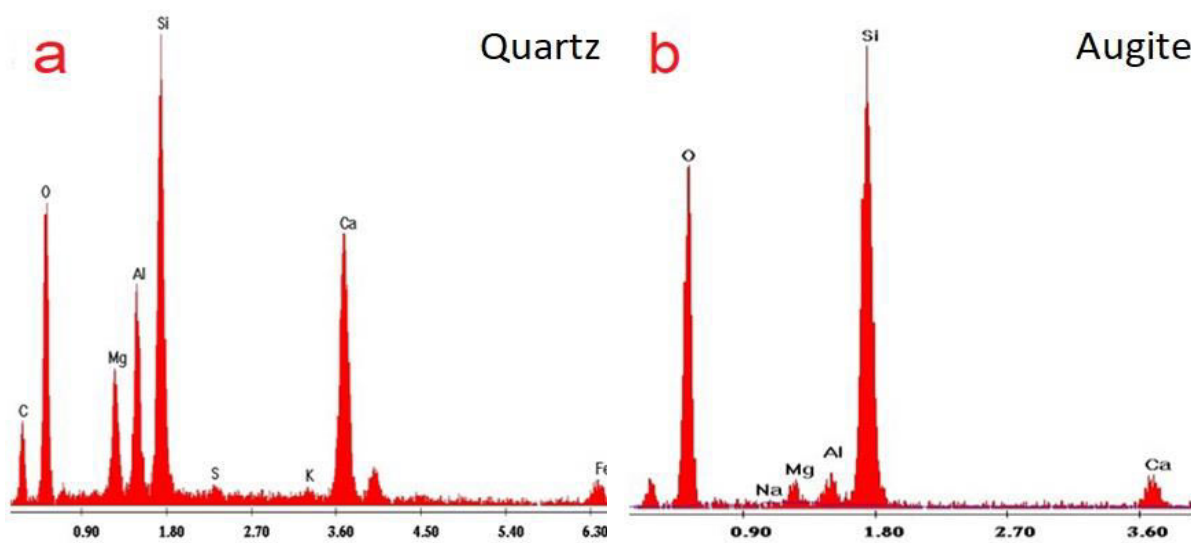


Figure 3.11 : Spectres EDS des Images MEB des cendres des schistes bitumineux modifiées 1 : Silice, 2 : Augite.

3.4. Conclusion :

Les résultats de la caractérisation physico-chimique montrent que les cendres volantes présentent des qualités appropriées à la synthèse des zéolites, contrairement aux cendres des schistes bitumineux (OSA) dont la composition chimique présente une grande quantité de Ca liée à la gehlénite. L'activation alcaline de ces cendres aboutit à la formation d'une phase C-

H-S sous forme de tobermorite [6]. Pour contourner cet obstacle, nous avons modifié la composition chimique des OSA par un traitement acide. Les résultats de la caractérisation par la DRX et la MEB, des cendres des schistes bitumineux modifiées MOSA, ont montré la disparition totale de la wollastonite et la gehlénite.

Chapitre 4

Synthèse des zéolites à partir des cendres volantes et des cendres des schistes bitumineux modifiées

Introduction :

Dans ce chapitre, nous étudions la synthèse des zéolites à partir des cendres volantes (FA) et des cendres des schistes bitumineux modifiées (MOSA). Nous avons évalué expérimentalement l'efficacité des deux méthodes de synthèse. À savoir la synthèse par chauffage à reflux et celle par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux. Les résultats ont montré qu'il est possible d'obtenir les zéolites à partir des cendres volantes et des cendres des schistes bitumineux modifiées en utilisant les deux méthodes de synthèse. Cependant, un taux de cristallinité élevé a été observé pour le cas de l'usage de la fusion alcaline comme étape préalable.

4.1. Synthèse des zéolites à partir des cendres volantes

4.1.1. Synthèse par chauffage à reflux :

Les conditions expérimentales et les produits obtenus ainsi que le rendement sont présentés dans le tableau 4.1. La synthèse des zéolites est réalisée par chauffage à reflux des cendres volantes pendant 24 heures, à une température égale à 100°C. À cet effet, une masse des cendres volantes est égale à 5g est dissoute dans une solution de NaOH de normalité comprise entre 0.5 et 8N. La suspension est agitée pendant une heure. Le volume de la solution aqueuse est de 10 ml/g soit 50 ml de la solution alcaline. NaOH agit comme un fort agent de minéralisation [130, 131].

Tableau 4.1 : Les conditions expérimentales de la synthèse des zéolites à partir des FA par chauffage à reflux et le rendement des zéolites formées

Test e	Matériel de départ FA (g)	Concentration de NaOH (N)	Rapport L/S (ml/g)	Chauffage à reflux		Produit synthétisé	Taux de cristallinité
				T(°C)	T(h)		
ZV ₁	5	0.5	10	100	24	Na-P1	06.7 %
ZV ₂	5	1	10	100	24	Na-P1	10 %
ZV ₃	5	2	10	100	24	Na-P1	27.1 %
ZV ₄	5	4	10	100	24	Na-P1	31.1 %
ZV ₅	5	6	10	100	24	SOD	44.6
ZV ₆	5	8	10	100	24	SOD	74.4 %

On note que la dissolution des cendres est d'autant plus élevée que l'alcalinité du milieu aqueux est importante [132, 145].

4.1.1.1. Analyse par diffraction des rayons X :

L'analyse par diffraction des rayons X est la technique adoptée pour caractériser les phases solides formées d'un point de vue cristallographique. La figure 4.1 présente les spectres de diffraction des rayons X des systèmes NaOH-cendres volantes traités par chauffage à reflux. On note que les cendres volantes, mises en solution de NaOH 0.5 N, conduisent la disparition de la fraction vitreuse. Toutefois, l'intensité des pics du quartz et de mullite n'a pas changé, alors que de nouveaux pics de faible intensité, relatifs à la formation de la zéolite Na-P1, sont apparus. On note aussi que le taux de cristallinité de Na-P1 augmente de 6.7% à 31.1% lorsque la concentration de NaOH augmente de 0.5 à 4 N, alors que l'intensité des pics du quartz diminue dans ce cas rapidement, tandis que celle des pics de la mullite diminue lentement. Pour une concentration de NaOH de 6N, la zéolite Na-P1 a disparu complètement au profit d'une nouvelle phase zéolitique qui correspond à la sodalite. En effet la dissolution du quartz a fait augmenter le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ce qui a affecté la nature de la zéolite formée. Pour des cendres volantes traitées avec 8N de NaOH, le quartz est complètement dissout et la cristallinité de la sodalite a atteint 74.4 %. Juan et al [132] ont rapporté que la cristallinité de la sodalite augmente avec la quantité de mullite dissoute.

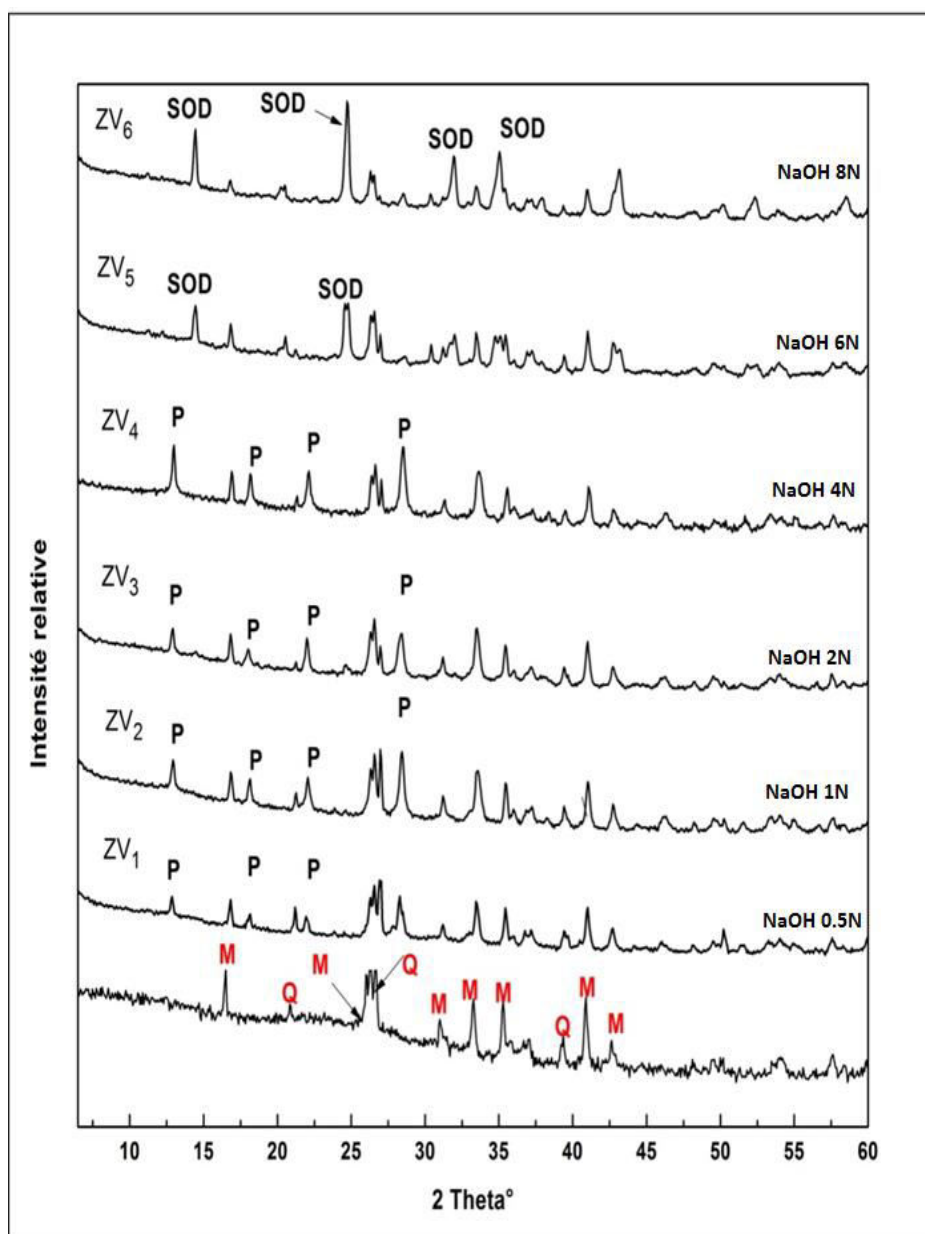


Figure 4.1: Spectres de diffraction des rayons X après réaction de zéolitisation des cendres volantes pour différentes concentrations de NaOH, M : mullite, Q : quartz, P : zéolite Na-P1 ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), S : la sodalite ($\text{Na}_{7.6}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot (\text{CO}_3)$)

4.1.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La figure 4.2 illustre les spectres FTIR des produits obtenus après activation des cendres volantes avec une solution de NaOH de 1 à 8 N respectivement. Les résultats obtenus montrent l'apparition de nouveaux pics accompagnés de la disparition des pics caractéristiques des cendres volantes. Un déplacement d'autres pics est relevé en fonction de la concentration de NaOH. Les bandes dans la région $420 - 500 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux déformations internes des tétraèdres des zéolites $\delta \text{ O}-(\text{Si} ; \text{Al})-\text{O}$. La bande originale située à 466 cm^{-1} est décalée vers

les basses longueurs d'ondes, au fur et à mesure que la concentration de NaOH augmente. La deuxième bande autour de 458 cm^{-1} , attribuée aussi au même mode de vibration, indique la présence de Sodalite [133,134]. Les bandes dans la région $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ sont associées aux vibrations des doubles anneaux à 4 et 6 atomes. La bande initiale à 555 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{Al}^{\text{VI}}\text{--O}$, est déplacée légèrement vers les basses longueurs d'ondes, son intensité augmente puis diminue suivant l'augmentation de la concentration de NaOH. La bande située à 607 cm^{-1} caractérisant le double anneau à 6 atomes de sodalite, n'apparaît qu'après activation des cendres volantes avec une solution de NaOH de forte concentration ($\geq 6\text{ N}$) [135]. On note la disparition des bandes de vibration située à 732 et à 910 cm^{-1} caractérisant les vibrations d'élongation $\text{Al}^{\text{IV}}\text{--O}$ des tétraèdres de la mullite, la première est remplacée par une bande située à 740 cm^{-1} qui augmente en intensité avec l'augmentation de la concentration de NaOH, tandis que la deuxième est déplacée vers les basses longueurs d'ondes avec diminution d'intensité jusqu'à disparition totale pour des concentrations de $\text{NaOH} > 2\text{ N}$. Le même comportement est observé pour le doublet caractéristique du quartz situé respectivement à 774 et 794 cm^{-1} . Une nouvelle bande d'intensité très faible située à 700 cm^{-1} est apparue quand la concentration de NaOH dépasse 4 N , elle est attribuée aux étirements symétriques de $\text{Al}^{\text{IV}}\text{--O}$. Dans la région $950\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, 3 bandes sont détectées à 1013 , 1080 et 1163 cm^{-1} , elles sont attribuées aux élongations asymétriques des liaisons O--(Si ; Al)--O et $(\text{Si ; Al})\text{--O--(Si ; Al)}$ [134-139]. Le changement de fréquence d'adsorption, en fonction de la concentration de NaOH, est lié à l'effet de la composition c.-à-d. le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [139].

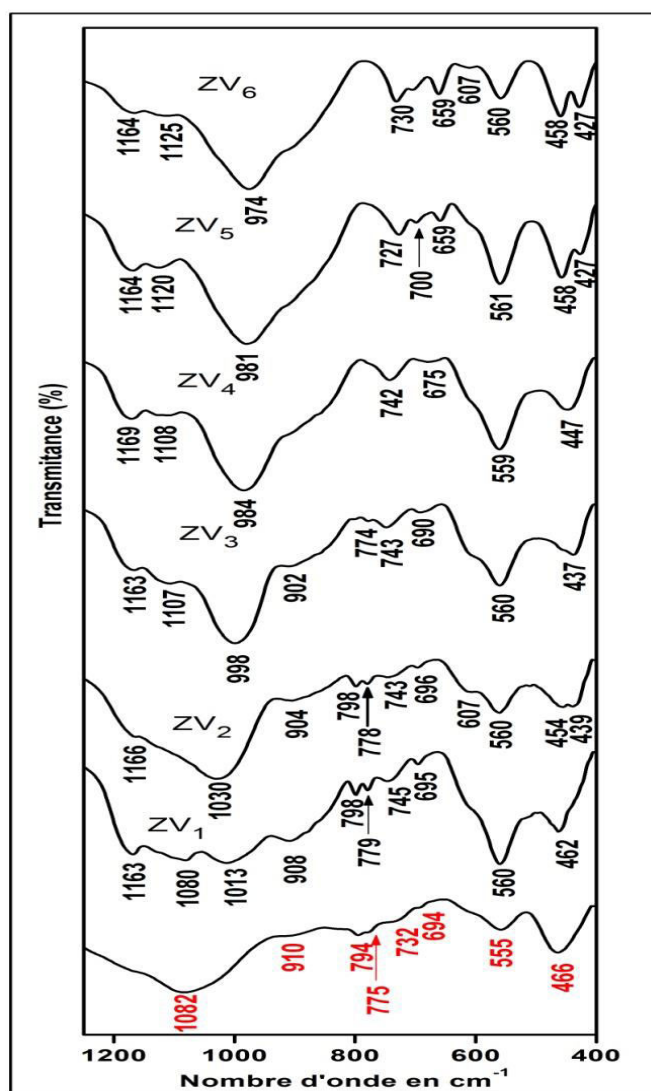
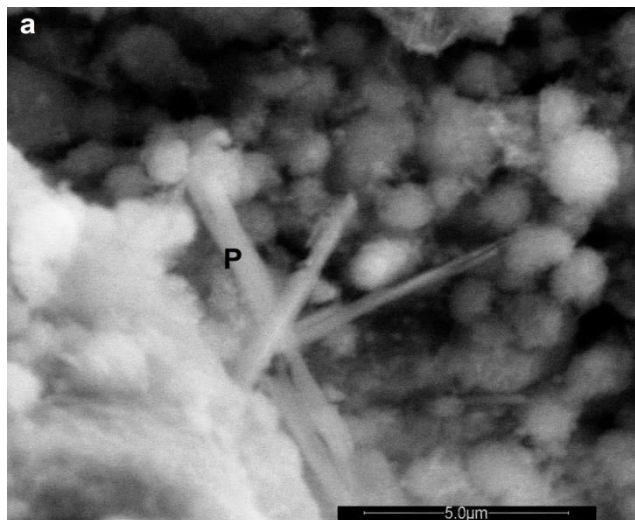


Figure 4.2 : Spectres infrarouges des cendres volantes après réaction de zéolitisation pour différentes concentrations de NaOH.

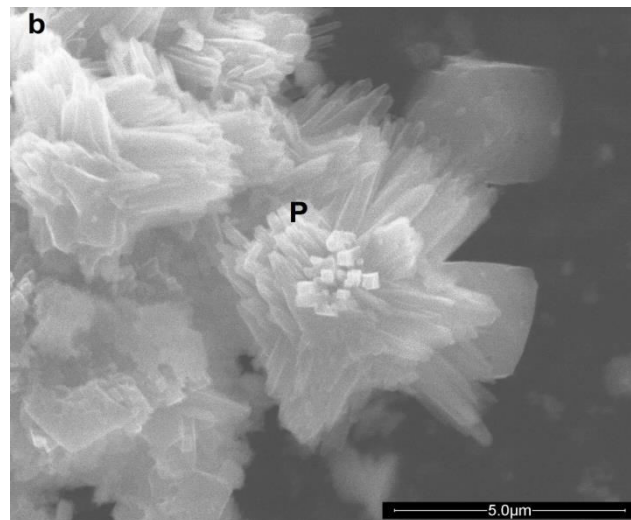
4.1.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'analyse de la phase zéolitique obtenue après traitement thermique des systèmes FA-NaOH, est menée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats obtenus montrent un changement de la morphologie des cendres traitées. Ceci est dû à la dissolution de des constituants initialement présents et l'apparition de nouvelles phases cristallines associées aux zéolites. L'image 4.3.a. montre des particules sphériques associées à des phases amorphes ainsi que des agrégats lamellaires. Les derniers ont été identifiés par diffraction des rayons X en tant que zéolite Na-P1. La morphologie identifiée a été signalée par Lee et al [140], Moutsatsou, Srinivasan, Grutzeck et Mainganye [141-143]. Une augmentation de la concentration de NaOH conduit à une augmentation du taux de cristallinité de Na-P1. Par conséquent, les agrégats lamellaires deviennent plus importants alors que les phases amorphes

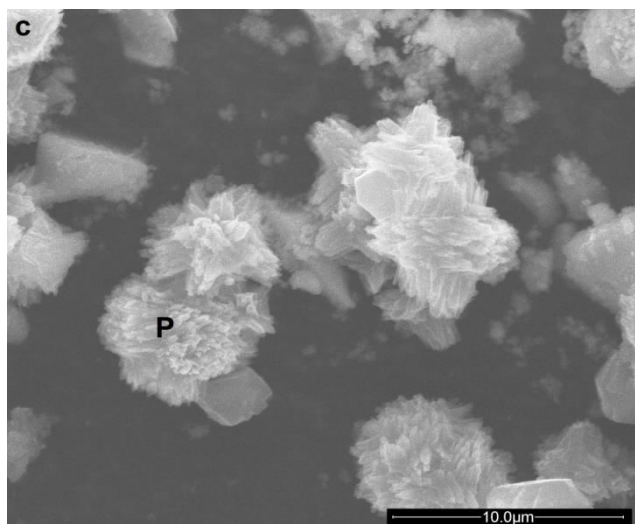
sont totalement absentes (images 4.3.b, 4.3.c et 4.3.d). La sodalite est la phase cristalline représentée par des bâtonnets croisés orientés dans toutes les directions (images 4.3.e et 4.3.f) [142, 143].



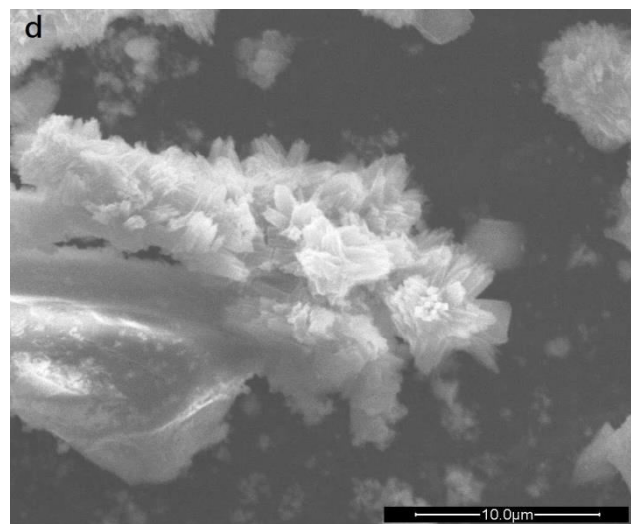
a: L/S: 10, FA 5 g+ NaOH 0.5 N, 24 h, 100 °C



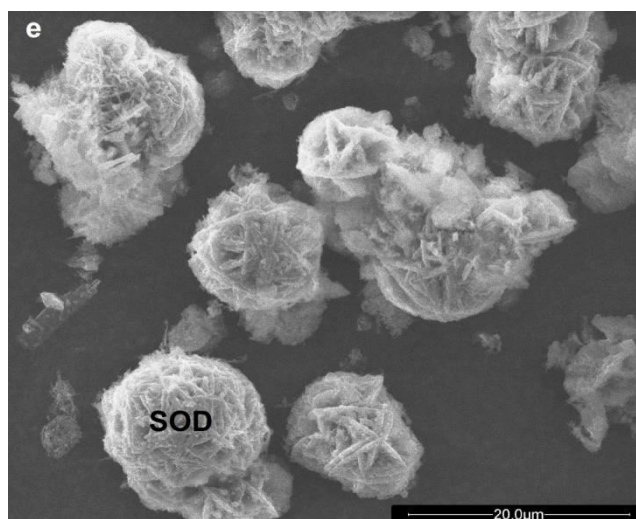
b: L/S : 10, FA 5g+ NaOH 1 N, 24 h, 100 °C



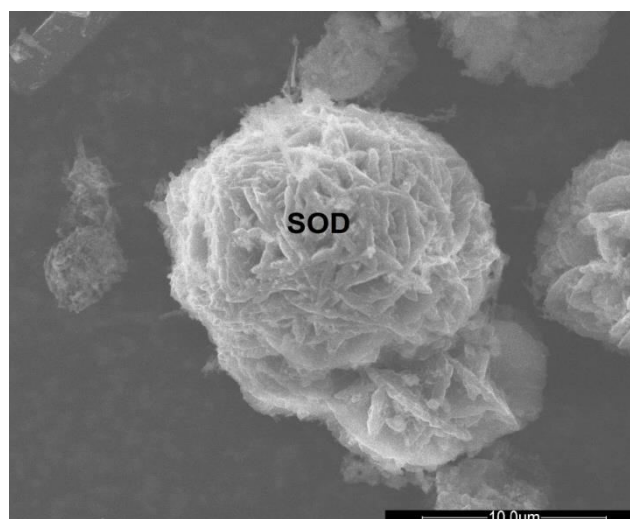
c : L/S : 10, FA 5 g + NaOH 2 N, 24 h, 100 °C



d : L/S : 10, FA 5 g + NaOH 4 N, 24 h, 100 °C



e : L/S : 10, FA 5 g + NaOH 6 N, 24 h, 100 °C



f : L/S : 10, FA 5 g + NaOH 8 N, 24 h, 100 °C

Figure 4. 3: Images MEB des produits synthétisés à partir des cendres volantes et une solution de NaOH de différentes concentrations

4.1.2. Synthèse par fusion alcaline suivi d'un chauffage à reflux :

La synthèse des zéolites a été mise à profit par fusion alcaline à une température de 650 °C pendant une heure suivie d'un chauffage à reflux pendant 12 heures. Les résultats ont révélé un taux de cristallinité des zéolites formées supérieur par rapport à celles produites par chauffage à reflux direct [144]. Les conditions expérimentales et les produits obtenus ainsi que le rendement sont présentés dans le tableau 4.2.

4.1.2.1. Analyse par diffraction des rayons X :

Les spectres de diffraction des rayons X montrent l'évolution de la réaction d'activation des cendres volantes selon la quantité (m) de NaOH (figure 4.4).

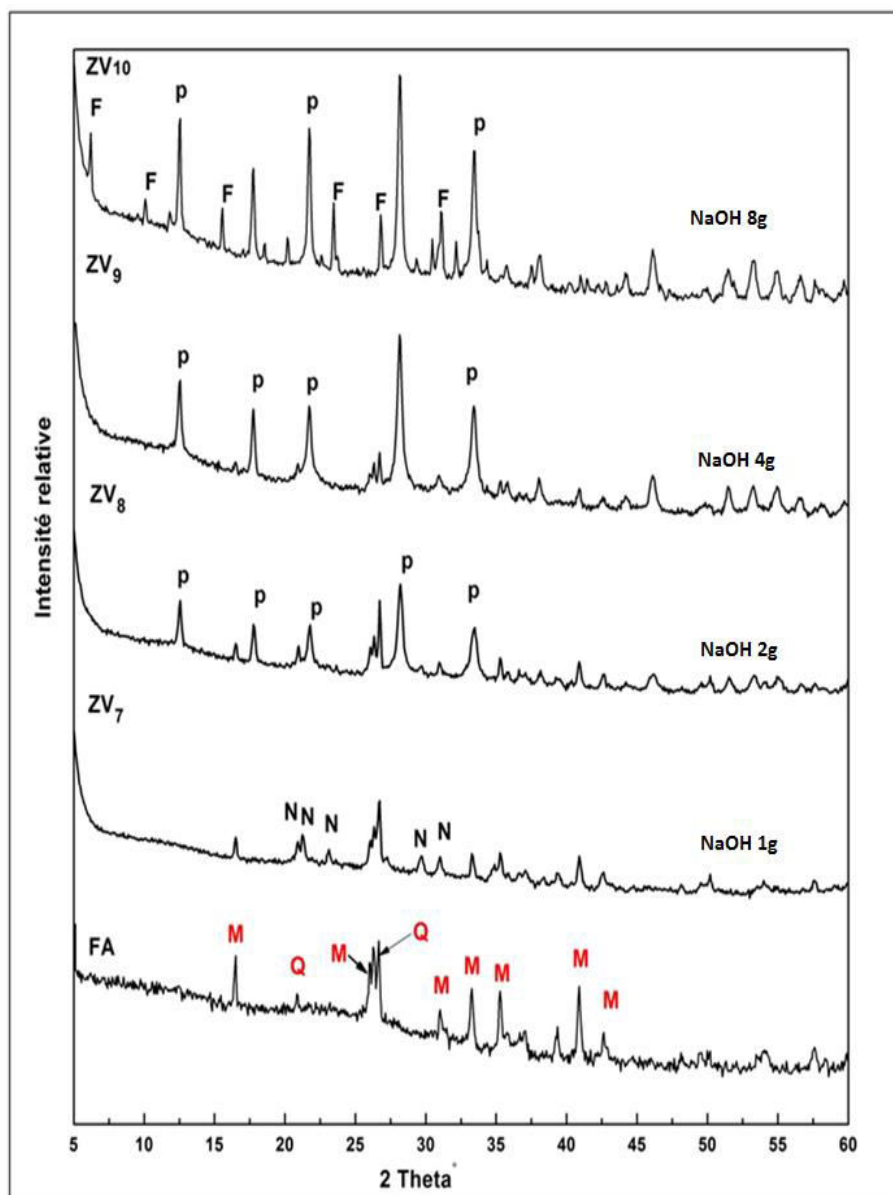


Figure 4.4 : Spectres de diffraction des rayons X après réaction de zéolitisation des cendres volantes par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux pour différentes masses de NaOH. M : Mullite, N : aluminosilicate de sodium (NaAlSiO_4), P : zéolite Na-P1 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, F : Faujasite $\text{Na-X}(\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{164}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O})$

Lorsque les cendres sont activées avec 1g de NaOH l'intensité des pics de mullite et du quartz diminuent. Cependant cette activation alcaline a abouti à l'apparition d'aluminosilicate de sodium (NaAlSiO_4), indiquant ainsi que l'ajout de NaOH contrôle la réaction de fusion et la formation de précurseur. La zéolite Na-P1 apparaît à partir d'une masse de 2 g de NaOH, l'intensité des pics de Na-P1 augmente en augmentant la masse de NaOH. En revanche un excès de NaOH conduit à la disparition totale des pics de Mullite et du quartz et

la formation secondaire d'une autre phase zéolite la Faujasite Na-X [145] en même temps que le taux de cristallinité de Na-P1 atteint 95.9 %.

Tableau 4.2 : Les conditions expérimentales de la synthèse des zéolites à partir des FA par fusion alcaline suivi d'un chauffage à reflux et le rendement des zéolites formées.

Teste	Matériels de départ		Fusion		Agitation	Chauffage à reflux		Produits formés	Rendement
	FA(g)	NaOH (g)	T(C°)	t (h)	t(h)	T(C°)	t(h)		
ZV ₇	5	1	650	1	2	100	12	N	---
ZV ₈	5	2	650	1	2	100	12	Na-P1	43.5 %
ZV ₉	5	4	650	1	2	100	12	Na-P1	72.6%
ZV ₁₀	5	8	650	1	2	100	12	Na-X	03.1 %
								Na-P1	95.9 %

4.1.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La figure 4.5 présente les spectres FTIR des produits obtenus après réaction des cendres volantes avec les masses, m, de soude caustique comprise entre 1 et 8g. Les pics caractéristiques des cendres volantes ont disparu au profit des pics caractéristiques des nouveaux produits. Les bandes dans la région $420-500\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux déformations internes des tétraèdres des zéolites $\delta\text{ O}-(\text{Si}; \text{Al})-\text{O}$. La bande originale située à 466 cm^{-1} est déplacée à 435 cm^{-1} . Les bandes dans la région $500-650\text{ cm}^{-1}$ sont associées aux vibrations des doubles anneaux à 4 et 6 tétraèdres. L'intensité de la bande initiale à 555 cm^{-1} diminue jusqu'à sa disparition lorsque la masse de NaOH augmente. Une nouvelle bande est détectée à 607 cm^{-1} , dont l'intensité augmente en fonction de la masse m. Les bandes caractérisant les vibrations d'élongation $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{O}$ des tétraèdres de la mullite située à 732 cm^{-1} et à 910 cm^{-1} ont disparu. Une nouvelle bande est formée autour de 747 cm^{-1} , et dont l'intensité augmente progressivement avec la masse de soude. Pour le quartz son doublet caractéristique situé respectivement à 774 et 794 cm^{-1} perd rapidement en intensité jusqu'à disparition totale. En ce qui concerne la bande située à 694 cm^{-1} , elle a disparu dès le début laissant place à une nouvelle bande située autour de 684 cm^{-1} , qui est attribuée aux élongations symétriques $(\text{Si}; \text{Al})-\text{O}-$

(Si ; Al). Les bandes dans la région $950\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux élongations asymétriques des liaisons $\text{O}-(\text{Si ; Al})-\text{O}$. La bande originale située à 1082 cm^{-1} est remplacée par une nouvelle bande située à 994 cm^{-1} , qui est déplacée vers les basses fréquences avant de revenir à sa position initiale [133- 138].

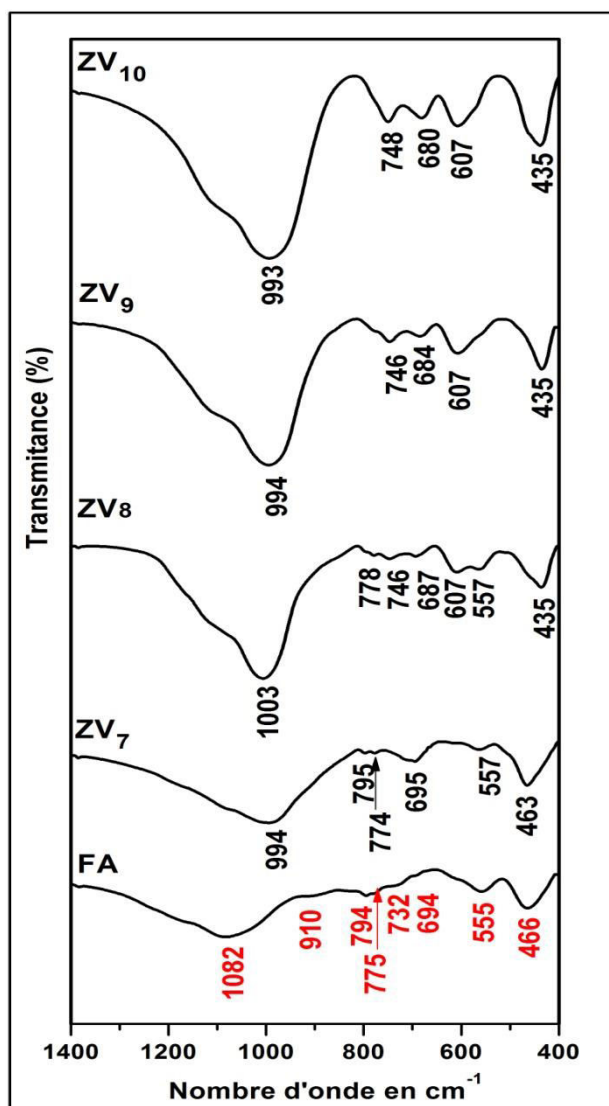
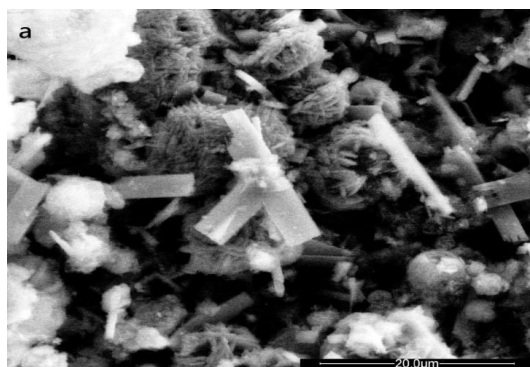


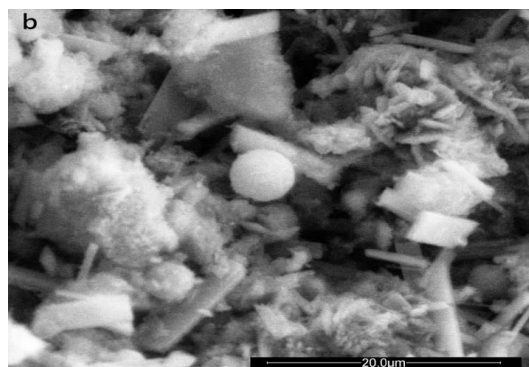
Figure 4.5 : Spectres infrarouges des cendres volantes après réaction de zéolitisation par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux pour différentes masses de NaOH

4.1.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La figure 4.6 présente les produits synthétisés par activation alcaline des cendres volantes suivie d'un chauffage à reflux. L'image 4.6.a. montre des structures lamellaires identifiées par diffraction des rayons comme la zéolite Na-P1 [143]. L'image 4.6.b. indique la présence de structures lamellaires, en plus des formes pseudo sphériques sont détectées, attribuées par l'analyse DRX à la Faujasite Na-X [145- 147]



a : FA 5g + NaOH 4 g, Fusion 2h, agitation 2h, chauffage à reflux 12 h



b : FA 5g + NaOH 8g, Fusion 2h, agitation 2h, chauffage à reflux 12 h

Figure 4.6: Images MEB des produits synthétisés par fusion alcaline des cendres volantes suivie d'un chauffage à reflux.

4.2. Synthèse des zéolites à partir des cendres des schistes bitumineux modifiée (MOSA) :

4.2.1. Synthèse par chauffage à reflux :

Le chauffage à reflux est mené sur des systèmes MOSA (5g)/NaOH (0.5 – 8g), dans des conditions expérimentales identiques à celles décrites antérieurement. Ainsi la phase solide de masse 5g est mise en contact avec 50 ml de la solution basique de soude caustique. La suspension est soumise sous agitation magnétique pendant une heure. Le chauffage à reflux de ce système liquide/ solide est entrepris à une température égale à 100°C pendant 24 heures. Les conditions expérimentales et les produits obtenus ainsi que le rendement sont présentés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Les conditions expérimentales de la synthèse des zéolites par chauffage à reflux à partir des cendres des schistes bitumineux modifiées (MOSA) et le rendement des zéolites formées. ANA : Analcime, CAN : Cancrinite

Teste	Matériel de départ MOSA (g)	Concentration de NaOH (N)	Rapport L/S (ml/g)	Chauffage à reflux		Produit synthétisé	Rendement
				T(C°)	T(h)		
ZM ₁	5	0.5	10	100	24	----	----
ZM ₂	5	1	10	100	24	ANA	0.5
ZM ₃	5	2	10	100	24	ANA	25.1
ZM ₄	5	4	10	100	24	ANA	64.5
ZM ₅	5	6	10	100	24	CAN	0.9

ZM ₆	5	8	10	100	24	CAN	0.8
-----------------	---	---	----	-----	----	-----	-----

4.2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X :

La figure 4.7 présente les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des produits obtenus après activation alcaline des cendres des schistes bitumineux modifiées.

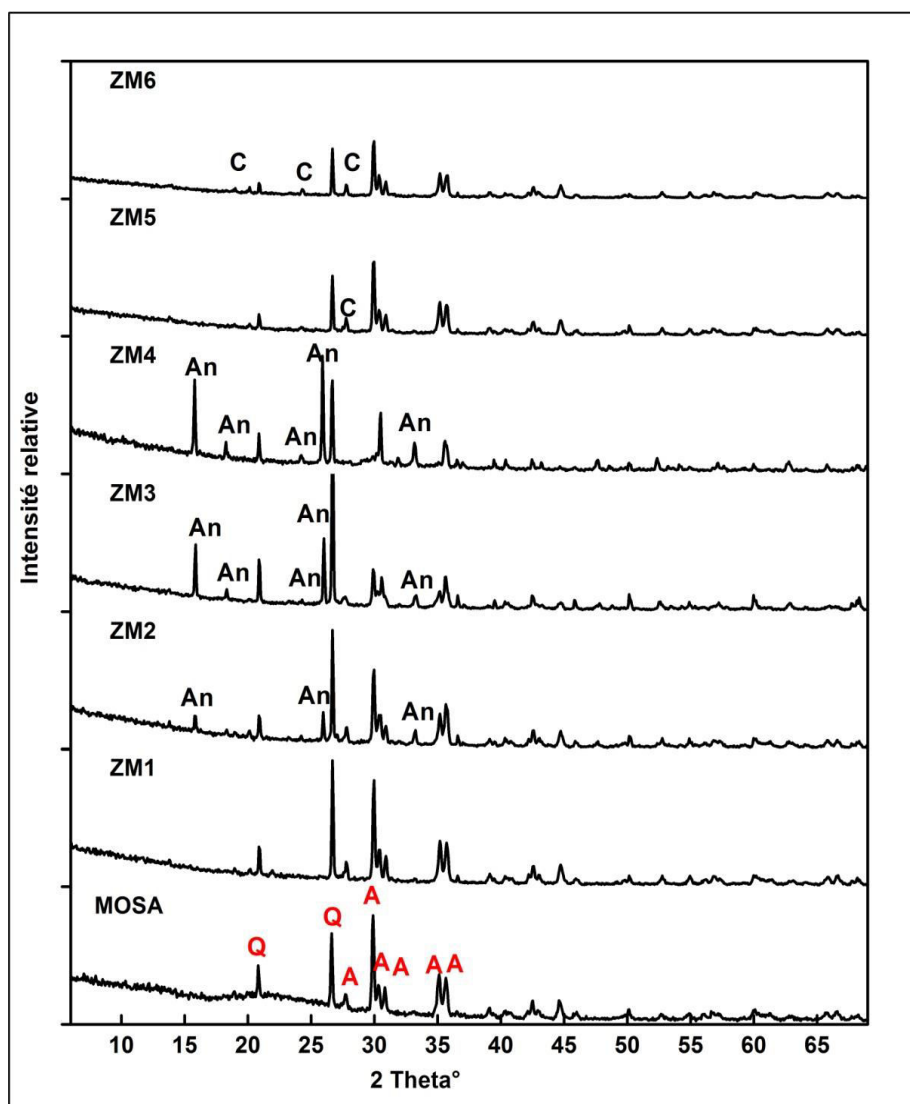


Figure 4.7 : Spectres de diffraction des rayons X après réaction de zéolitisation des cendres des schistes bitumineux modifiées par chauffage à reflux pour différentes concentrations de NaOH., An : analcime ($\text{Na}_{0.93}(\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O}))$), Q : quartz, A : augite
C : cancrinite ($\text{Na}_{7.86}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{3.3}$).

Les résultats obtenus montrent que le pic caractéristique du quartz à 26.62° a augmenté en intensité puis a diminué en fonction de la concentration de NaOH tandis que les pics caractéristiques de l'augite n'ont subi qu'une modification légère. La phase amorphe disparaît simultanément avec l'apparition de l'analcime, dont le taux de cristallinité maximal atteint (64.5%) pour une concentration de NaOH de 4 N (produit ZM₄). Pour des teneurs en NaOH plus élevées que 4 N, l'analcime disparaît au profit de la cancrinite mais son taux de cristallinité est très faible. On peut confirmer que l'activation alcaline par chauffage à reflux ne semble affecter que la phase amorphe et le quartz des cendres des schistes bitumineux modifiées. On note que l'excès de NaOH est un facteur défavorable pour la formation des zéolites [148-151].

4.2.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier :

Les spectres infrarouges des produits obtenus après activation des cendres des schistes bitumineux modifiées présentent des changements importants comme le montre la figure 4.8. La bande située à 1103 cm^{-1} , observée dans le spectre de MOSA, est substituée par la bande située à 1082 cm^{-1} dans le spectre du produit ZM₁ (0.5 N NaOH). Cette bande est attribuée aux vibrations d'étirement du pont siloxane Si-O-Si. L'ensemble de ces vibrations est caractéristique des aluminosilicates de sodium polymérisés (Na-Al-Si-H) [148, 149]. L'augmentation de la concentration de NaOH a engendré un mouvement pendulaire de la bande à 1062 cm^{-1} , elle est déplacée en premier vers les basses fréquences puis vers les fréquences élevées. Ce comportement est lié au rapport Si/Al des produits de la réaction comme il a été rapporté par Criado [45]. Au fur et à mesure que la concentration de NaOH augmente, la deuxième bande attribuée au même mode de vibrations située à 970 cm^{-1} se déplace légèrement vers les hautes fréquences puis vers les basses fréquences. L'intensité des bandes initiales situées à 920 et 877 cm^{-1} , attribuées au mode de vibration interne des silanols O-Si-OH, dépend fortement de la teneur de l'hydroxyde de sodium [6, 94]. Des nouvelles bandes de faible intensité sont apparues dans les spectres des cendres des schistes bitumineux modifiées traitées avec 1N, 2N et 4N à 665 , 610 , 645 et 671 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'anneau unique à 4 unités de l'analcime [150- 153]. La bande à 460 cm^{-1} est attribuée aux déformations internes des tétraèdres des zéolites $\delta\text{ O}-(\text{Si}; \text{Al})-\text{O}$.

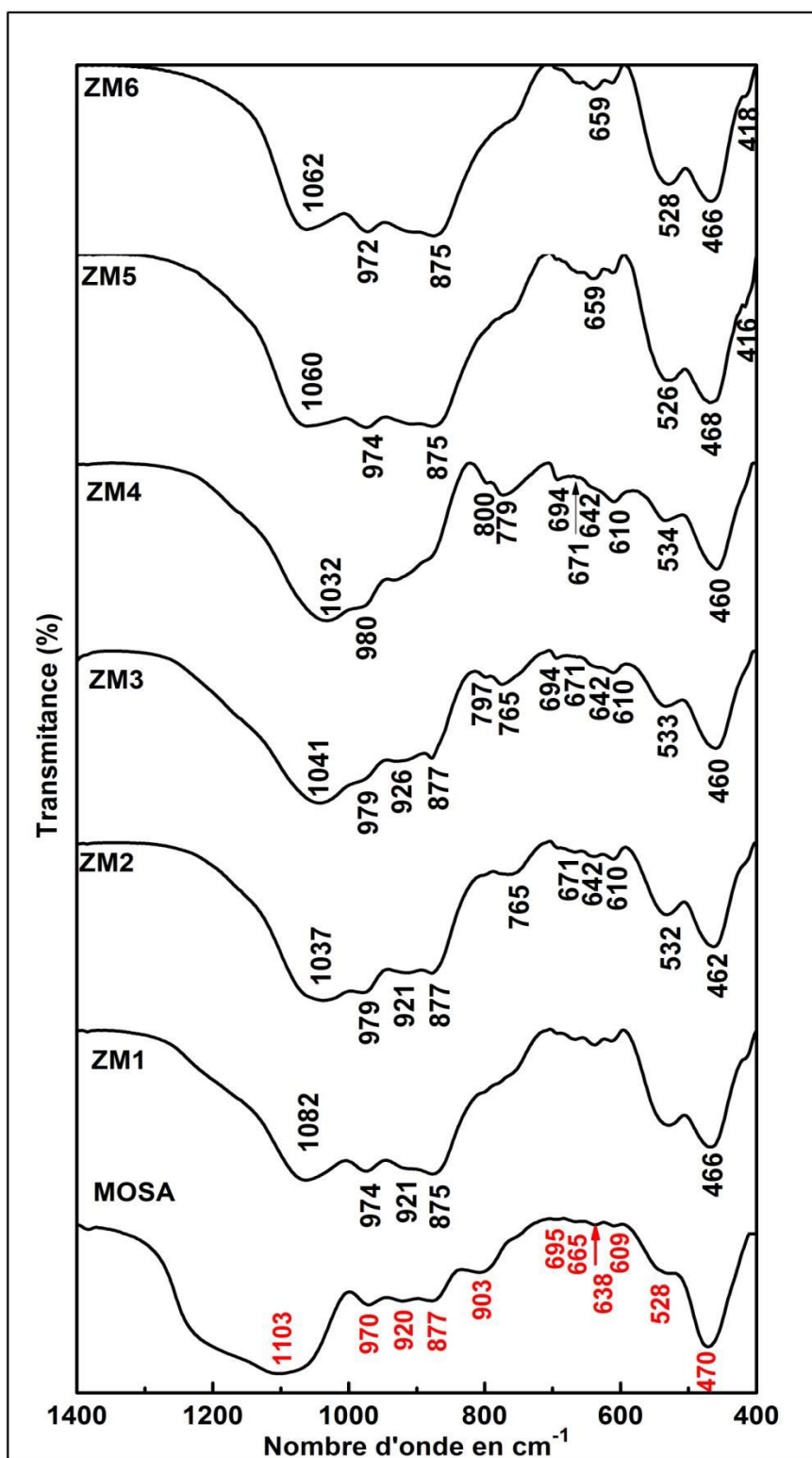


Figure 4.8 : Spectres infrarouges après réaction de zéolitisation des cendres des schistes bitumineux modifiées par chauffage à reflux pour différentes concentrations de NaOH.

4.2.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La figure 4.9 présente Les images MEB des produits synthétisés par activation alcaline des cendres des schistes bitumineux modifiées. L'image 4.9.a correspondant au produit ZM4 montre l'existence des particules de forme pseudo cubique [153, 154]. L'analyse EDS (image 4.9.b) révèle la présence du calcium probablement sous forme hydroxylée non détectée avec la DRX. Pour le produit ZM6, l'image 4.9.c ne montre aucune structure organisée cela est relié à la présence d'une quantité élevée de la phase amorphe. L'analyse EDS (image 4.9.d) a montré une composition chimique qui peut être liée à l'augite [134].

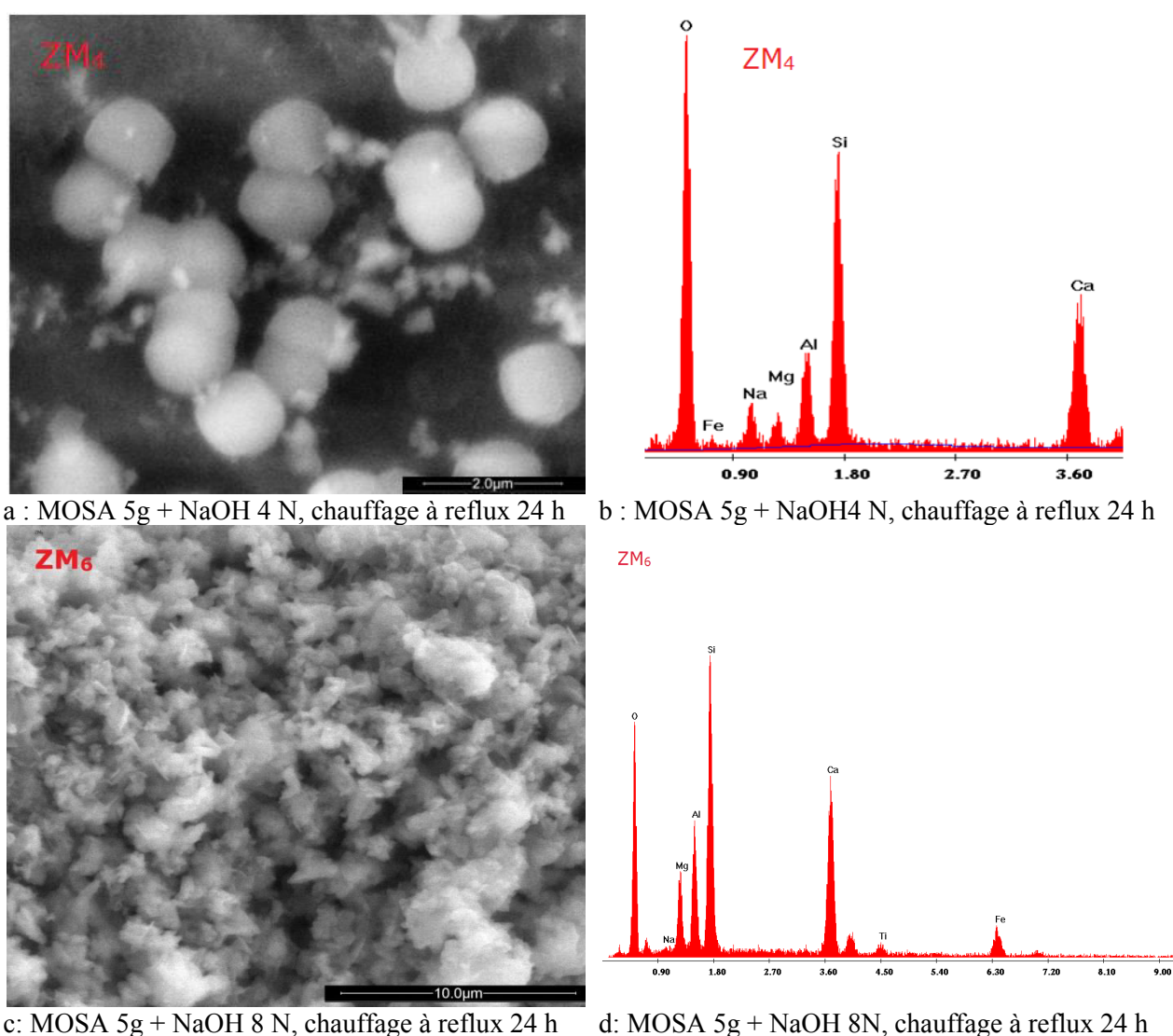


Figure 4.9: Images MEB et analyse EDS des produits synthétisés par chauffage à reflux à partir des cendres des schistes bitumineux modifiées et une solution de NaOH d'une concentration de 4N et 8N respectivement.

4.2.2. Synthèse par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux :

Les tests de zéolitisation sont menés sur une masse de 5 g de cendres des schistes bitumineux modifiées (MOSA). Ainsi ces tests sont mis à profit par fusion alcaline à 650°C pendant une heure en présence de NaOH de masse comprise entre 1 et 8g. Les systèmes sont soumis à une agitation pendant 2 heures. Les expériences de chauffage à reflux sont réalisées à 100°C pendant une durée de 12 heures.

Tableau 4.4 : Les conditions expérimentales de synthèse des zéolites à partir des MOSA et le rendement des zéolites formées. ANA : Analcime, Zéolite Na-P2

Teste	Matériels de départ		Fusion		Agitation	Chauffage à reflux		Produits formés	Rendement
	MOSA(g)	NaOH (g)	T(C°)	t(h)	t(h)	T(C°)	t(h)		
ZM ₇	5	1	650	1	2	100	12	----	
ZM ₈	5	2	650	1	2	100	12	Na-P2 ANA	12.3 81.1
ZM ₉	5	4	650	1	2	100	12	Na-P2 ANA	35.1 62.1
ZM ₁₀	5	8	100	1	2	100	12	Na-P2 ANA	83.6 06.93

La méthode de fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux a conduit à la dissolution complète de la matière amorphe et à la réaction totale d'augite avec NaOH tandis que le quartz a résisté jusqu'à 4 g de NaOH. Le taux de cristallinité des zéolites formées est plus élevé par rapport à la première méthode. Les conditions expérimentales et les produits obtenus ainsi que le rendement sont présentés dans le tableau 4.4.

4.2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X :

Les spectres de diffraction des rayons X des cendres des schistes bitumineux modifiées activées par différentes masses de NaOH sont présentés dans la figure 4.10. Le traitement des MOSA avec 1 g de NaOH conduit à la dissolution totale de l'augite ce qui n'est pas le cas du quartz qui n'est pas affecté, dans ces conditions. L'activation menée avec 2 g de NaOH conduit

à la formation de l'analcime avec un taux de cristallinité de 81.1%. Une phase mineure est détectée et correspond à la zéolite Na-P2. En augmentant la quantité de NaOH à 4g, on remarque que le taux de cristallinité de Na-P2 croît alors que celui de l'analcime régresse. Le quartz a disparu complètement quand les cendres sont traitées avec 4 g de NaOH. Le taux de cristallinité de Na-P2 atteint son maximum (83.6 %) avec 8g de NaOH. C'est une phase zéolitique presque pure.

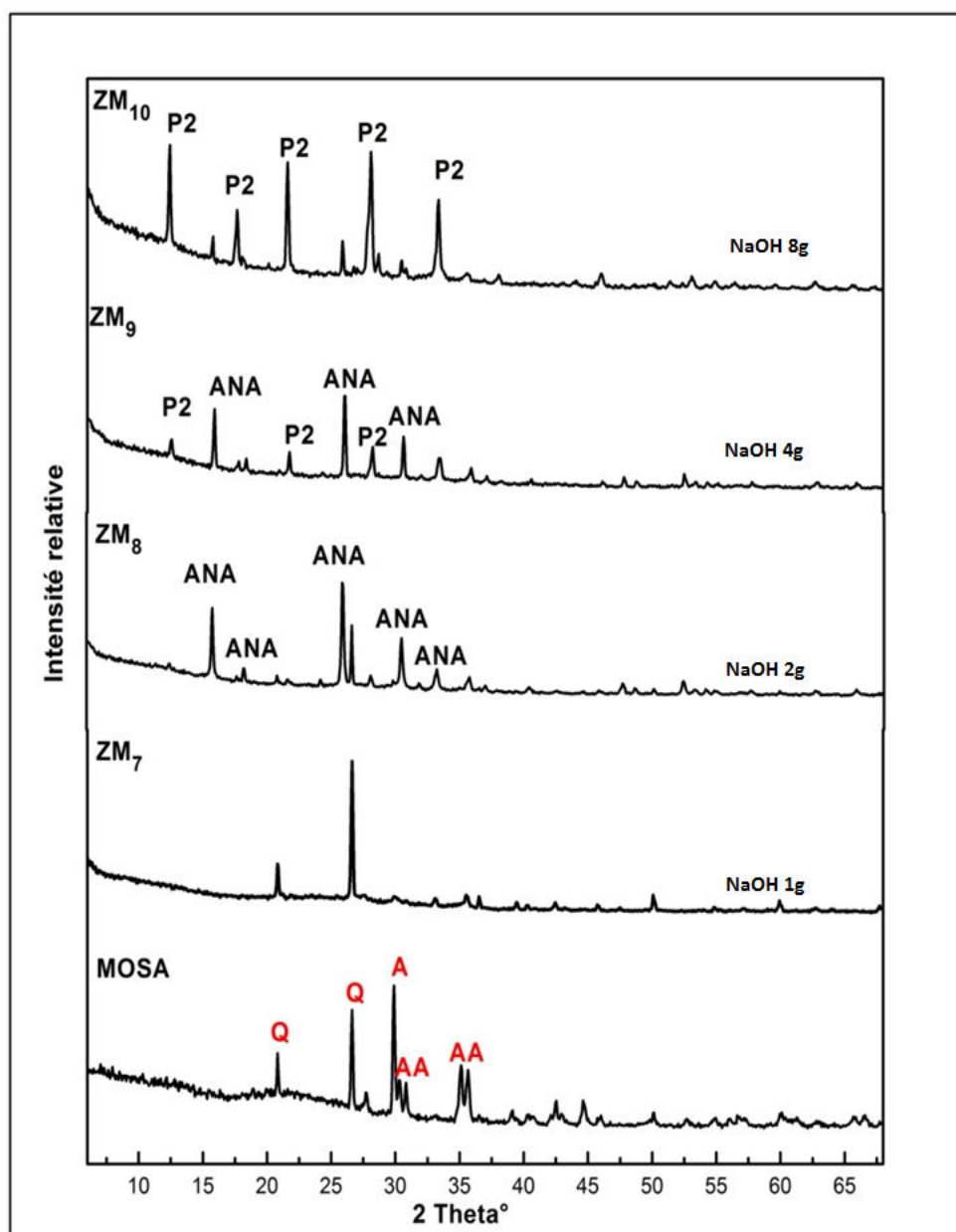


Figure 4.10: Spectres de diffraction des rayons X après réaction de zéolitisation par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux des cendres des schistes bitumineux modifiées pour différentes masses de NaOH., Q : quartz, ANA : Analcime ($\text{Na}_{0.93}(\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O}))$), P2 : Na-P2 ($\text{Na}_4(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32})(\text{H}_2\text{O})$), A : Augite

4.2.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier :

La figure 4.11 présente les spectres FTIR des produits obtenus après réaction des cendres avec 1g, 2g, 4g et 8g de NaOH respectivement. Le spectre correspondant à l'activation de MOSA par 1g de NaOH montre la disparition des pics associés à l'augite, les pics qui sont toujours présents sont presque identiques à ceux qui caractérisent le quartz. La bande originale située à 470 cm^{-1} est déplacée à 440 cm^{-1} son intensité diminue lentement avec la masse de NaOH, elle est attribuée aux déformations internes des tétraèdres des zéolites $\delta\text{ O}-(\text{Si}; \text{Al})-\text{O}$. Dans le domaine $500-650\text{ cm}^{-1}$, une nouvelle bande est apparue à 607 cm^{-1} , elle est associée aux vibrations des doubles anneaux à 4 et 6 tétraèdres. La bande initiale à 528 cm^{-1} a disparu. Dans la région $650-850\text{ cm}^{-1}$, de nouvelles bandes sont détectées autour de 690 cm^{-1} et autour de 750 cm^{-1} , leurs intensités augmentent suivant l'augmentation de la masse de NaOH, tandis que la bande située autour de 776 cm^{-1} diminue en intensité. Ces bandes sont attribuées aux élongations symétriques $(\text{Si}; \text{Al})-\text{O}-(\text{Si}; \text{Al})$. Les bandes de la région $950-1200\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux élongations asymétriques des liaisons $\text{O}-(\text{Si}; \text{Al})-\text{O}$. Les bandes initiales situées à 1103 et 970 cm^{-1} sont remplacées par une bande à 994 cm^{-1} , elle se déplace premièrement vers les grandes fréquences jusqu'à 1030 cm^{-1} puis elle retourne aux basses fréquences à 1000 cm^{-1} .

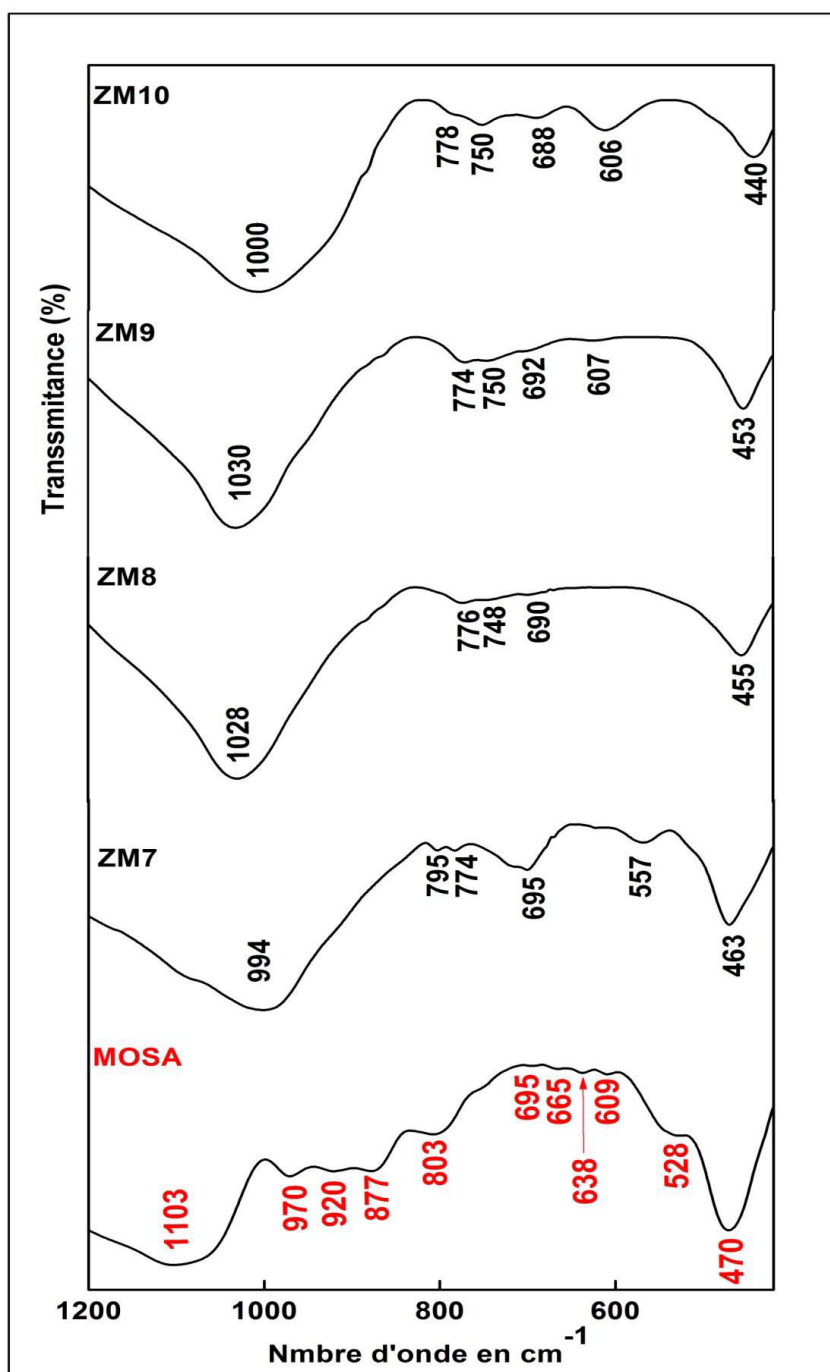


Figure 4.11 : Spectres infrarouges après réaction de zéolitisation des MOSA par fusion alcaline suivi d'un chauffage à reflux pour différentes masses de NaOH.

4.2.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La morphologie des produits synthétisés par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux est présentée dans la figure 4.12. L'image 4.12.a. correspondant au produit ZM₉ montre la présence des agrégats constitués de formes plates orientées dans toutes les directions. Ces agrégats sont attribués à la zéolite Na-P2, ce qui est en accord avec les résultats de Rees et

Chandrasekhar [43]. Cependant on n'a pas pu détecter l'analcime. Les images MEB montrent que les produits obtenus en présence de NaOH 4g et 8 g, présentent la même morphologie.

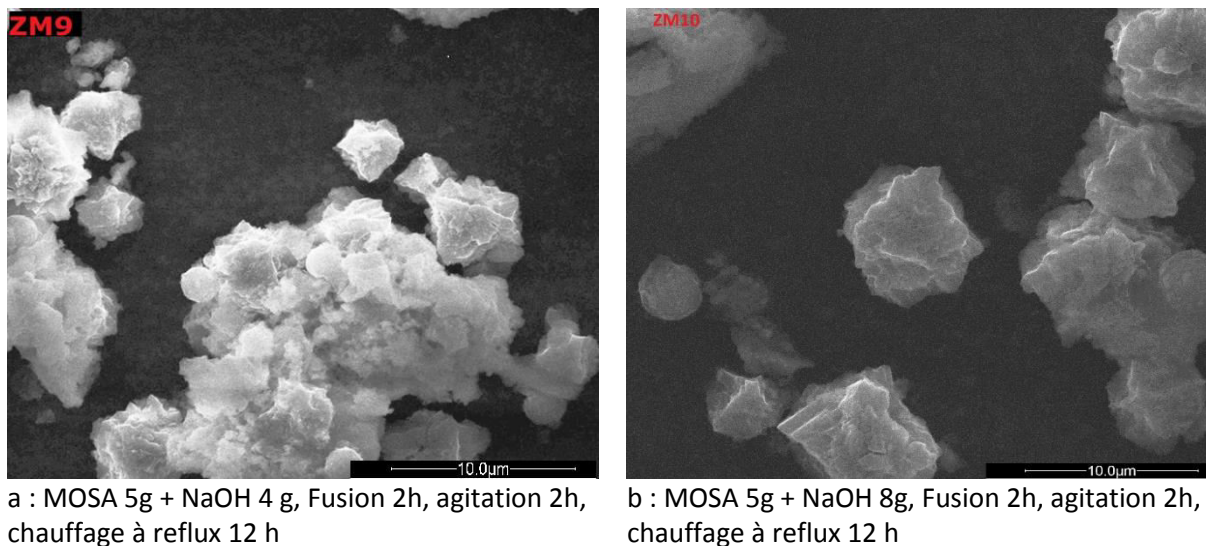


Figure 4.12: Images MEB des produits synthétisés par fusion alcaline des cendres des schistes bitumineux modifiées suivie d'un chauffage à reflux.

Conclusion :

Le but de cette première partie du chapitre IV, est d'étudier la synthèse des zéolites à partir des cendres volantes et des cendres des schistes bitumineux modifiées avec et sans fusion alcaline. Les résultats obtenus ont montré que le type et le rendement des zéolites formées dépendent fortement de la concentration de NaOH. La zéolite Na-P1 et l'analcime ont été synthétisés par chauffage à reflux directe. Cependant, la synthèse d'une phase zéolitique pure était impossible à cause de la présence des phases secondaires comme la mullite, l'augite et le quartz ainsi que des aluminosilicates amorphes. Pour surmonter cet obstacle, nous avons introduit une étape de fusion alcaline préalablement au chauffage à reflux. Cette méthode conduisait à la réduction du temps de cristallisation et à la synthèse d'une phase presque pure de la zéolite Na-P1 à partir des cendres volantes avec un rendement de 95.9 %. Alors qu'à partir des cendres des schistes bitumineux modifiées nous avons obtenu la zéolite Na-P2 avec un taux de cristallinité de 83.6 %.

Chapitre 5

Utilisation des matériaux synthétisés dans les tests d'adsorption des métaux lourds

Introduction :

Grâce au développement technologique, plusieurs procédés sont mis à profit pour traiter les eaux usées, parmi ces procédés on distingue entre autres, la précipitation chimique, l'électrolyse et la séparation membranaire et la méthode d'adsorption qui reste la méthode de choix. Cette dernière est considérée comme la plus efficace pour l'élimination des éléments toxiques [149]. L'adsorption est un processus très complexe, qui dépend de plusieurs paramètres tels que la nature des pores de l'adsorbant, le pH et la concentration des ions métalliques. Cependant, le coût élevé des adsorbants commerciaux constitue un handicap pour la mise en œuvre de cette technique [149, 154-157]. Pour remédier à cet handicap, la méthode de sorption est mise en œuvre par l'usage de matériaux issus de rejets telles les zéolites synthétisées à partir des cendres volantes et des cendres des schistes bitumineux. Dans ce chapitre, nous avons utilisé le produit ZV₁₀, synthétisé à partir des cendres volantes, et le produit ZM₁₀, obtenu à partir des cendres des schistes bitumineux modifiées, pour examiner l'adsorption de certains métaux lourds. Il convient d'indiquer que les produits ZV₁₀ et ZM₁₀ sont constitués d'une phase majeure qui correspond la zéolite à Na-P1 et la zéolite Na-P2 respectivement. Ces deux zéolites sont caractérisées par leur grand pouvoir d'adsorption vis-à-vis des métaux lourds [13]. L'objectif donc est d'étudier la variation du rendement d'adsorption de ces produits en fonction du temps, du pH, et la teneur en adsorbant et en adsorbat. À cet effet, la capacité d'adsorption des métaux lourds est examinée et les isothermes d'adsorption sont étudiées selon les modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich.

5.1. Suivi du pH des systèmes adsorbant/ adsorbat au cours du temps :

Généralement l'adsorption des ions est accompagnée d'un échange de OH⁻ ou H₃O⁺, ce qui conduit à une variation du pH du système adsorbant-adsorbat. La figure 5.1 présente la variation du pH en fonction du temps (t) de contact pour les systèmes d'adsorbant-adsorbat : Pb ; Zn et Cr(VI). Ces systèmes sont obtenus par la mise en suspension de 0.2 g de ZV₁₀ ou ZM₁₀ dans 100 ml d'une solution de teneur 100 ppm en ion métallique.

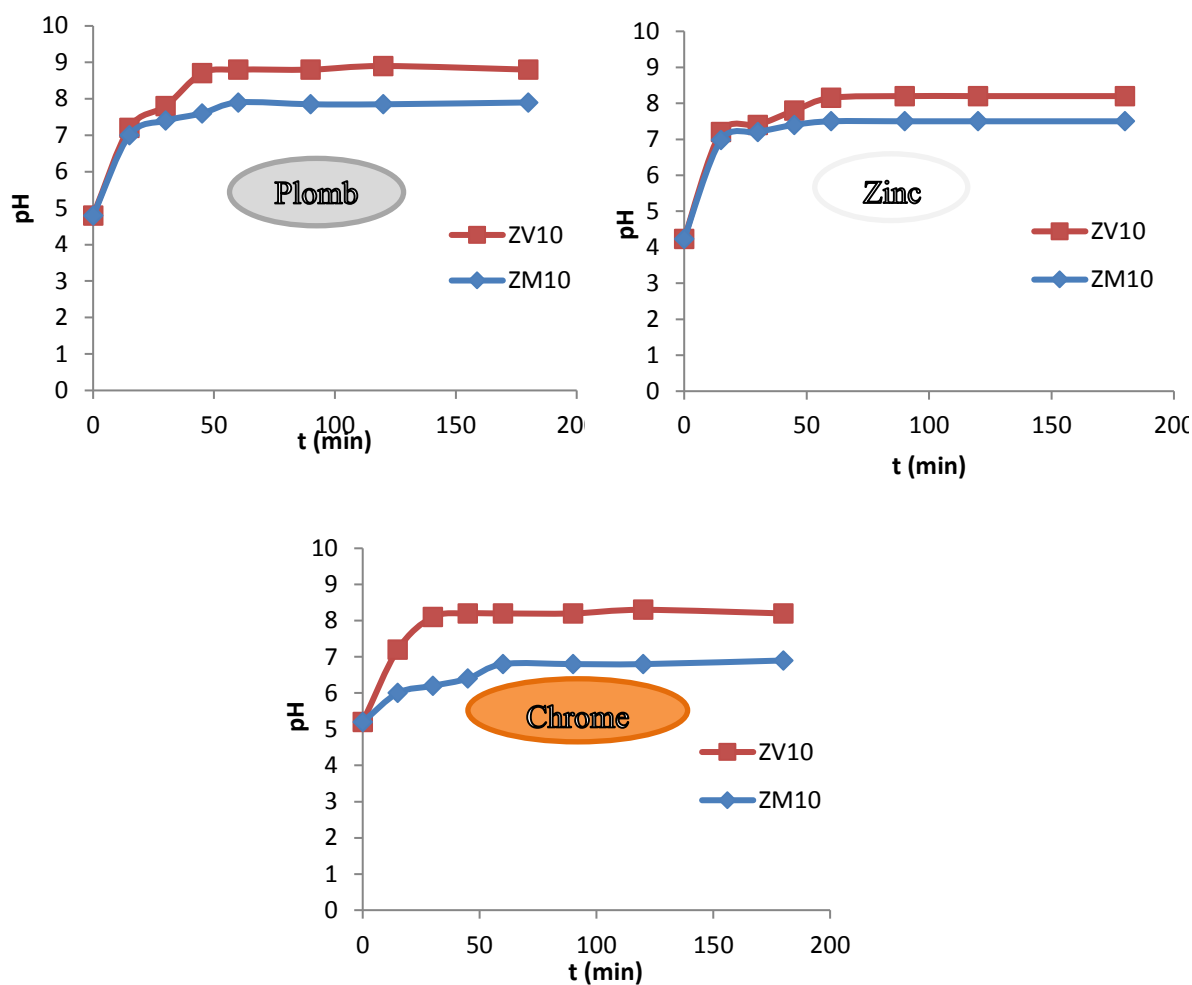
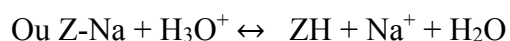
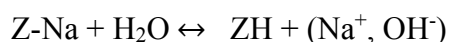


Figure 5.1. Évolution du pH des systèmes [ZV₁₀ ; ZM₁₀] (0.2g) / [Pb(II) ; Zn(II) et Cr(VI)] (100 ppm) en fonction du temps de contact.

Les résultats obtenus montrent une augmentation très rapide durant les 15 minutes pour atteindre un plateau situé vers pH 8.2 pour ZV₁₀, et vers pH 7.8 pour ZM₁₀. Il ressort des études antérieures, que le pH des suspensions solides évolue vers le pH qui correspond au point de charge nul, dit aussi point de charge zéro et noté PZC [158]. Il convient d'indiquer que l'adsorption du Pb(II) et Zn(II) est accompagnée de la formation de précipités Pb(OH)₂ et Zn(OH)₂ dans la zone $7 \leq \text{pH} < 9$.

5.2. Etude de l'élimination des métaux lourds en fonction de l'acidité du milieu aqueux :

L'acidité du milieu aqueux joue un rôle important dans le processus d'adsorption des ions métalliques du fait qu'elle influence la charge de surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'adsorbat [159]. C'est pour cela que l'adsorption des métaux lourds est très sensible à la variation du pH [160]. L'étude de l'effet du pH sur le pourcentage d'élimination des métaux lourds est réalisée avec une concentration initiale de 100 mg/L d'une solution de 100 ml du plomb, du zinc et du chrome et une quantité de 0.2 g du produit ZM₁₀ ou ZV₁₀, le domaine de pH varie de 2 à 8 pour une température ambiante de 25 °C. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0,1 N) ou de NaOH (0,1 N) et est maintenu sous agitation pendant 60 minutes. Les courbes relatives à l'adsorption des métaux éliminés en fonction du pH sont présentées dans la figure 5.2. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du plomb et du zinc augmente avec le pH jusqu'à atteindre 100% vers pH 7. Dans le cas du chrome le maximum d'adsorption est obtenu vers pH 2 (47.34% pour ZM₁₀ et 43.78 % pour ZV₁₀). Les résultats obtenus de ces expériences sont en accord avec les données de la littérature [158, 160]. En effet, la zéolite sodique Na-P est de nature acide faible, dont la dissociation est décrite par :



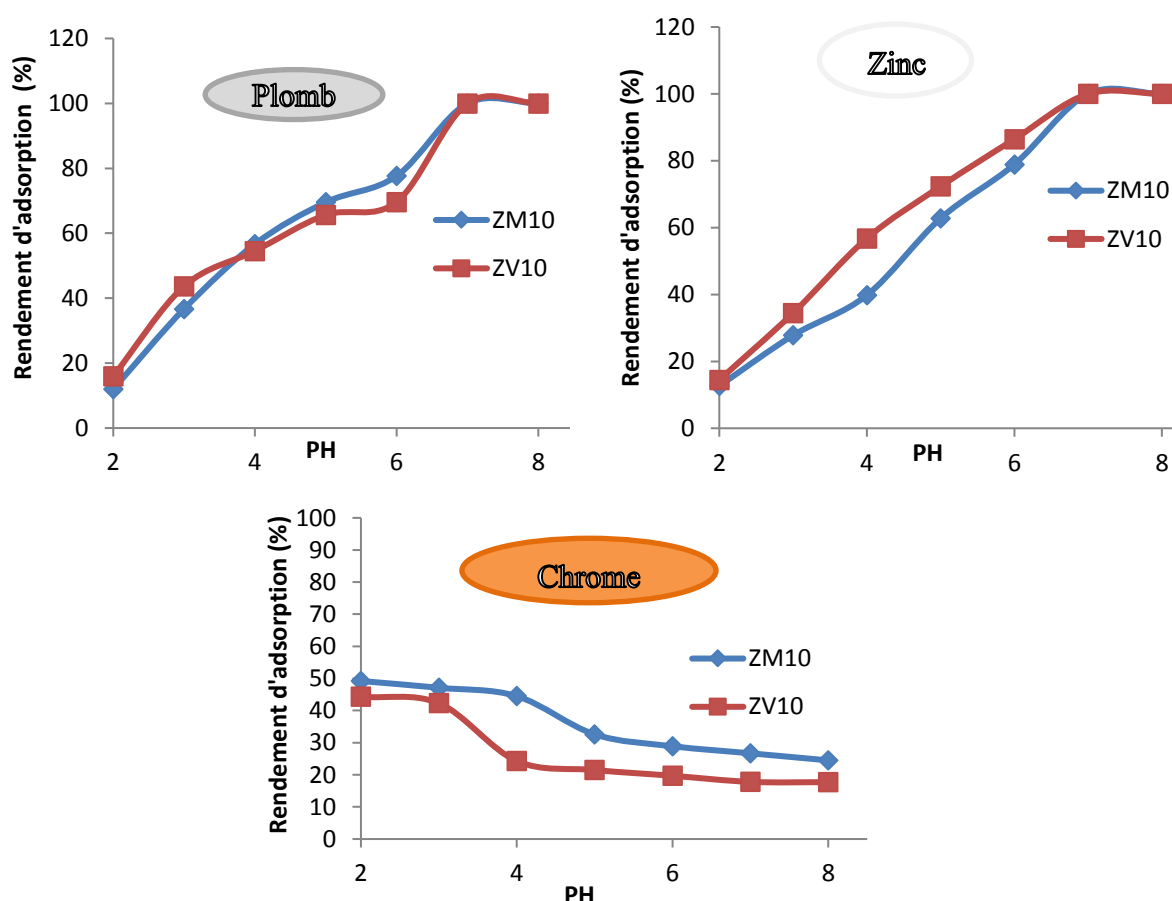


Figure 5.2 : Variation du rendement d'adsorption du plomb, du zinc et du chrome en fonction du pH d'une solution de 100 ml (100 ppm) en présence de 0.2 g ZV₁₀ et de ZM₁₀ pour un temps de contact de 60 min.

Quand le pH de la solution de l'ion métallique a été acide, l'adsorption du métal est devenue difficile à cause de la compétition entre les protons et le cation métallique sur la surface de l'adsorbant. L'augmentation du pH favorise donc l'adsorption du Pb (II) et du Zn (II) (figure 5.2). Cependant, on ne peut pas mettre en valeur le rôle de nos produits synthétisés dans l'élimination du plomb et du zinc que pour des pH < 7, car en dessus de cette valeur l'effet de l'adsorption est dérégulé par le phénomène de précipitation du Plomb et du zinc [160]. Pour le chrome, nous avons constaté d'après les résultats présentés sur la figure 5.2 que son rendement d'élimination a atteint le maximum pour le pH le plus acide (49% pour ZM₁₀ et 44 % pour ZV₁₀) puis le rendement a diminué progressivement avec l'augmentation du pH. Ce comportement peut être expliqué par le fait que le chrome dans le milieu acide se trouve sous des formes anioniques HCrO_4^- et CrO_4^{2-} [160], et que les sites des produits synthétisés deviennent protonés ce qui favorise l'adsorption du chrome [160]. Avec la diminution de

l'acidité, la protonation des sites actifs des adsorbants est affaiblie. Une compétition entre OH^- et la forme $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est inévitable. L'adsorption est donc difficile [158].

5. 3. Cinétique d'adsorption :

Afin d'éviter le phénomène d'hydrolyse, l'adsorption des ions considérés est examinée en fonction du temps de contact à un pH maintenu entre [5- 6] pour le plomb et le zinc et entre [2-3] pour le chrome. La cinétique d'adsorption est exploitée en mettant en contact un volume de 100 ml d'une solution du métal ionique de 100 ppm avec 0.2 g d'adsorbant. La suspension est mise sous agitation à 200 tour/min dans un intervalle de temps compris entre 15 et 180 min. La figure 5.3 montre la variation du rendement d'élimination des métaux lourds examiné en fonction du temps de contact. On note que le maximum de rétention est atteint au bout de 45 min pour ZM_{10} ainsi que pour ZV_{10} . Le tableau 5.1 résume les valeurs des rendements maximaux obtenus pour chaque métal pour une masse de ZM_{10} et de ZV_{10} égale respectivement à 0,2 g.

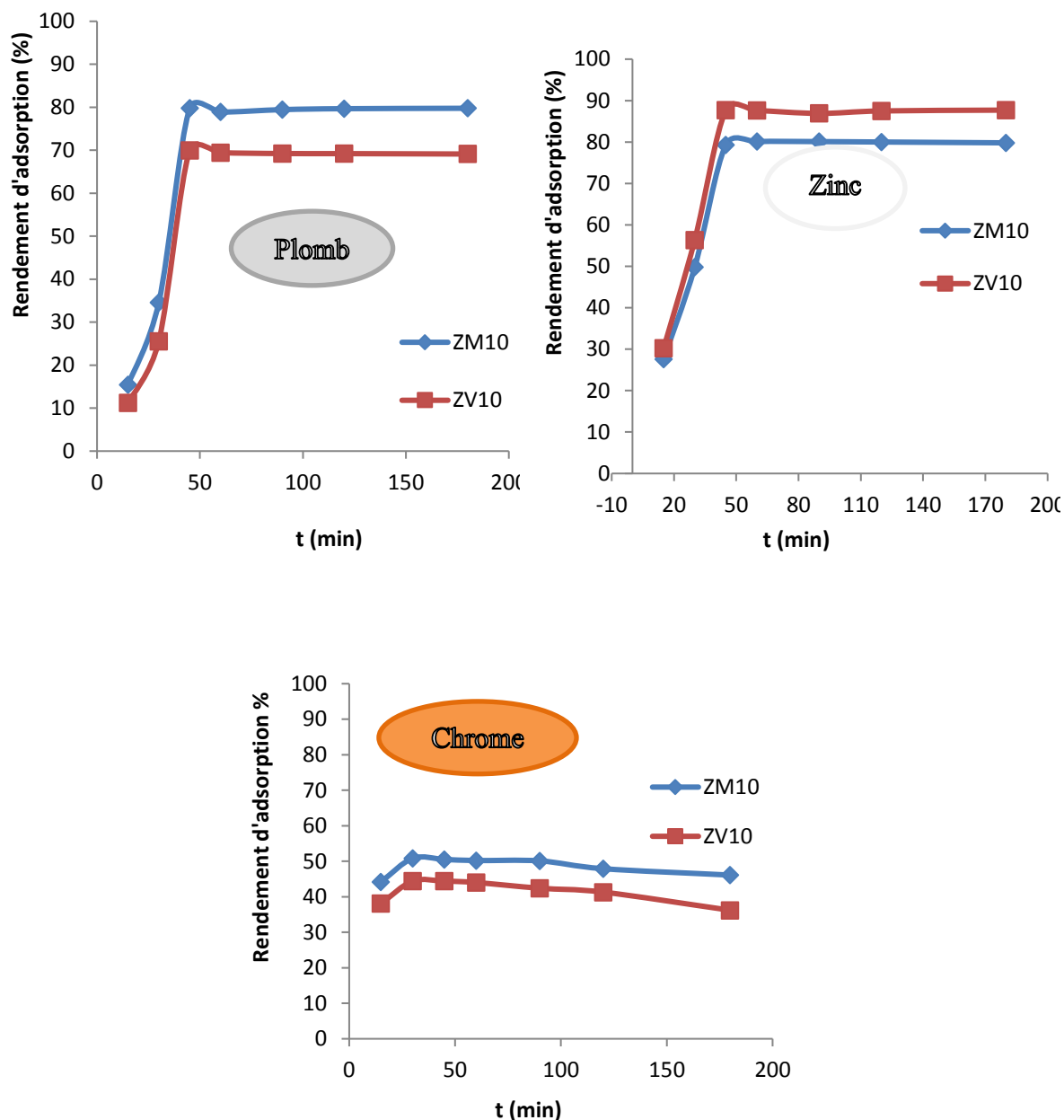


Figure 5.3 : Variations du rendement de l'adsorption du plomb, du zinc et du chrome en fonction du temps des systèmes [ZV₁₀; ZM₁₀ (0.2 g)] / [Pb(II); Zn(II); Cr(VI) (100ppm)] pour des pH compris entre 5 et 6 pour les solutions du Pb(II) et Zn(II) et compris entre 2 et 3 pour la solution du Cr(VI).

On constate que la fixation du Pb (II) et Zn(II) atteint la valeur maximale au bout de 45 min pour les deux adsorbants. En ce qui concerne le Cr(VI), une fixation voisine de 40% est achevée dans tous les cas indiquant que la rétention de cet ion est très rapide. D'après les résultats présentés dans le tableau 5.1 on voit que le plomb a une affinité pour ZM₁₀ supérieure à celle pour ZV₁₀ avec un taux d'élimination de 80 %, tandis que le zinc présente une affinité

remarquable pour le produit ZV₁₀ (86 %). Enfin le chrome n'a qu'une affinité limitée pour les deux adsorbants [60, 162].

Table 5.1 : rendement d'adsorption maximal à l'équilibre du plomb, du zinc et du chrome.

Métal	Plomb	Zinc	Chrome
ZV₁₀	69.9 7%	85.7 %	44.13 %
ZM₁₀	79.77 %	79.29 %	46.56 %

5.4. Effet de la masse de l'adsorbant :

Dans le but d'optimiser la masse des adsorbants pour l'élimination des métaux lourds, une étude est menée afin de déterminer la masse minimale nécessaire pour une rétention maximale de ces métaux. Nous avons donc suivi l'évolution du rendement d'adsorption du Pb(II), du Zn(II) et du Cr(VI), en mettant en contact pendant 45 min une solution de 100 ml d'une teneur de 100 ppm avec une masse variable de ZM₁₀ ou de ZV₁₀ comprise entre 0.05 g et 0.7 g. Le pH exploré dans ces conditions correspond à 2-3 pour le Cr(VI) et à 5-6 pour Pb(II) et Zn (II).

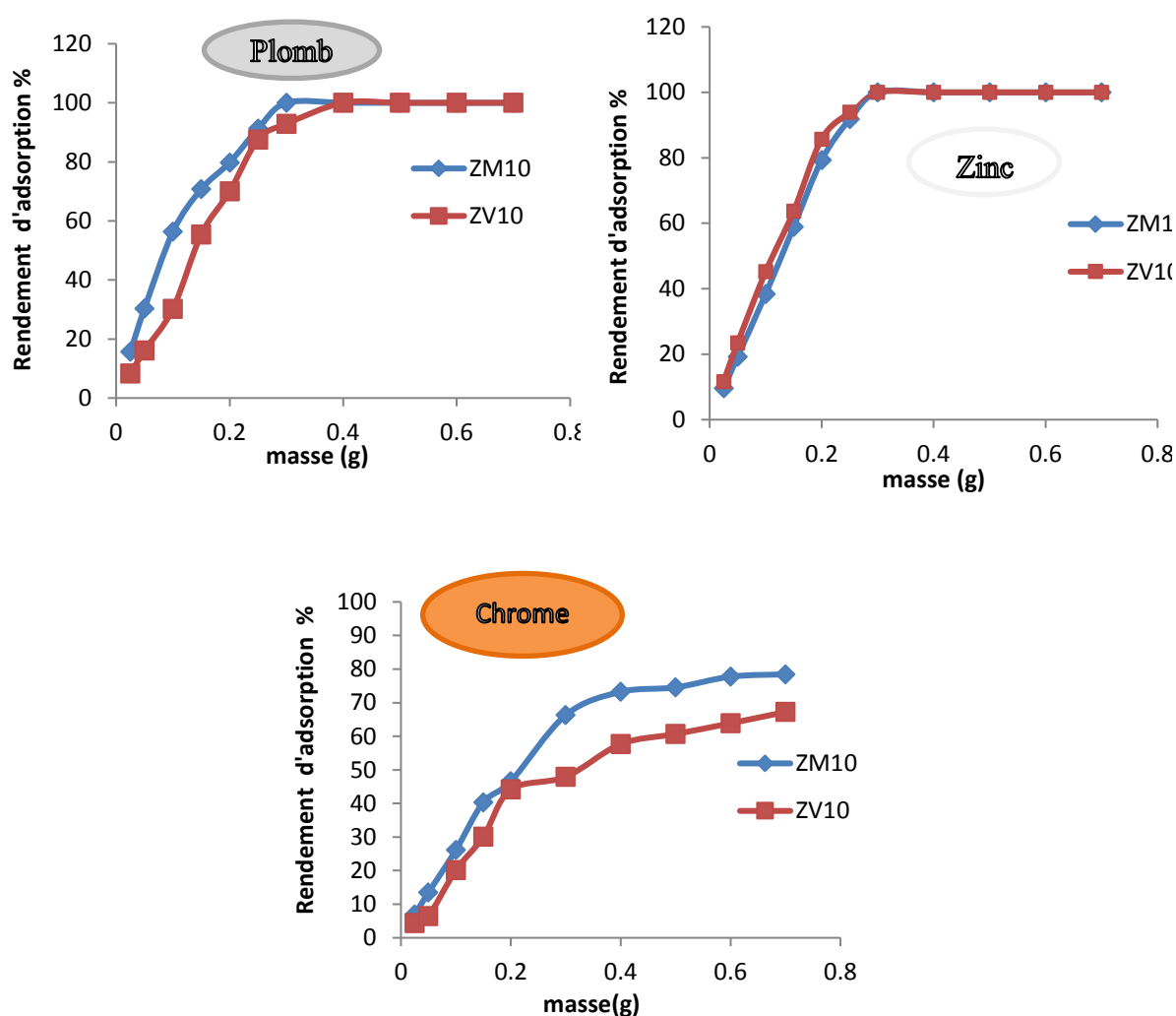


Figure 5.4 : Variation du rendement de l'adsorption du plomb, du zinc et du chrome en fonction la masse de ZM₁₀ et de ZV₁₀ pour un temps de contact de 45 min. Le pH exploré correspond à 2-3 pour la solution du Cr(VI) (100 ppm) et à 5-6 pour la solution du Pb(II) et Zn (II) (100 ppm).

La figure 5.4 montre que l'augmentation de la masse de l'adsorbant a entraîné l'augmentation du rendement de l'adsorption du zinc jusqu'à atteindre 100 % pour une masse de 0.3 g pour les deux adsorbants. En effet, la teneur des sites actifs augmente avec la masse de l'adsorbant [163-169]. Le même comportement est observé pour le plomb sauf que le rendement d'adsorption n'atteint 100% pour ZV₁₀ qu'à partir d'une masse de 0.4 g. L'allure des courbes relatives au chrome montre une augmentation lente qui conduit à un palier entre 60 % et 70 % pour une masse supérieure ou égale 0.4.

5.5. Effet de la concentration initiale des métaux lourds :

L'effet de la concentration initiale du plomb, du zinc et du chrome sur leur capacité d'adsorption par ZV₁₀ et ZM₁₀, est examiné en prenant en considération un intervalle de concentration du métal ion allant de 25 mg/L jusqu'à 400 mg/L. Les masses des adsorbants sont fixées à 0.3 g et 0.7 g dans le cas du zinc et du chrome tandis que pour l'étude du plomb on a fixé la masse de ZM₁₀ à 0.3 g et celle de ZV₁₀ à 0.4 g. Le pH exploré dans ces conditions correspond à 2-3 pour le Cr(VI) et à 5-6 pour Pb(II) et Zn (II) durant un temps d'agitation de 45 min.

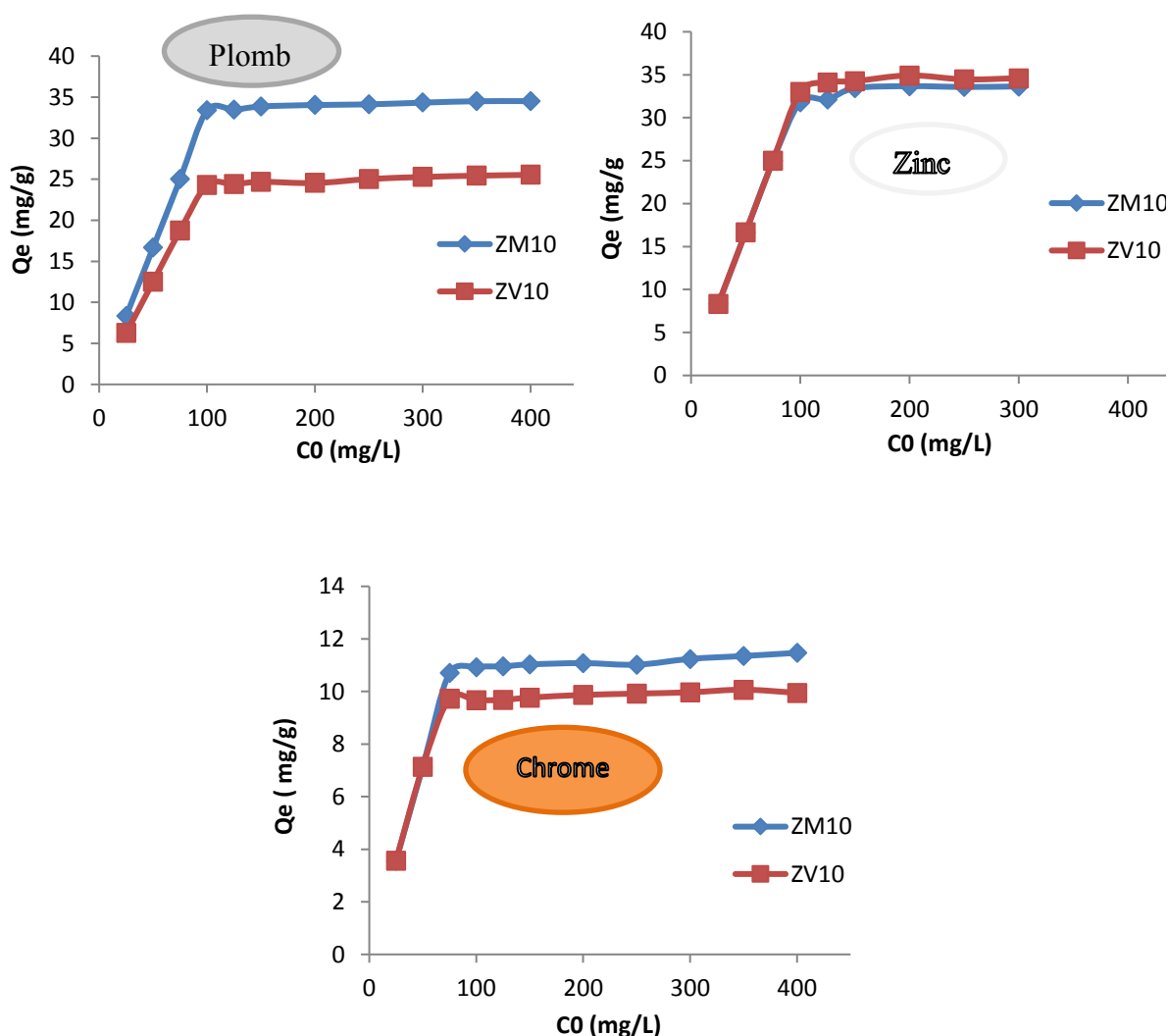


Figure 5.5 : Variations de la Capacité d'adsorption du plomb, du zinc et du chrome en fonction de leur concentration initiale obtenues pour des masses ZM₁₀ et ZV₁₀ = 0.3 g pour la solution du zinc, = 0.7 g pour la solution du chrome et ZM₁₀ = 0.3 g et ZV₁₀ = 0.4 g pour la solution du plomb dans l'intervalle 5 < pH < 6 (Pb(II) et Zn(II)) et 2 < pH < 3 (Cr(VI)).

D'après la figure 5.5, on remarque que la capacité d'adsorption des métaux lourds augmente avec l'augmentation de leur concentration initiale jusqu'à atteindre un seuil maximum qui correspond à la capacité maximale d'adsorption de chaque métal (tableau 5.2). Cette valeur représente le point de saturation de tous les sites actifs sur la surface des pores de l'adsorbant. Cependant, la capacité d'adsorption maximale peut être atteinte sous l'effet d'autres facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption [169-171].

Tableau 5.2 : Capacité d'adsorption maximale pour le plomb, le zinc et le chrome.

Capacité maximale d'adsorption (mg/g)	Plomb	Zinc	Chrome
ZV ₁₀	25.53	34.81	9.95
ZM ₁₀	34.51	33.95	11.47

5.6. Isothermes d'adsorption :

Le processus d'adsorption peut être décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui est décrite par une équation mathématique. Nous avons retenu à cet effet le modèle linéaire de Langmuir et le modèle linéaire de Freundlich, qui sont les plus communément utilisés.

5.6.1. Modèle de Langmuir :

C'est le modèle le plus communément utilisé [92]. Nous supposons dans un premier temps que l'adsorbant possède une capacité d'adsorption limitée (Q_m), que tous les sites actifs sont identiques, que chaque site ne peut complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle est décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \times b \times C_e}{1 + b \times C_e}$$

Q_m : capacité maximale d'adsorption, exprimée en mg/g

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre, exprimée en mg /g

C_e : concentration d'adsorbat e à l'équilibre, exprimée en mg/L

b : constante d'équilibre de Langmuir, elle est exprimée en L/mg

L'équation de Langmuir peut aussi se présenter sous la forme linéaire :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{b \times Q_m}$$

Les isothermes d'adsorption sont décrites par les tracés graphiques de la relation $C_e/Q_e=f(C_e)$ qui sont des droites de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/b \times Q_m$ (figure 5.6). Le tableau 5.3 présente la capacité d'adsorption maximale Q_m , la constante de Langmuir b et le coefficient de corrélation R^2 pour différents systèmes adsorbat-adsorbant. D'après les résultats cités dans ce tableau, il ressort que :

- Le plomb présente une meilleure adsorbabilité dans le cas de ZM₁₀ par rapport à ZV₁₀ avec des capacités maximales de 34.96 mg/g et de 25.64 mg/g respectivement.
- Pour ce qui est du Zinc, nous remarquons qu'il montre une adsorbabilité inférieure pour ZM₁₀ comparé au ZV₁₀, leurs capacités d'adsorption maximales sont 29.41 mg/g et 34.24 mg/g respectivement.
- Le chrome montre une adsorbabilité moins importante avec des capacités d'adsorption maximales de l'ordre de 10.41 mg/g et 11.49 mg/g respectivement pour ZM₁₀ et pour ZV₁₀ [170-174]

Tableau 5.3: Valeurs des paramètres de Langmuir pour l'adsorption du su plomb, du zinc et du chrome sur ZM₁₀ et de ZV₁₀

Adsorbat	Equation Isotherme	Q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
ZV₁₀				
Plomb	$Y = 0.039 X + 0.08$	25.64	0.48	0.990
Zinc	$Y = 0.0292X + 0.05$	34.24	0.58	0.993
Chrome	$Y = 0.096 X - 0.08$	10.41	0.8	0.957
ZM₁₀				
Plomb	$Y = 0.0286 X + 0.07$	34.96	0.4	0.991
Zinc	$Y = 0.034X - 0.39$	29.41	0.87	0.957
Chrome	$Y = 0.087 X + 1.57$	11.49	0.05	0.971

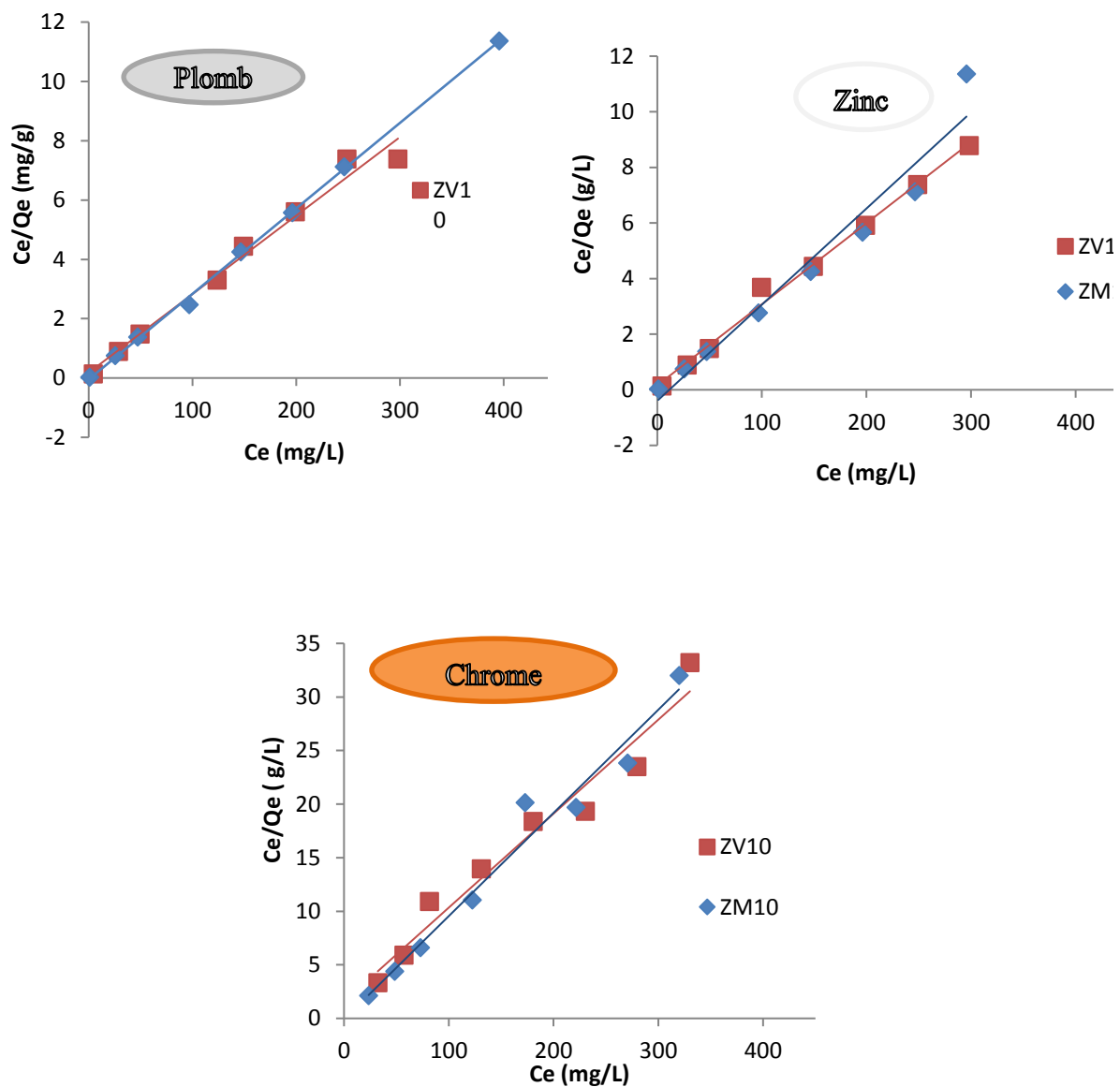


Figure 5.6 : Présentation linéaire de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption du plomb, du zinc et du chrome sur ZM₁₀ et de ZV₁₀

5.6.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est simple, empirique, et largement utilisé [92]. Il est applicable notamment dans le cas d'adsorption en multicouches en prenant en considération les interactions entre les molécules adsorbées. Il est présenté par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \times C_e^n$$

La linéarisation de l'équation de Freundlich à l'échelle algorithmique donne la forme suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + n_f \ln C_e$$

K_f : indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

n_f : Indice d'adsorption qui permet de prévoir la fixation d'un élément par un adsorbant. En effet si :

- Si $n_f > 1$ l'adsorption est défavorable.
- Si $n_f = 1$ l'adsorption est linéaire et augmente avec la concentration.
- Si $n_f < 1$ l'adsorption est de nature physique.

La figure 5.7 présente les isothermes d'adsorption des métaux lourds selon le modèle de Freundlich, ces isothermes sont décrites par les tracés graphiques de la relation $\ln Q_e = f(C_e)$. Ces variations sont des droites de pente n_f et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$. Les valeurs des constantes d'adsorption sont données dans le tableau 5.4.

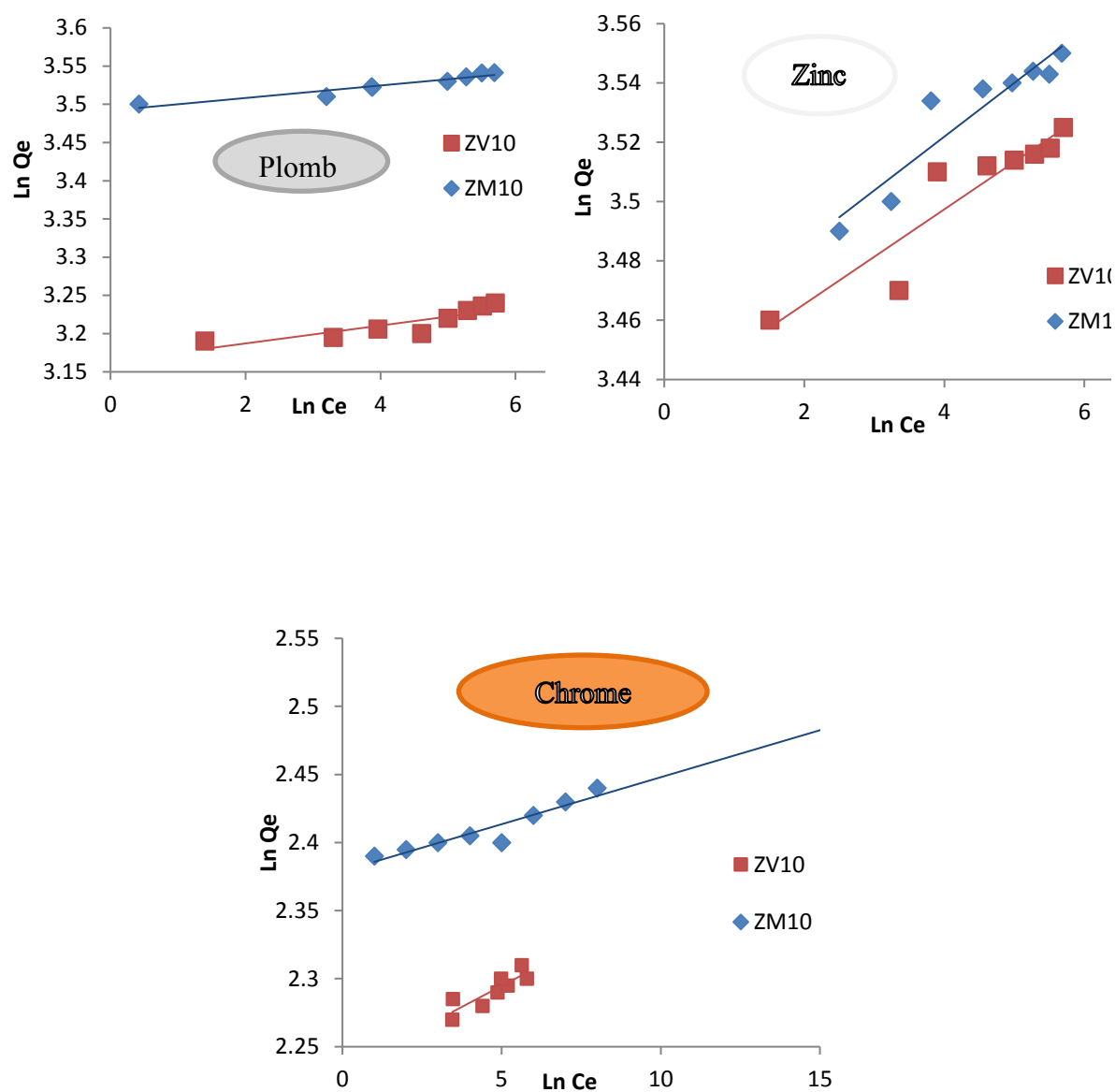


Figure 5.7 : Présentation linéaire de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption du plomb, du zinc et du chrome sur ZM₁₀ et de ZV₁₀

Tableau 5.4 : Valeurs des paramètres de Freundlich pour l'adsorption du plomb, du zinc et du chrome sur ZM₁₀ et de ZV₁₀.

Adsorbat	Equation Isotherme	K _f (mg/g)	n _f	R ²
ZV₁₀				
Plomb	Y = 0.01X + 3.16	23.57	0.01	0.751
Zinc	Y=0.02 X + 3.43	30.87	0.02	0.867
Chrome	Y= 0.01 X+ 2.23	9.29	0.01	0.745
ZM₁₀				
Plomb	Y= 0.008X + 3.49	32.78	0.008	0.918
Zinc	Y= 0.02 X+ 3.45	31.50	0.02	0.880
Chrome	Y= 0.006 X + 2.37	10.69	0.006	0.889

Les valeurs de n_f sont comprises entre 1 et 0 pour tous les tests ce qui indique que le phénomène d'adsorption est favorable. La comparaison entre les coefficients de corrélation présentés dans les tableaux 5.3 et 5.4 indique que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du plomb, du zinc et du chrome [174-176].

5.7. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudié l'adsorption du plomb, du zinc et du chrome par ZM₁₀ et de ZV₁₀. L'étude expérimentale réalisée permet de constater que :

- Le pH joue un rôle déterminant dans le processus d'adsorption. Un milieu basique favorise l'adsorption du plomb et du zinc. Néanmoins la mise en valeur de l'effet des adsorbants a nécessité l'ajustement du pH de la solution dans un intervalle compris entre 5 et 6. A l'inverse, l'adsorption du chrome est favorisée dans un milieu acide. Le maximum d'adsorption est obtenu dans un intervalle du pH compris entre 2 et 3.
- Le temps d'équilibre pour les deux adsorbants est atteint au bout de 45 min.
- Le taux d'adsorption des métaux lourds augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant. Une élimination complète du plomb (100 ppm) est atteinte à partir d'une masse de 0.4 g de ZV₁₀ et de 0.3 g de ZM₁₀. Une élimination totale du zinc est achevée par une

masse de 0.3 g dans le cas des deux adsorbants. Une masse de 0.7 g de ZV₁₀ et de ZM₁₀ permet d'éliminer respectivement 78.43 % et 67.23 % du chrome.

- La capacité d'adsorption des métaux lourds augmente avec l'augmentation de leur concentration initiale jusqu'à atteindre un seuil maximum qui correspond à la capacité maximale d'adsorption de chaque métal (voir tableau 5.2). Cette valeur représente le point de saturation de tous les sites actifs sur la surface des pores de l'adsorbant.
- L'application des formes linéaires des lois de Langmuir et de Freundlich sur l'adsorption des métaux lourds étudiés nous a permis de vérifier que le modèle de Langmuir est adéquatement applicable pour l'étude de l'adsorption du plomb, du zinc et du chrome.

En termes de comparaison, malgré que la cristallinité de Na-P2 contenu dans le produit ZM₁₀ est inférieure à celle de Na-P1 contenu dans le produit ZV₁₀, nous avons remarqué que l'adsorbant ZM₁₀ est d'efficacité supérieure ou égale à celle de l'adsorbant ZV₁₀, cela montre que les phases mineures contenues dans ces produits jouent un rôle dans le processus d'adsorption.

Conclusion générale

L'objectif principal de notre thèse est l'étude de la possibilité de l'utilisation des cendres volantes et les cendres des schistes bitumineux comme matière première pour la synthèse des zéolites. Notre travail expérimental a mis à profit le rôle de la structure des cendres des schistes bitumineux modifiées et les cendres volantes dans le contrôle de la réaction de zéolitisation et les applications éventuelles des zéolites formées dans le domaine environnemental. Pour une description satisfaisante des produits de départ et des produits synthétisés, une combinaison de méthodes d'analyse a été employée.

La préparation des zéolites est généralement onéreuse ce qui ainsi limite leurs utilisations. Cet obstacle peut être surmonté par l'usage de matériaux à faible coût telles les cendres volantes et les cendres des schistes bitumineux matière première pour synthétiser des zéolites à grand pouvoir adsorbant. Cette recherche est importante pour deux raisons principales, d'une part, les cendres des schistes bitumineux modifiées sont utilisées comme une source de silice et d'aluminium pour la production de la zéolite type Na-P2 et cela selon un mode opératoire simple. D'autre part, nous avons synthétisé des zéolites parallèlement à partir des cendres des schistes bitumineux modifiées et à partir des cendres volantes sous des conditions expérimentales identiques. Ceci dans le but d'étudier l'effet de la composition chimique du matériel de départ et de comparer la capacité d'adsorption des produits synthétisés.

La synthèse des zéolites est affectée par plusieurs paramètres tels que la température, le rapport L/S, la composition chimique et la quantité de NaOH. Dans notre démarche expérimentale nous avons évalué l'effet de la concentration de NaOH pour la première méthode et l'effet de la masse de NaOH pour la deuxième méthode alors que nous avons fixé tous les autres paramètres. Les résultats ont montré que l'effet de l'augmentation de la concentration de NaOH sur les cendres volantes et les cendres des schistes bitumineux modifiées s'est traduit par la disparition immédiate de la phase amorphe, la dissolution progressive du quartz et la réduction de la quantité de mullite et d'augite. Le résultat de ces changements a donné lieu à l'apparition de la zéolite Na-P1 et l'analcime en premier temps. Avec l'augmentation de la concentration de NaOH, les Zéolites Na-P1 et l'analcime sont remplacé par la sodalite et la cancrinite respectivement. La cristallinité de la sodalite est plus importante que celle de la cancrinite, ceci est le résultat direct de l'effet du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. En effet, la dissolution du quartz augmente la quantité de SiO_2 dans la solution et favorise la formation de sodalite avec une cristallinité considérable, à l'inverse pour les cendres des schistes bitumineux

modifiées, l'excès de NaOH joue un rôle défavorable, en empêchant les unités secondaires (SBU) de se réunir et par la suite empêcher la formation du précurseur zéolitique. L'introduction de l'étape de fusion alcaline avant le chauffage à reflux s'est révélée très efficace non seulement pour réduire le temps de la synthèse mais aussi, et c'est le plus important, pour la formation d'une phase zéolitique pure. Généralement la composition chimique des zéolites formées dépend fortement de la composition chimique des matériaux de départ et plus précisément du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Afin de montrer l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des produits synthétisés, des séries de tests d'adsorption ont été menées sur deux produits synthétisés ZV₁₀ et ZM₁₀. Notre étude s'est concentrée donc sur l'évaluation de la capacité d'adsorption de ces deux produits vis-à-vis du plomb, du zinc et du chrome. Nous avons examiné aussi l'influence de quelques paramètres tels que le pH, le temps de contact et la masse de l'adsorbant et l'adsorbat. Le choix s'est porté sur ZV₁₀ et ZM₁₀ car ils contiennent une phase majoritaire de la zéolite Na-P1 et de la zéolite Na-P2 respectivement, elles sont déjà connues pour leur grande capacité d'adsorption. De l'ensemble des résultats, nous pouvons retenir que ZV₁₀ et ZM₁₀ possèdent une capacité de rétention appréciable vis-à-vis du plomb et du zinc alors que pour le chrome on a noté un pouvoir d'élimination non satisfaisant. Les mesures du pH ont permis de montrer que les solutions des métaux lourds en contact avec ZV₁₀ et ZM₁₀ développent un pH basique. Ce milieu basique favorise l'élimination, par précipitation, du plomb et du zinc. Néanmoins la mise en valeur de l'effet des adsorbants a nécessité l'ajustement du pH de la solution entre un intervalle compris entre 5 et 6. A l'inverse, l'adsorption du chrome est favorisée dans un milieu acide. Le maximum d'adsorption est obtenu dans un intervalle du pH compris entre 2 et 3. Le temps d'équilibre pour les deux adsorbants est atteint au bout de 45 min. Le taux d'élimination des métaux lourds augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant. Une élimination complète du plomb (100 ppm) est atteinte à partir d'une masse de 0.4 g de ZV₁₀ et de 0.3 g de ZM₁₀. Une élimination totale du zinc est achevée par une masse de 0.3 g dans le cas des deux adsorbants. Une masse de 0.7 g de ZV₁₀ et de ZM₁₀ permet d'éliminer respectivement 78.43 % et 67.23 % du chrome. La capacité d'adsorption des métaux lourds augmente avec l'augmentation de leur concentration initiale jusqu'à atteindre un seuil maximum qui correspond à la capacité maximale d'adsorption de chaque métal. Cette valeur représente le point de saturation de tous les sites actifs sur la surface des pores de l'adsorbant. L'application des formes linéaires des lois de Langmuir et de Freundlich sur l'adsorption des

métaux lourds étudiés nous a permis de vérifier que le modèle de Langmuir est adéquatement applicable pour l'étude de l'adsorption du plomb, du zinc et du chrome.

En termes de comparaison, malgré que la cristallinité de Na-P2 contenu dans le produit ZM₁₀ est inférieure à celle de Na-P1 contenu dans le produit ZV₁₀, nous avons remarqué que l'adsorbant ZM₁₀ est d'efficacité supérieure ou égale à celle de l'adsorbant ZV₁₀. Cela montre que les phases mineures contenues dans ces produits jouent un rôle dans le processus d'adsorption. Les résultats expérimentaux sont encourageants et ouvrent des perspectives pour une éventuelle amélioration et continuation de notre travail, nous devrions travailler sur deux axes distincts :

1- La synthèse des zéolites:

- Étudier profondément la synthèse des zéolites à partir des cendres des schistes bitumineux modifiées.
- Comprendre le mécanisme réactionnel ainsi que la quantification du processus de nucléation et de croissance des zéolites.
- Comprendre le rôle du cation Na et introduire d'autres cations métalliques ou organiques.
- Améliorer le mode opératoire en travaillant dans des conditions hydrothermales avec des températures supérieures à 100 °C.
- Modifier le rapport SiO₂/Al₂O₃ des cendres des schistes bitumineux modifiées par l'ajout de l'hydroxyde d'aluminium afin de synthétiser d'autres type de zéolites.

2- L'adsorption :

- Étudier l'adsorption d'autres métaux cationiques ou bien composés organiques tels que les colorants ou pesticides.
- Examiner les autres paramètres qui influencent aussi la synthèse des zéolites comme la température et la vitesse d'agitation.
- Étudier les différentes interactions entre les paramètres d'adsorption pour obtenir les meilleurs résultats.
- Étudier la capacité d'adsorption des métaux lourds contenus dans les eaux usées industrielles par les zéolites synthétisées à partir des cendres des schistes bitumineux Modifiées.

Références bibliographiques

- [1] <https://www.planetoscope.com/dechets/363-production-de-dechets-dans-le-monde.html>
- [2] <https://energy.gov/fe/services/petroleum-reserves/naval-petroleum-reserves/oil-shale-and-other-unconventional-fuels>
- [3] C. Heidrich, H. G. Feuerborn, A. Weir, Coal combustion products: a global perspective, 2013 world of coal ash conference, April 2013
- [4] C. Ellyett, and A. Fleming, Thermal infrared imagery of the burning mountain coal fire, Remote Sensing Environment, Vol. 11, PP. 221-229, 1974.
- [5] K. Nabih. Caractérisation et traitements thermiques des schistes bitumeux des sous couches R de Tarfaya sous différentes atmosphères (N₂, He, air et vapeur d'eau), Utilisation du Ciment dans la production du ciment. D Etat thesis at university of Mohamed V (Rabat-Morocco), 1997.
- [6] A. Hamadi and K. Nabih, Alkali Activation of Oil Shale Ash Based Ceramics, E-Journal of chemistry, Vol. 9(3), PP. 1373-1388, 2012.
- [7] K; H. Bergk, M. Porsch and J. Drews, Conversion of solid primary and recycled raw materials to zeolite-containing products. Part VI: Continuous manufacture of zeolite A containing products, Chemische Technik, Vol. 39, PP. 308-310, 1987.
- [8] H. Höller and U. Barth-Wirsching, Zeolite formation from fly ash, Fortschritte Der Mineralogie, Vol. 63, PP. 21-43, 1985.
- [9] F. Mondragón, F. Rincón, L. Sierra, J. Escobar, J. Ramírez and J. Fernández, New perspectives for coal ash utilization: Synthesis of zeolitic materials, Fuel, Vol. 69, PP. 263-266, 1990.
- [10] D. Boukadir, N. Bettahar and Z. Derriche, Synthesis of zeolites 4A and HS from natural materials, Annales de Chimie - Science des Matériaux, Vol. 27, PP.1-13, 2002.
- [11] F. Bernhard and U. Barth-Wirsching, Zeolitization of a phonolitic ash flow by groundwater in the Laach volcanic area, Eifel, Germany, Clays and Clay Minerals, Vol. 5, PP. 710-725, 2002.
- [12] T. Henmi, Synthesis of Hydroxy-Sodalite ("Zeolite") from Waste Coal Ash, Soil Science and Plant Nutrition, Vol. 33, No:3, PP. 517-521, 1987.
- [13] X. Querol, N. Moreno, J. C. Umaña, R. Juan, S. Hernández, C. Fernández-Pereira, C. Ayora, M. Janssen-Jurkovičová, J. García-Martínez, A. Linares-Solano. and D. Cazorla-Amoros, Application of zeolitic material synthesized from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol.77, PP. 292-298, 2002.

- [14] G. G. Hollman, G. Steenbruggen, and M. Janssen-Jurkovičová, M, A two-step process for the synthesis of zeolites from fly ash, *Fuel*, Vol.78, PP. 1225-1230, 2002.
- [15] T. W. Wong, *Handbook of Zeolites: Structure, Properties and Applications*, Materials Science and Technologies Series, Nova Science Pub., 2009.
- [16] G. Gottardi and E. Galli, *Natural Zeolites*, Berlin; New York: Springer-Verlag, 1985.
- [17] W. M. Meier, Zeolite structures. In: *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, PP.10-27, 1968.
- [18] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, 1st Ed., John Wiley, New York, 313pp, 1974.
- [19] R. M. Barrer and P. J. Denny, Hydrothermal chemistry of the silicates. Part X. A partial study of the field $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, *Journal of the Chemical Society of London*, PP.983-1000, 1961.
- [20] R. J. Argauer and G. R. Landolt, U.S. Patent No. 3 702 886, 1972.
- [21] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Crose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, and J. V. Smith, Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve, *Nature* 271, PP.512-516, 1978.
- [22] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton and S. T. Wilson, (1986). Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 58, 1351-1358, 1986.
- [23] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, Jr. K. J. Balkus and M. E. Davis, A high-silica zeolite with a 14-tetrahedral-atom pore opening, *Nature* 331, PP. 295-298, 1986.
- [24] M. Yoshikawa, P. Wagner, M. Lovallo, K. Tsuji, T. Takewaki, C-Y. Chen, L. M. Beck, L. W., Jones, Ch., M. Tsapatsis, M., S. I. Zones and M. E. Davis, Synthesis, characterization, and structure solution of CIT-5, a new, high-silica, extra-large-pore molecular sieve, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 102, PP. 7139-7147, 1998.
- [25] Y. Zhou, H. Zhu, Z. Chen, M. Chen, Y. Xu, H. Zhang and D. Zhao, A large 24-membered-ring germanate zeolite-type open-framework structure with three-dimensional intersecting channels, *Angewandte Chemie International Edition* 40, PP. 2166-2168, 2001.
- [26] C.H. Lin, S. L. Wang and K. H. Lii, $[\text{Ga}_2(\text{DETA})(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DETA = Diethylenetriamine): A novel porous gallium phosphate containing 24-ring channels, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 123, PP. 4649-4650, 2001.

- [27] H. Hamdan, A. B. Kim and M. N. M. Muhid, Catalytic activity of secondary aluminated mesoporous molecular sieve ALMCM-41 in the Friedel-Crafts reaction of bulky aromatic compounds, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vo. 135 (282), PP. 12-25, 2001.
- [28] L. B. McCusker and C. Baerlocher, Zeolite Structures, *Studies in Surface Science and Catalysis*, VOL. 137, PP. 37-67, 2001.
- [29] C. H. BAERLOCHER, W. M. MEIER and D. H. OLSON, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, London, 2001.
- [30] T. Armbruster and M. E. Gunter, Crystal structure of natural zeolites. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 45, D.L. Bish and D.W. Ming (Eds.), Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1-67, 2001.
- [31] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, 1st Ed., John Wiley, New York, 313 pp, 1974.
- [32] W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, (1996). *Atlas of zeolite structure types*, 4th Ed., Elsevier, London, 230pp, 1996.
- [33] R. M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, 497 pp, 1978.
- [34] B. Sulikowski, J. Rakoczy, H. Hamdan and J. Klinowski, Structural and catalytic consequences of isomorphous substitution of silicon by aluminium and vice versa in the framework of pentasil zeolite, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, PP. 1542-1543, 1987.
- [35] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, New York, 360pp, 1982.
- [36] P. A. Jacobs and J. A. Martens, *Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites*, Elsevier Science, New York, 390pp, 1987.
- [37] R. Szostak, *Molecular sieves*, Blackie Academic and Professional, London, 1968, 359pp.
- [38] M. E. Davis and S. I. Zones, A perspective on zeolite synthesis: How do you know what you'll get? In: *Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nanostructures*, M.L. Occelli and H. Kessler (Eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, PP. 1-34, 1997.
- [39] R. F. Lobo, S. I. Zones and M. E. Davis, (1995). Structure-direction in zeolite synthesis, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, Vol. 21, 47-78, 1995.

- [40] C. S. Cundy and P. A. Cox, the hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest day to the present time, *Chemical Reviews*, Vol. 103(3), 663-702, 2003.
- [41] M. Inada, Y. guchi, N. Enomoto, J. Hojo, Synthesis of zeolite from coal ashes with different silica–alumina composition, *Fuel*, Vol.84, PP. 299-304, 2005.
- [42] N. Murayama, H. Yamamoto and J. Shibata, Zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal reaction using various alkali sources, *Journal of chemical technology and biotechnology*, Vol. 77, PP.280-286, 2003.
- [43] L. V. C. Rees and S.Chandrasekhar, Hydrothermal reaction of kaolinite in presence of fluoride ions at pH less than 10, *Zeolites* Vol. 13, PP. 534-541, 1993.
- [44] J. M. Elliot, G. S. Attard, P. N. Barlet, N. R. B. Coleman, D. A. S. Merkel and J. R. Owen, **Chemistry** of Materials, Vol. 11 (12), 3602- 3609, 1999.
- [45] M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study. *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 106, PP. 180–191, 2007.
- [46] https://www.lafargeholcim.com/sites/default/files/import/publication/09212004-publication_sustainability-Environment_brochure_2003-fr.pdf.
- [47] L. H. Höller and U. Barth-Wirsching, Zeolite formation from fly ash, *Fortschritte Der Mineralogie*, Vol. 63, PP. 21-43, 1985.
- [48] N. Shigemoto, S. Shirakami, S. Hirano and H. Hayashi, Preparation and characterisation of zeolites from coal ash, *Nippon Kagaku Kaishi*, Vol.5, PP. 484-492, 1992.
- [49] C. F. Lin and H. C.Hsi, Resource recovery of waste fly ash: Synthesis of zeolite-like materials. *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, PP. 1109-1117, 1995.
- [50] M. Park and J. Choi, (1995). Synthesis of phillipsite from fly ash, *Clay Science*, Vol.9, PP. 219-229, 1995.
- [51] B. S. Shin, S. O. Lee and N. P. Kook, Preparation of zeolitic adsorbents from waste coal fly ash, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 12 (3), pp.352–357, July 1995.
- [52] H. L. Chang and W. H. Shih, A General Method for the Conversion of Fly Ash into Zeolites as Ion Exchangers for Cesium, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, PP. 4185- 4191, 2000.
- [53] W. H. Yang and R. J. Kirkpatrick, Hydrothermal reaction of a rhyolitic-composition glass: A solid-state NMR study, *American Mineralogist*, Vol.75, PP.1009- 1019, 1990.
- [54] J. Davidovits, Geopolymers Inorganic polymeric new materials, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 37, PP. 1633-1656, 1991.

- [55] H. L. Chang and W. H. Shih, A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol.37, PP. 71-78, 1998.
- [56] M. Inada, Y. Eguchi, N. Enomoto and J. Hojo, Synthesis of zeolite from coal ashes with different silica–alumina composition, *Fuel*, Vol. 84, PP. 299-304, 2005.
- [57] J.Reinik , I. Heinmaa , J. P. Mikkola and U. Kirso, Hydrothermal alkaline treatment of oil shale ashfor synthesis of tobermorites, *Fuel*, Vol.86, PP.669–676, 2007.
- [58] R. Shawabkeh, A. Al-Harabsheh, M. Hami, and A. Khlaifat, Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater, *Fuel*, Vol. 83, PP. 981-985, 2004.
- [59] N. R. C. Fernandes-Machado and D. M. M. Miotto-Bigatão, Synthesis of Na–A and –X zeolites from oil shale ash, *Fuel*, 2005 (84), 2289- 2294.
- [60] Bao Wei-wei , H. Zou, S. Gan, X. Xu, G. Ji, K. Zheng, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by zeolite based on oil shale ash: Kinetic and equilibrium studies, *Chemical Research in Chinese Universities*, Vol. 29 (1), PP. 126–13126, 2013.
- [61] Les intoxications par les métaux lourds, *Toxicologie Maroc*, N°23, 2^{ème} trimestre 2014.
- [62] P. B Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla and D. J. Sutton, Heavy Metals Toxicity and the Environment, *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, Vol. 101, pp. 133-164, April 2012.
- [63] R. Naseem a d S. S. Tahir, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Research*, Vol. 33 (11), PP. 3982–3986, 2001.
- [64] Z. Reddad, C. Gerente , Y. Andres and P. Le Cloirec , *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, PP. 2067– 2073, 2002.
- [65] D. C. Adriano, *Trace elements in the environment*, Springer-Verlag New York, 1986.
- [66] Claude BOUDENE, *Ces métaux lourds en question*, *Pollution Atmosphérique*, Juillet-Septembre 1993.
- [67] *Stratégie de gestion des risques pour le plomb*, Santé Canada, Février 2003, ISBN : 978-1-100-99812-1.
- [68] BL. Gulson, *Lead isotopes in mineral exploration*. Amsterdam. Elsevier, p. 245, 1986.
- [69] Académie des sciences. *Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et leur gestion*. Rapport 42, 1998.
- [70] R. Lauwerys, *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 3eme édition. Masson, Paris, 1998.

- [71] G. T. Haar, Lead in the environment - origins, pathways and sinks, Environmental Quality and Safety Supplement, Vol. 2, PP. 76-94, 1975.
- [72] N. ELLOUMI, F. BEN ABDELLAH, I. MEZGHANI and M. BOUKHRIS, Lead accumulation by some plant species cultivated in the vicinity of a lead factory in Sfax, Pollution Atmosphérique, N° 178, AVRIL-JUIN 2003.
- [73] Y. M. N'guessan, Dynamique des éléments traces dans les eaux de Surface des bassins versants agricoles de Gascogne. Thèse de Doctorat de l'université de Toulouse, 2008.
- [74] Plomb, Toxicologie Maroc, N° 30, 3ème trimestre 2016.
- [75] P. Glorennec, V. Laperche, D. Guyonnet. Plomb et santé: importance de la spéciation. Geosciences, pp. 40-45, 2007.
- [76] S. Montinaro, A. Concas, M. PiSII and G. Cao, «Immobilization of heavy metals III contaminated soils through ball milling with and without additives». Chemical Engineering Journal, Vol.142, PP. 271-284, 2008.
- [77] <https://www.lenntech.fr/francais/data-perio/zr.htm>
- [78] L. M. Plum, L.Rink, and H. Haase, The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health, International Journal of Environmental Research and Public Health, Vol. 7, PP. 1342-1365, 2010.
- [79] P. N. Takkar and M. S. Mann Toxic levels of soil and plant zinc for maize and wheat, Plant and Soil, Vol. 49, N° 3, pp. 667–669, June 1978.
- [80] B. Qasim, Détermination, spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et technosols, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01371906>, Submitted on 26 Sep 2016
- [81] L. Sigg, P. Behra and W. Stumm, Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Dunod, Paris, 2001, 567 pp.
- [82] M. Amrani, Adsorption du Cr (VI) sur la lignine activée, Revue des sciences de l'eau, Vol. 23 (3), PP. 233–245, 2010.
- [83] J. Meink, S. Stoof and Kuhlshutter, Les eaux résiduaires industrielles, Ed Masson, 1982.
- [84] M. Crine, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds situation actuelle et perspectives développement, Laboratoire de génie chimiques, Institut de chimie Belgique, 2003.

- [85] O. Abida. Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2005.
- [86] E. Neiboer and A. Jusys biology chemistry Chromium, advances in environmental sciences and technology, Vol. 20, PP. 21-81, 1988.
- [87] V. Balzani and V. Carassiti, Photochemistry of coordination compound, Academic press, London, 1970.
- [88] L-Mi. Sun, F. Meunier, N. Brodu and M-H. Manero, Adsorption- Aspects théoriques, Réf : J2730 v2, 2016.
- [89] H. Giles, D. Smith, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 47, pp. 755-765, 1974.
- [90] D. D. Do, Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering, Imperial College Press, Vol. 2, 1989.
- [91] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, Journal of the American Chemical Society, Vol. 40, PP. 1361-1403, 1918.
- [92] H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, 1926.
- [93] Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, Active Standard ASTM C618, Book of Standards Volume: 04.02
- [94] A.Fernández-Jiménez, M.Monzó, M.Vicent, A.Barba and A.Palomo, Alkaline activation of metakaolin–fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 108 (1–3), PP. 41-49. February 2008.
- [95] D. M. M. Miotto-Bigatão and N. R. C. Fernandes-Machado, Utilização de xisto retornado como matéria-prima em síntese de zeólitas, Acta Scientiarum Technology, vol. 28 (1), PP. 39-45, 2006.
- [96] Pierre Gravereau. Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. 3rd cycle. Diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux 1, France. 2011, pp.209.
- [97] <http://www.icdd.com/>
- [98] C.A. RÍOS, Synthesis of zeolites from geological materials and industrial wastes for potential application in environmental problems. PhD Thesis. Wolverhampton, West Midlands : University of Wolverhampton, 2008

- [99] H. R. Guzmán-Carrillo et al. International Journal of Environmental science and technologie, PP. 1-10, 2017.
- [100] K Nabih, A Quaboul and A Hamadi, Recycling Jorf Lasfar fly ash as an additive to cement, MATEC Web of Conferences, Vol. 2, Septembre 2012.
- [101] J. Ha, S. Chae, K. W. Chou, T. Tyliczszak and P. J. M. Monteiro, Characterization of Class F Fly Ash Using STXM: Identifying Intraparticle Heterogeneity at Nanometer Scale, Journal of Nanomaterials, vol. 2016, Article ID 8072518, 7 pages, 2016.
- [102] S. V. Vassilev and C. G. Vassileva, Methods for Characterization of Composition of Fly Ashes from Coal-Fired Power Stations: A Critical Overview, Energy Fuels, Vol. 19 (3), pp. 1084–1098, 2005.
- [103] M. Malik, N. K. Soni , K. V. Kanagasabapathy , M. V. R. Prasad and K. K. Satpathy, Characterization of fly ash from coal-fired thermal power plants using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, Scientific Reviews Chemical Communications, Vol. 6 (4), PP. 91-101, 2016.
- [104] C. Argiz, E. Menéndez, A. Moragues and M.A. Sanjuán, Fly ash characteristics of Spanish coal-fired power plants, AFINIDAD LXXII, 572, Octubre - Diciembre 2015
- [105] Fabien Ayrinhac. Valorisation des cendres volantes de chaudière à lit fluidisé circulant dans la filière du génie civil. Matériaux. INSA de Toulouse, 2005.
- [106] X. Querol, N. Moreno, J.C. Umanà, A. Alastuey, E. Hernández, A. Lòpez-Soler and F. Plana Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview, International Journal of Coal Geology, Vol. 50, PP.13 – 423, 2002.
- [107] P. Thuadaija and A. Nuntiyab, Effect of the $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the synthesis of Na-x zeolite from Mae Moh fly ash, Science Asia, Vol. 38, PP.295–300, 2012.
- [108] S. V. Vassilev, and C. G. Vassileva, A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour. Fuel, Vol. 86, PP. 1490-1512, 2007.
- [109] E. B. Kroeger and Chugh, Characterization of an F-Class Fly Ash for Use as a Road Sub-base, Environmental and Engineering Geoscience, Vol. 11 (1), 2005.
- [110] A. Fauz et al., Study of Fly Ash Characterization as a Cementitious Material, Procedia Engineering Vol. 148, PP. 487- 493, 2016.
- [111] K. Rajinder and G. Dinesh, Mineralogical comparison of coal fly ash with soil for use in agriculture, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol. 18 (1), 2014.

- [112] A. Bachiorrini, M. Murat, Spectroscopie d'absorption infrarouge appliquée à la caractérisation de l'état d'amorphisation de la metakaolinite, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Série II, 1986.
- [113] B. K. Singh and N. Pragma, Characterization of Various Flyash fractions for Adsorption processes, Research Journal of Material Sciences, Vol. 3(3), PP. 7-16, July 2015.
- [114] D. Jolae and J. Zelae, The Effect of Fly Ash On Cement Hydration In Aqueous suspensions, Ceramics , Vol. 50 (2), PP. 98-105, 2006.
- [115] K. Thirupathi, S. Barathan and G. Sivakumarb and D. Govindarajan, FTIR and XRD Characterization of CSAC Fly Ash Blended System, International Journal of Engineering Research & Technology, Vol. 3 (5), May 2014.
- [116] Ğ. Acar, Characterization and utilization potential of class F fly ash, A thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of middle east technical university, January 2013.
- [117] Office nationale des hydrocarbures et des mines (ONYHM). <http://www.onhym.com/>
- [118] O. Bekri, M. Ziyad, Synthesis of oil Shale R & D activities in Morocco. Proceedings of the 1991 Eastern Oil Shale Symposium, Lexington, Kentucky, 1991.
- [119] T. PETERS, R. IBERG, Bulletin of the American Ceramic Society, Vol. 57, PP. 503-509, 1978.
- [120] G. Cultrone, C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian, O. Cavalla and M. J. De la torre, Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing, European Journal of Mineralogy, Vol. 13, PP. 621-634, 2001.
- [121] W. Zhanga and H. Liua, A low cost route for fabrication of wollastonite glass–ceramics directly using soda-lime waste glass by reactive crystallization–sintering, Ceramics International, Vol.39, PP. 1943–1949, 2013.
- [122] R.G.J. Sterns. The common chain ribbon and ring silicates, in: V.C. Farmer (ED). Infrared spectra of Minerals. Mineralogical society London, UK, 1974.
- [123] Eric Dowty, Vibrational interactions of tetrahedra in silicate glasses and crystals III. Calculations on simple sodium and lithium silicates, thortveitite and rankinit, Physics and Chemistry of Minerals, Vol. 14 (6), PP. 542-552, 1987.
- [124] D. Khale and R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, journal of materials science, Vol. 42, PP. 729-746, 2007.

- [125] M. Kimata, Crystal chemistry of Ca-melilites on X-ray diffraction and infrared absorption properties, *Journal of Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 139, PP. 43-58, 1980.
- [126] M.S. Rutstein and W. B. White, Vibrational spectra of high-calcium pyroxenes and pyroxenoids. *American Mineralogist*, Vol. 56, PP.877–887, 1971
- [127] L. Paoletti et al., Quantitative Energy Dispersive X-Ray Analysis of Submicrometric Particles Using a Scanning Electron Microscope, *Microscopy and Microanalysis*, Vo.17, PP. 710–717, 2011.
- [128] V. E. Hamilton, Thermal infrared emission spectroscopy of titanium-enriched pyroxenes, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 108 (E8), PP. 5095, 2003.
- [129] S-L. Lin and C-S. Hwang, structures of $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 202 (1–2), PP. 61-67, 1 July 1996.
- [130] J. C. Jansen, The preparation of molecular sieves. In: *Introduction to Zeolite Science and Practice*, H. van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1991, p.754.
- [131] LB McCusker, *Microporous Mesoporous Materials*, Vo. 22, PP. 527–529, 1998.
- [132] R. Juan, S. Hernández, J. M. Andrés and C. Ruiz, Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated fly ash, *Fuel*, 2007, Vol. 86, PP. 1811-1821, 2007.
- [133] D. Barthomeuf, Framework induced basicity in zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 66 (1), pp. 1–14, 2003.
- [134] M. Gougazeh, Ch.Buhl, Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, Vol. 15, PP. 35-42, 2014.
- [135] E.M. Flanigen, H.A. Khatami and H.A. Szymanski, *Molecular Sieve Zeolites*, Vol. 16, PP. 201, 1971.
- [136] B. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey and J. S. J. Van Deventer, attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging, *Langmuir*, Vol. 23, PP. 8170-8179, 2007.
- [137] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and concrete research*, Vol. 35, PP. 1984-1992, 2005.
- [138] N. M. Musyoka, L. F. Petrik and E. Hums, Ultrasonic assisted synthesis of zeolite A from coal fly ash using mine waters (acid mine drainage and circumneutral mine water) as a

- substitute for ultrapure water. In: RÜDE, F. W. (ed.) International Mine Water Association, Aachen, Germany, 2011.
- [139] M. Sitarz, W. Mozgawa, , M. Handke, (Rings in the structure of silicate glasses, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 281, PP. 511-512, 1999.
 - [140] K-M. Lee and Y-M. Jo, Synthesis of zeolite from waste fly ash for adsorption of CO₂, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, Vol. 12, PP. 212–219, 2010.
 - [141] A. Moutsatsou, E. Stamatakis, K. Hatzitzotzia and V. Protonotarios, The utilization of Ca-Rich and Ca–Si-Rich fly ashes in zeolites production, *Fuel*, Vol. 85 (5-6), PP.657-663, 2006.
 - [142] A. SRINIVASAN and M. W. GRUTZECK, The Adsorption of SO₂ by Zeolites Synthesized from Fly Ash, *Environmental Science & Technology*, Vol. 33, PP.1464-1469, 1999.
 - [143] D. Mainganye, T. V. Ojumu and L. Petrik, Synthesis of Zeolites Na-P1 from South African Coal Fly Ash: Effect of Impeller Design and Agitation, *Materials*, Vol. 6 (5), PP. 2074-2089, 2013.
 - [144] Latosińska J. Zeolization of sewage sludge ash with a fusion. *Journal of Ecological Engineering*, Vol.17 (5), 2016.
 - [145] S. Rayalu, S. U. Meshram and M. Z. Hasan, Highly crystalline faujasitic zeolites from fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 77, PP. 123-131, 2000.
 - [146] T. Hu, W. Gao, X. Liu, Y. Zhang and C. Meng Synthesis of zeolites Na-A and Na-X from tablet compressed and calcinated coal fly ash, *Royal Society of Chemistry*, Vol. 4, N° 10, 2017.
 - [147] C. W. Purnomo, C. Salim and H. Hinode, Synthesis of pure Na–X and Na–A zeolite from bagasse fly ash, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 162, PP. 6-13, 2012.
 - [148] P. Duxson, *Advances in Geopolymer Science & Technology: the current state of the art*, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, PP. 2917–2933, 2007.
 - [149] Rios Carlos. Synthesis of zeolites from geological materials and industrial wastes for potential application in environmental problems, University of Wolverhampton, England, 2008.
 - [150] W. Mozgawa, M. Sitarz and M. Rokita, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 511, PP. 251-257, 1999.
 - [151] C. Ríos, C.D. Williams and O.M Castellanos, Synthesis and characterization of zeolites by alkaline activation of kaolinite and industrial by-products (fly ash and natural clinker). *Bistua*, Vol. 4, pp. 60-71, 2006.
 - [152] E. Barbrieri , A. corraadi and I. Lanceloti , *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, PP. 1637-1643, 2000.

- [153] M. Kohoutkova, A. Klouzkova, J. Maixer and M. Mrazova RÁZOVÁ Preparation and characterization of analcime powders by X-ray and SEM analysis, *Ceramics*, Vol. 51 (1), PP. 9- 14, 2007.
- [154] M. V. Sandoval, J. A. Henao, C. A. Ríos, C. D. Williams and D. C. Apperley, Synthesis and Characterization of Zeotype ANA Framework by Hydrothermal Reaction of Natural Clinker. *Fuel*, Vol. 88, PP. 272-281, 2009.
- [155] E.Erdema, N.Karapinar and R.Donata The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 280 (2), PP. 309-314, 2004.
- [156] F. Fu and Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, Vol. 92, PP. 407- 418, 2011.
- [157] A. N. Anielak and R. Schmidt, Sorption of Lead and Cadmium Cations on Natural and Manganese-Modified Zeolite, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 20 (1), PP. 15-19, 2011.
- [158] W. BJijou, Traitement des rejets de nature chimique et biologique par la technique de Biosorption, Thèse de doctorat d'état, Université Mohammed V, Faculté des sciences-Rabat, 2016.
- [159] P. Kabwadza-Corner, E. Johan and N. Matsue, pH Dependence of Lead Adsorption on Zeolites, *Journal of Environmental Protection*, Vol. 6, PP.45-53, 2015.
- [160] Equilibrium Speciation Model MINTEQ 4.02 provided by de US. Environmental Protection Agency (EPA) : <http://epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.htm>.
- [161] J. Ayala, J. L. Vega, R. Alvarez and J. Loredó, Retention of heavy metal ions in bentonites from Grau Region (Northern Peru), *Environmental Geology*, Vol. 53 (6), pp.1323-1330, 2008.
- [162] M. Mahmood-ul-Hassan, V. Suthor, E. Rafique and M. Yasin, Removal of Cd, Cr, and Pb from aqueous solution by unmodified and modified agricultural wastes, *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 187 (19), 2015.
- [163] Xu, X. L. Tan, C. L. Chen and X. K. Wang. Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution to MX-80 Bentonite: Effect of pH, Ionic Strength, Foreign Ions and Temperature, *Applied Clay Science*, Vol. 41, PP. 37-46, 2008.
- [164] J. Peric, M. Trgo and N. Vukojevi Medvidovi, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite- a comparison of adsorption isotherms, *Water Research*, Vol. 38, PP. 1893–1899, 2004.

- [165] M. Hua et al., Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 211-212, PP. 317-331, April 2012.
- [166] H. Zhang, Z. Tong, T. Wei and Y. Tang, Removal characteristics of Zn(II) from aqueous solution by alkaline Ca-bentonite, *Desalination*, Vol. 207, PP. 103–108, 2011.
- [167] G. Purna Chandra Rao, S. Satyaveni, A. Ramesh, K. Sessaiah, K.S.N. Murthy, N.V. Choudary, Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite, *Journal of Environmental Management*, 81, PP. 265–272, 2006.
- [168] T. Shahwan, B. Zünbül, A.E. Eroğlu and S. Yılmaz, Effect of magnesium carbonate on the uptake of aqueous zinc and lead ions by natural kaolinite and clinoptilolite, *Applied Clay Science*, Vol. 30, PP. 209–218, 2005.
- [169] O. Hommaid and J.Y.Hamdo, Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a Syrian surfactant-modified zeolite, *International Journal of ChemTech Research*, Vol.6 (7), PP. 3753-3761, Sept-Oct 2014.
- [170] F. Aydın, A. Kuleyin, The Effect of Modification and Initial Concentration on Ammonia Removal from Leachate by Zeolite, *International Journal of Environmental and Ecological Engineering* Vol.5, N° 6, 2011.
- [171] Y. ORHAN1, S. KOCAOBA Adsorption of toxic metals by natural and modified clinoptilolite, *Annali di Chimica*, Vol. 97, 2007.
- [172] S. Dursun, A. Pala, Lead pollution removal from water using a natural zeolite, *Journal of International Environmental Application & Science*, Vol. 2, N° 1-2, PP. 11-19, 2007.
- [173] O. E. Abdel Salam, N. A. Reiad b and M. M. ElShafei, A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents, *Journal of Advanced Research*, Vol. 2, PP. 297–303, 2011.
- [174] M. Mahmood-ul-Hassan, V. Suthar, E. Rafique, R. Ahmad and M. Yasin, Kinetics of cadmium, chromium, and lead sorption onto chemically modified sugarcane bagasse and wheat straw, *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 187 (470), 2015.
- [175] D. Panhekar, Zeolite as adsorbent for the removal of lead *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, Vol. 5 (1), PP. 964-969, Nov. 2014.
- [176] P. Senthil Kumar, C. Vincent, K. Kirthika, and K. Sathish Kumar, Kinetics and equilibrium studies of Pb²⁺ ion removal from aqueous solutions by use of nano-silversol -coated activated carbon, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 27 (02), pp. 339 - 346, April - June, 2010.

Résumé

Ce travail expérimental concernant la synthèse des zéolites est d'une grande importance, vu que la valorisation des sous-produits se fait dans des conditions réelles qui aideront bien à évaluer et comprendre le comportement des cendres des schistes bitumineux et des cendres volantes. Des séries d'expériences nous ont permis de faire la corrélation entre la phase zéolitique et la composition chimique des matériaux de départ, l'influence de l'interaction entre différents facteurs (température, temps de cristallisation, quantité de NaOH) et le processus de genèse des zéolites (nucléation et croissance cristalline). Nous avons synthétisé des zéolites à partir des cendres volantes et des cendres des schistes bitumineux modifiées par fusion alcaline suivie d'un chauffage à reflux. Les résultats ont indiqué que le protocole expérimental et la quantité de NaOH ont un grand effet sur le type et le degré de cristallinité des produits formés. Les principales zéolites obtenues à partir des cendres volantes sont la sodalite et la zéolite la Na-P1, alors qu'à partir des cendres des schistes bitumineux modifiées nous avons obtenu l'analcime et la zéolite Na-P2. Enfin, des séries de tests d'adsorption ont été réalisées pour étudier l'élimination du plomb, du zinc et du chrome par deux produits synthétisés. Les résultats nous ont permis de connaître les conditions optimales d'adsorption pour les trois métaux lourds.

Mots-clefs: Cendres volantes, cendres des schistes bitumineux, synthèse des zéolites, élimination des métaux lourds.

Abstract

This experimental work on the synthesis of zeolites is particularly important since the valorization of the by-products is carried out under real conditions. This will help to evaluate and understand the behavior of fly ash and oil shale ash. The series of experiments allowed us to correlate the zeolite-type phase with the chemical composition of the starting materials, the influence of the interaction between various factors and the process of zeolite genesis (nucleation and crystal growth). The aim of our work is the synthesis of zeolites from fly ash and ash from oil shale ash modified by alkaline fusion followed by refluxing has been introduced in order to dissolve the large part of aluminosilicate present in the starting materials and also to obtain pure zeolite-type phases. The results indicated that the experimental protocol and the amount of NaOH had a great effect on the type and the degree of crystallinity of the products formed. The main zeolites obtained from the fly ash are sodalite and the zeolite Na-P1, whereas from the modified oil shale ash we obtained analcime and Na-P2 zeolite. Finally, series of experiments were carried out to study the elimination of lead, zinc and chromium by two synthesized products. The results allowed us to know the optimal conditions of adsorption for the three heavy metals.

Key Words: Fly ash, oil shale ash, zeolite synthesis, heavy metals removal.