

Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année Master



Département : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Présenté par :

**Kerdoussi Djalel
Latreche Rachid**



734



Etude de l'échange des ions bivalents Ca^{2+} et Mn^{2+} sur les zéolithes LTA et
FAUX

Sous la Direction de :

M^{me} .Merabet. N

Juin 2011

Remerciement



Nous tenons à remercier notre dieu, tout puissant qui nous a éclairé le bon chemin, et le courage qu'il nous a donné, pour surmonter toutes les difficultés durant nos années d'études et de nous avoir aidé à élaborer ce modeste mémoire .

Nous remercions particulièrement madame N. Merabet qui nous a fait l'honneur de nous encadrer tout le long de notre travail, ainsi que tous les autres enseignants qui nous ont donné beaucoup d'encouragement.

Nous remercions également toutes les personnes qui ont participé de loin ou de près à l'élaboration de ce travail.

Sommaire



Chapitre I : partie bibliographique	1
I.1. Echange d'ions et Adsorption	1
I.1.1. Introduction	1
I.1.2. Définition des échangeurs d'ions	1
I.1.3. Classification des échangeurs d'ions.....	2
I.1.3.1. Echangeurs d'ions naturels.....	2
I.1.3.2 Echangeurs d'ions synthétiques	3
I.1.4. Principe et propriétés d'échange	4
I.1.4.1 Capacité d'échange.....	5
I.1.4.2 Taux d'échange	5
I.1.4.3 Coefficient de distribution (Kd)	6
I.1.5. Cinétique d'échange ionique	6
I.2. Base théorique sur les zéolithes	8
I.2.1.Historique	8
I.2.2. Généralités sur les zéolithes	8
I.2.3. Notions structurales des zéolithes	11
I.2.4. Compositions et Structures.....	14
I.2.5. Les applications industrielles des zéolithes.....	14
I.3. Caractéristiques des métaux échangés	16
I.3.1. Calcium.....	16
I.3.2. Magnésium	17
I.3.3. Manganèse	18
I.3.4. Fer.....	19
Chapitre II : méthodes et matériels	20
II.1.Méthodes d'analyses	20
II.1.1. Dosage de calcium (méthode de complexométrie EDTA)	20
II.1.1.1. Principe	20
II.1.2. Spectrophotomètre	24
II.1.2.1. Introduction	24
II.1.2.2 Principe	24
II.1.2.3. Domaine UV-visible de la spectrophotométrie.....	25

II.1.2.4. Schéma du Spectrophotomètre	26
II.1.2.5. Limites	26
II.1.3. Dosage du manganèse	28
II.1.3.1 Méthode au periodate de sodium	28
II.1.3.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage	29
II.1.3.3. Mode opératoire	30
II.1.3.3. Expression des résultats	30
II.1.4. Les sels et les réactifs	30
II.2. Echangeurs d'ions	31
II.2.1. Zéolithe A.....	31
II.2.1.1. Description de la zéolithe A.....	31
II.2.1.2. Composition chimique	32
II.2.2. Zéolithe X	33
II.2.2.1. Description et structure	33
II.2.2.2. Composition chimique	34

Chapitre III : Résultats et Discussion

III .1. Expression des résultats	35
III.1.1. Courbe d'étalonnage	35
III.1.2. Cinétique d'échange du calcium et de manganèse sur LTA	36
III.1.3. Cinétique d'échange du calcium et de manganèse sur FAUX	38
III.1.4. Taux d'échange du calcium et de manganèse sur les zéolithes LTA	40
III.1.5. Taux d'échange du calcium et de manganèse sur les zéolithes FAUX	41
III.1.6. L'effet du rapport (R) solide/liquide (S/L) en fonction du temps	43

Liste des tableaux :

<i>Tableau I.1.</i> Quelques formes et structures de zéolithes naturelles	9
<i>Tableau I.2.</i> Quelques codes et structures des zéolithes synthétiques	10
<i>Tableau I.3:</i> les principales applications des zéolithes échangeuses d'ions	15
<i>Tableau I.4.</i> : Caractéristiques de calcium.	16
<i>Tableau I.5</i> : Caractéristiques de Magnésium.	17
<i>Tableau I.6</i> : Caractéristiques de Manganèse.	18
<i>Tableau I.6</i> : Caractéristiques de fer.	19

Liste des tableaux :

<i>Tableau I.1.</i> Quelques formes et structures de zéolithes naturelles	9
<i>Tableau I.2.</i> Quelques codes et structures des zéolithes synthétiques	10
<i>Tableau I.3:</i> les principales applications des zéolithes échangeuses d'ions	15
<i>Tableau I.4.</i> : Caractéristiques de calcium.	16
<i>Tableau I.5</i> : Caractéristiques de Magnésium.	17
<i>Tableau I.6</i> : Caractéristiques de Manganèse.	18
<i>Tableau I.6</i> : Caractéristiques de fer.	19
<i>Tableaux II.1</i> : les sels et les réactifs.	30

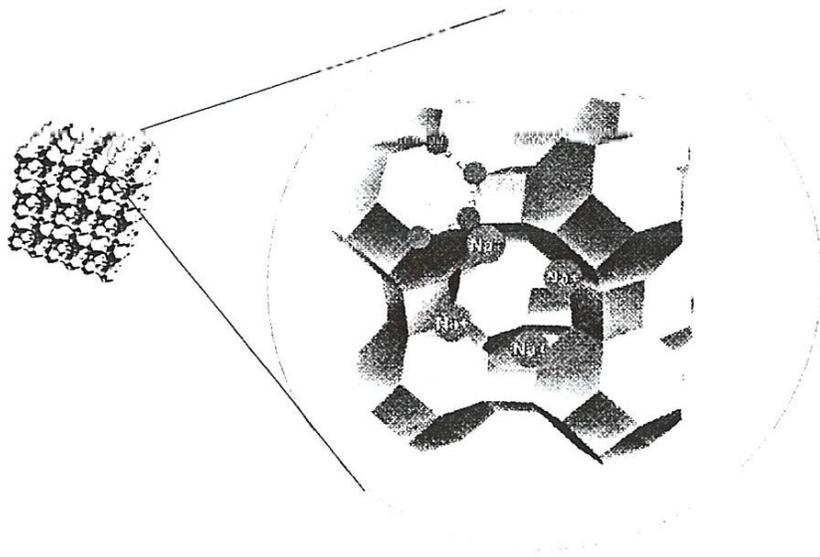
Liste des figures :

<i>Figure I.1</i> : Les tétraèdres (T-Site), (a) aluminium- oxygène, (b) silicium-oxygène	11
<i>Figure I.2</i> : Structure tétraédrique analogue à la silice.	12
<i>Figure I.3</i> : Deux représentations de la cage sodalite.	12
<i>Figure I.4</i> : Une zéolithe est un empilement de cages sodalite.	13
<i>Figure I.5</i> : Domaines d'application des zéolithes.	13
<i>Figure II.1</i> : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau.	25
<i>Figure II.2</i> : Structure de la zéolithe LTA (vue selon $\langle 100 \rangle$ et ouvertures des pores selon l'axe $\langle 100 \rangle$ (8T).	31
<i>Figure II.3</i> : Cage élémentaire cubo-octaédrique de cristal de zéolithe A ou X.	32
<i>Figure II.4</i> : Zéolithe de type A (LTA – Linde Type A). Les cubo-octaèdres sont assemblés par les faces carrées.	32
<i>Figure II.5</i> : (a) Structure de la zéolithe de type FAU (vue selon $\langle 111 \rangle$) et (b) ouvertures des pores selon les axes $\langle 111 \rangle$ (12T).	33
<i>Figure II.6</i> : Structure de la charpente de la zéolithe de type NaX.	34
<i>Figure III.1</i> : Courbe d'étalonnage de Mn^{2+} .	36
<i>Figure III.2</i> : variation de concentration de cation Ca^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps	36
<i>Figure III.3</i> : variation de concentration de cation Mn^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps.	37
<i>Figure III.4</i> : superposition de la variation des concentrations des cations Ca^{2+} et Mn^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps.	37
<i>Figure III.5</i> : variation de concentration des cations Ca^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction de temps.	38
<i>Figure III.6</i> : variation de concentration des cations Mn^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction de temps.	38
<i>Figure III.7</i> : superposition de la variation des concentrations des cations Ca^{2+} et Mn^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction du temps.	39
<i>Figure III.8</i> : variation du taux d'échange des cations Ca^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps.	40
<i>Figure III.9</i> : variation du taux d'échange des cations Mn^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps.	40

Figure III.10 : superposition de la variation du taux d'échange des cations Mn^{2+} et Ca^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps.	41
Figure III.11 : variation du taux d'échange des cations Ca^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction du temps.	41
Figure III.12 : variation du taux d'échange des cations Mn^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction du temps.	42
Figure III.13 : superposition de la variation du taux d'échange des cations Mn^{2+} et Ca^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction du temps.	42
Figure III.14 : Effet du rapport (S/L) sur la cinétique d'échange en fonction du temps.	43
Figure III.15 : Effet du rapport (S/L) sur le taux d'échange.	44

Chapitre I:

Partie Bibliographique



Introduction générale

Le phénomène d'échange d'ions a été observé la première fois dans les sols en 1850.

On a trouvé par la suite que toute une série de minéraux naturels est notamment les zéolithes, sont capables d'un échange d'ions.

En 1905 la synthèse des premiers échangeurs d'ions minéraux a été réalisée.

En raison de leurs propriétés d'échanger les ions des solutions de différentes acidités, ces échangeurs trouvent de large applications que se soit dans le domaine des procédés de purification, de raffinage, de catalyse, de l'environnement et aussi dans l'industrie nucléaire.

Les échangeurs d'ions sont des matériaux solides microporeux tels que les zéolithes, les résines, les argiles, le charbon actif, ils sont caractérisés par une capacité d'échange (Q_e), un taux de fixation ou d'échange (TF) des ions de différentes nature et pour la clarté de notre travail intitulé "Etude de l'échange des ions bivalents Ca^{2+} et Mn^{2+} sur les zéolithes LTA et FAUX".

Nous l'avons structuré en trois chapitres :

Chapitre I : partie bibliographique; qui est constituée de trois parties :

- Echange et adsorption.
- Base théorique sur les zéolithes.
- Caractéristiques des matériaux échangés.

Chapitre II : Méthodes et Matériels; qui renferme les méthodes d'analyses utilisées pour doser les cations ainsi que les échangeurs d'ions utilisés (LTA et FAUX).

Chapitre III : Résultats et discussions.

Le travail est achevé par une conclusion générale et perspectives.

Chapitre I : partie bibliographique

Dans ce chapitre nous allons présenter brièvement l'ensemble des connaissances qui nous seront utiles pour la suite de notre travail. Nous commencerons par quelques rappels sur l'échange d'ion et l'adsorption, la capacité d'échange, les conditions d'équilibre entre la zéolithe et la solution et les propriétés cinétiques du phénomène. Nous donnerons ensuite une base théorique sur les zéolithes; matériaux utilisés comme échangeurs dans notre modeste travail et nous terminerons par les caractéristiques des métaux échangés.

I.1. Echange d'ions et Adsorption :

I.1.1. Introduction :

Bien qu'il ait ses propres domaines d'application, l'échange ionique est une opération unitaire dont la théorie est partagée entre deux disciplines : l'adsorption et la chromatographie. L'une des premières et plus fréquentes applications de l'échange ionique est dans le traitement des eaux pour l'adoucissement ou la déminéralisation des eaux usées et la récupération d'éléments contenus dans les effluents aqueux avant qu'ils soient déchargés ou recyclés. L'échange ionique est utilisé également pour la séparation des espèces ioniques dans différents liquides. Les échangeurs d'ions sont notamment employés comme catalyseurs dans certaines réactions spécifiques.

I.1.2. Définition des échangeurs d'ions :

L'échange d'ions est un procédé présent dans une solution avec des ions de même charge présents dans certaines substances insolubles. Avec ce procédé, des produits chimiques peuvent être extraits d'une solution qui contient de grandes quantités d'autres produits. L'échange d'ions est réalisé par passage de la solution à travers des solides poreux, en général des composés minéraux du groupe des zéolithes ou des résines synthétiques spécifiquement adaptées contenant de grandes molécules complexes. Certains ions de la solution remplacent des ions ou des groupes d'ions de la résine ou de la zéolithe, ions qui peuvent être ensuite

élués ou extraits par lavage. L'échange entre les ions labiles de la résine et ceux de la solution peut être rendu plus ou moins sélectif par un contrôle de l'acidité, de la composition de la solution et de la nature de la résine.

L'échangeur d'ion est un sel, un acide ou un base, solide et insoluble dans l'eau, mais hydraté, c'est -à- dire gonflé d'eau comme une éponge. La teneur en eau d'un matériau apparemment sec peut être de plus de 50% de sa masse totale et les réactions d'échange se déroulent dans cette eau, dite eau de gonflement ou d'hydratation, à l'intérieur de l'échangeur.

L'échange d'ion est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent se classer en trois catégories principales : substitution, séparation et élimination.

I.1.3. Classification des échangeurs d'ions :

Quelques matériaux naturels et synthétiques ont la capacité d'échanger des ions de leur structure par d'autres ions de même charge dissoute dans une solution. Le nombre d'ions enlevés de la solution doit être égale au nombre d'ions échangés du matériau. Les matériaux échangeurs d'ions les plus utilisés sont les résines et les zéolites.

On utilise également des charbons sulfonés et des échangeurs liquides.

La classification des échangeurs d'ions peut se faire soit suivant leur fonction chimique, soit suivant leur nature.

I.1.3.1. Echangeurs d'ions naturels :

a. Echangeurs d'ions naturels inorganiques :

Beaucoup de minerais naturels, tels que les argiles (par exemple la bentonite) et les zéolithes (par exemple la clinoptilolite), sont capables d'échanger des ions. Cependant, les aluminosilicates cristallins sont principalement les minéraux naturels communs avec des propriétés d'échange cationique. Les matériaux inorganiques échangeurs d'ions présentent les inconvénients suivants [1]:

- Une faible capacité d'échange,
- Une faible résistance mécanique,
- Une faible résistance à l'abrasion,
- Les diamètres des pores ne peuvent être ajustés,
- Les matériaux argileux tendent à se convertir sous forme colloïdale,
- La possibilité d'une décomposition partielle en milieux acides ou alcalins.

b. Echangeurs d'ions naturels organiques :

Les plus connus des échangeurs d'ions organiques sont :

- Les polysaccharides, tels que la cellulose et la tourbe,
- Les protéines, telles que la caséine, la kératine et le collagène,
- Les matériaux carbonés, tels que les charbons de bois, le lignite et le charbon.

Cependant, seulement les charbons de bois, le charbon, le lignite et la tourbe sont employés dans des applications industrielles. Bien qu'ils ne soient pas aussi efficaces que les échangeurs organiques synthétiques, leur prix réduit les rend très attrayant.

I.1.3.2 Echangeurs d'ions synthétiques :

a. Echangeurs d'ions synthétiques inorganiques :

Les zéolithes synthétiques sont disponibles sous formes de poudre, granulé ou sphère. Le plus grand avantage des zéolithes synthétiques par rapport aux zéolithes naturelles est qu'elles peuvent être fabriquées avec une grande variété de propriétés physico-chimiques.

Les inconvénients principaux des zéolithes synthétiques sont :

- Leur cout élevé comparé aux zéolithes naturelles,
- Leur sensibilité au pH,
- Leur stabilité mécanique limitée.

b. Echangeurs d'ions synthétiques organiques

Aujourd'hui, la plus grande variété d'échangeurs d'ions disponible est les résines organiques synthétiques. Le degré de polymérisation détermine plusieurs des propriétés des résines, particulièrement la résistance à la dégradation mécanique. Un degré élevé de polymérisation mène à une résine dure qui n'est pas très poreuse et non sujette au gonflement. Les avantages principaux des résines synthétiques échangeuses d'ions sont [1] :

- Une grande capacité d'échange,
- Une large polyvalence,
- Un prix réduit comparé à quelques matériaux inorganiques synthétiques.

I.1.4. Principe et propriétés d'échange :

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés.

La réaction d'échange ionique peut être écrite :



A^+ : l'ion échangeable du matériau échangeur d'ion,

B^+ : l'ion existant dans la solution.

Les anions existant dans la solution ne participent pas dans la réaction d'échange ionique.

Cette réaction exprime le phénomène d'échange ionique qui se produit dans le solide et dépend de plusieurs facteurs tels que la capacité d'échange, le taux d'échange et la sélectivité.

I.1.4.1 Capacité d'échange :

La capacité d'échange notée (q_e) représente la quantité d'ions échangeables par unité de masse ou de volume de zéolithe. Elle est fonction du rapport Si/Al des zéolithes puisque chaque tétraèdre est généralement un site cationique échangeable [2].

La capacité d'échange est déterminée à partir des formules de la maille des zéolithes, elles mêmes déduites de l'analyse chimique élémentaire des éléments de base.

La capacité de l'échange de zéolithe (q_e) est donnée par la relation suivante [3] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (I.1)$$

Où :

q_e (mg/g) : capacité d'échange de zéolithe à l'équilibre.

C_0 : Concentration initiale de l'ion à échangé

C_e : concentration de l'ion a échangé à l'équilibre.

V (l) : volume de la solution.

m (g) : masse de zéolithe.

I.1.4.2 Taux d'échange :

Le taux d'échange (TE) est exprimé par le taux de substitution des ions sodium Na^+ par la relation suivante :

$$TE(\%) = \frac{[Na^+]_{init} - [Na^+]_{fin}}{[Na^+]_{init}} \cdot 100 \quad (I.2)$$

Ou bien on le déterminera indirectement avec l'élément fixé sur la zéolithe par la relation suivante :

$$TE(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (I.3)$$

I.1.4.3 Coefficient de distribution (K_d) :

Le coefficient de distribution K_d est le nombre de milliéquivalents grammes d'ions adsorbés par gramme d'échangeurs divisé par le nombre de milli-équivalents d'ions restant dans un millilitre de solution.

Le coefficient de distribution (K_d) est donné par la relation suivante [3,4] :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{C_e \cdot m} \quad (I.4)$$

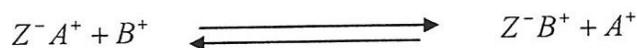
I.1.4.4 Sélectivité :

Chaque zéolithe présente une valeur de champs électrostatique caractéristique fixée par un rapport Si/Al et le diamètre des pores. Les ions compensateurs, ont des valeurs de champs électrostatiques dépendant de leurs diamètres et leurs charges. On peut donc conclure que les zéolithes, ayant des squelettes peu chargés (Si/Al grand), préfèrent les gros cations faiblement chargés tandis que les zéolithes, dont le rapport Si/Al est faible, favorisent l'échange des petits cations hydratés [5,6].

On peut aussi observer une différence de sélectivité entre les zéolithes vis à vis des cations de différentes valences (monovalent et polyvalent).

I.1.5. Cinétique d'échange ionique :

Si on considère un échangeur ionique Z, la réaction d'échange peut s'écrire



L'échange ionique entre une phase et une solution renferment le cation B procède de trois phénomènes de diffusion pouvant définir la cinétique de la réaction :

① La diffusion des ions appartenant initialement à l'échangeur de l'intérieur de celui-ci vers sa périphérie (diffusion intraparticulaire).

② La diffusion de ces mêmes ions à travers d'un film liquide de quelques centièmes de mm d'épaisseurs à la surface de grains (diffusion de film).

③ La diffusion de la périphérie du film liquide au cœur de la solution.

Dans le même temps, les ions B effectuent bien entendu le trajet inverse. La cinétique est en fait le plus souvent contrôlée par la diffusion intraparticulaire et par la diffusion de film, car le transfert des ions du cœur de la solution à la périphérie du film est un phénomène plus rapide.

I.2. Base théorique sur les zéolithes :

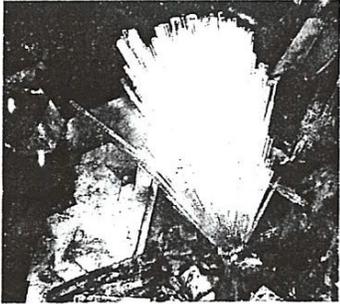
I.2.1. Historique :

L'histoire des zéolithes a commencé en 1756 quand un minéraliste suédois Cronstedt a découvert la première zéolithe « Stilbit ». Il a reconnu ces solides comme une nouvelle classe de matériaux constitués d'aluminosilicates hydratés de métaux alcalins ou alcalino-terreux, [7].

I.2.2. Généralités sur les zéolithes:

Le nom de zéolithe provient de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au-delà de la température d'ébullition. Quand les molécules d'eau sont libérées des cages de zéolithes sous l'effet de la température, le cristal semble bouillir. L'appellation zéolithe provient des mots grecs zein et lithos qui signifient respectivement bouillir et pierre, soit pierre bouillante. Il existe deux sources où la zéolithe trouve son origine:

Zéolithes d'origine minérale composées de modennite, chabazite, erionite, clinoptilote qu'on peut retrouver dans la nature (*tableau I.1*).

<i>Structures</i>	<i>Nomenclatures</i>	<i>Formules</i>
	Mazzite	<u>Si-Al-K-Na-Mg-Ca</u> hydraté

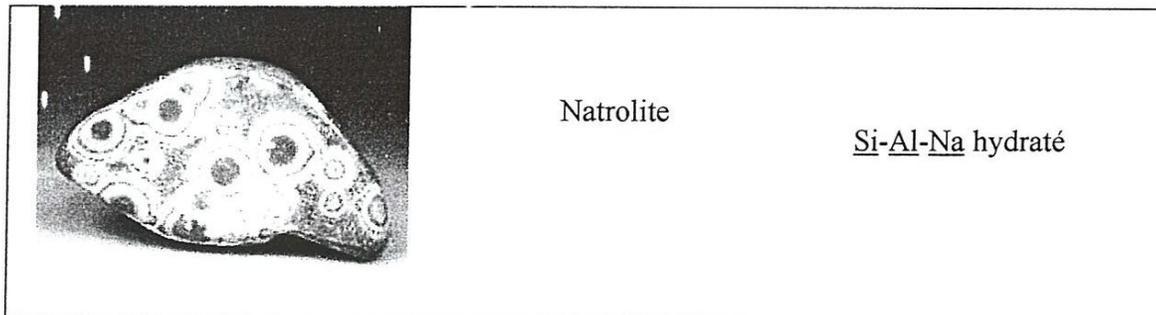


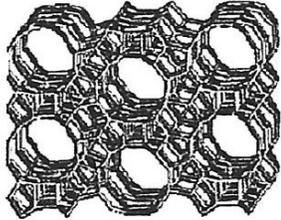
Tableau I.1. Quelques formes et structures de zéolithes naturelles [8].

Zéolithes synthétiques représentées par les zéolithes de type A, X, Y, ZSM-5 et autres (tableau I.2).

Les zéolithes sont donc des polymères inorganiques cristallins qui consistent en un réseau tridimensionnel de tétraèdres TO_4 ($T = Si, Al$) reliés exclusivement par leurs sommets O^{2-} .

Les enchainements se développent pour former une charpente dont la topologie est spécifique de chaque type de zéolithes. La présence de Al^{3+} dans une structure de Si^{4+} , donne lieu à un excès de charge négative distribuée dans la charpente. La neutralité électrique est assurée par des cations compensateurs placés au voisinage des tétraèdres porteurs de charges négatives.

Pour décrire toutes ces structures tridimensionnelles, Meier a proposé une classification rationnelle des zéolithes sur la base d'unités secondaires de construction (S.B.U) composées par une organisation variable des tétraèdres.

<i>Code structural</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Nom complet</i>	<i>Structure de la zéolite</i>
BEA	BEA	Bêta	

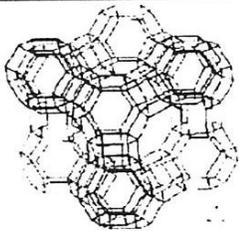
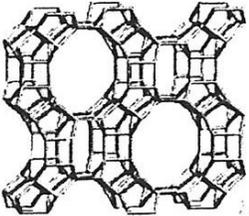
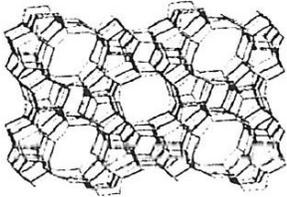
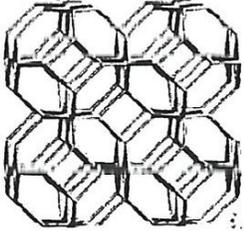
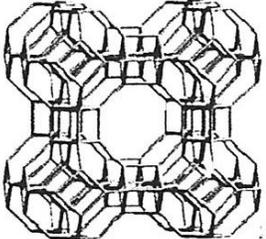
FAU	FAU	Faujasite	
MOR	MOR	Mordenite	
MFI	ZSM-5 (five)	Zeolite Socony Mobil 5	
SOD	SOD	Sodalite	
LTA	Linde type A	Zéolite A (Linde Division, Union Carabide)	

Tableau I.2. Quelques codes et structures des zéolithes synthétiques [9].

I.2.3. Notions structurales des zéolithes:

La zéolithe est un aluminosilicate formé d'un réseau à trois dimensions. Le réseau renferme des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 , liés entre eux par les atomes d'oxygène partagés.

La figure I.1 représente l'architecture structurale des zéolithes. Les charges négatives provenant des substitutions isomorphes, résultant du remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} au sein d'un certain nombre des motifs tétraédriques, sont compensées par des cations principalement alcalins situés en générale entre les feuillets, dans l'espace inter lamellaire. Les cations compensant les charges négatives du réseau sont échangeables par d'autres espèces cationiques. La charge négative résulte de la différence dans la valence entre les cations de silicium et d'aluminium et sera située sur un des anions de l'oxygène reliés à un cation en aluminium. Généralement, la charge négative est compensée par les cations additionnels de compensation, comme le sodium Na^{2+} , Ca^{2+} , etc..., suivant le type de zéolithe qui est généralement présent après la synthèse [10].

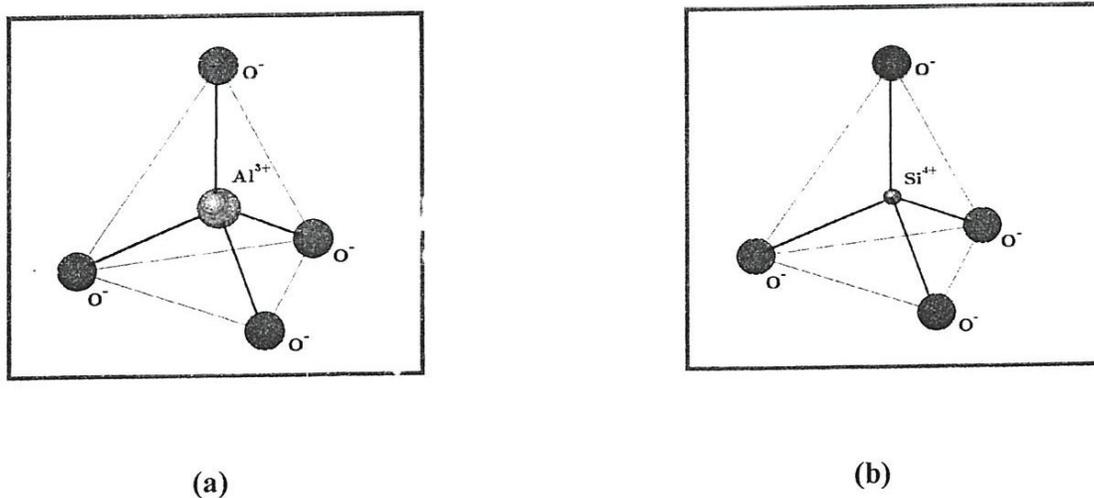


Figure I.1. Les tétraèdres (T-Site), (a) aluminium- oxygène, (b) silicium-oxygène [11].

Le nombre de charges échangeables par d'autres espèces cationiques s'appelle la capacité d'échange cationique. On peut la considérer comme une mesure de type particulier de défauts de structure. Par exemple dans le cas des zéolithes ces défauts sont créés par la substitution isomorphe d'un cation tétravalent Si^{4+} par un cation trivalent Al^{3+} dans le motif tétraédrique (figure I.2).

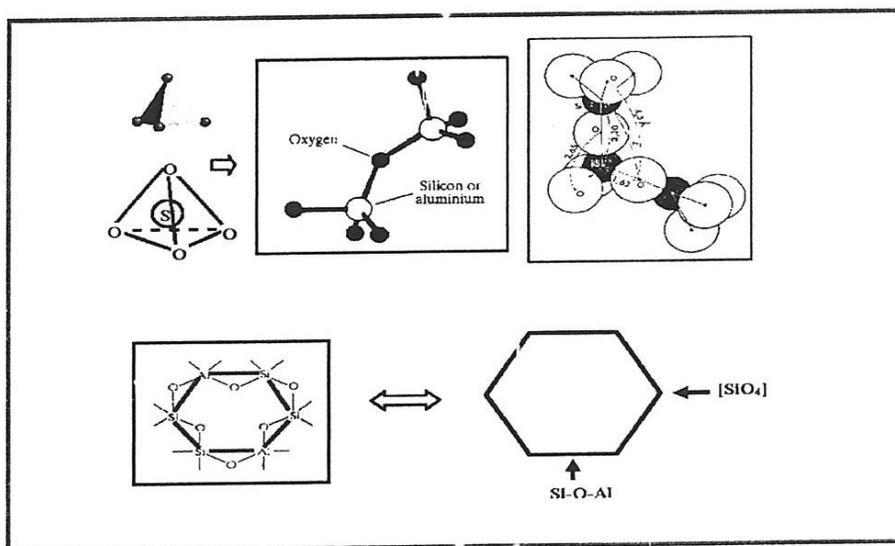


Figure I.2. Structure tétraédrique analogue à la silice [11].

Des nombreuses zéolithes sont en fait constituées par un sous élément de base, la cage sodalite qui est constituée de polyèdres à faces hexagonales et carrés (figure I.3).

Les zéolithes présentent des structures poreuses généralement très aérées avec beaucoup de vide et une organisation en cages sodalite et supercages qui leur confèrent un intérêt tout particulier (figure I.3).

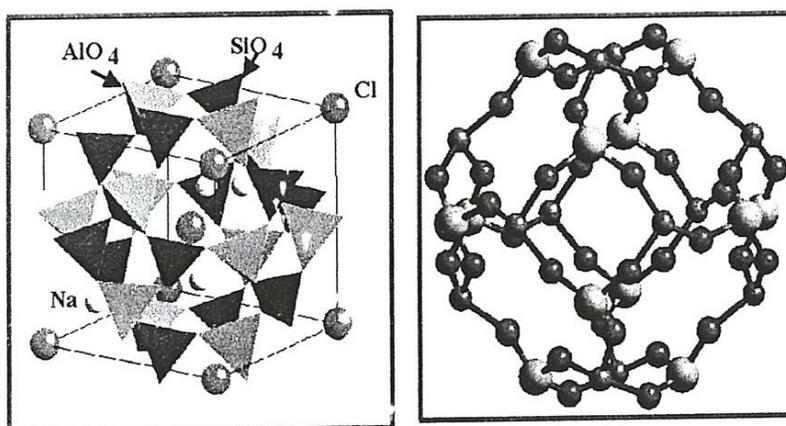


Figure I.3: Deux représentations de la cage sodalite [11].

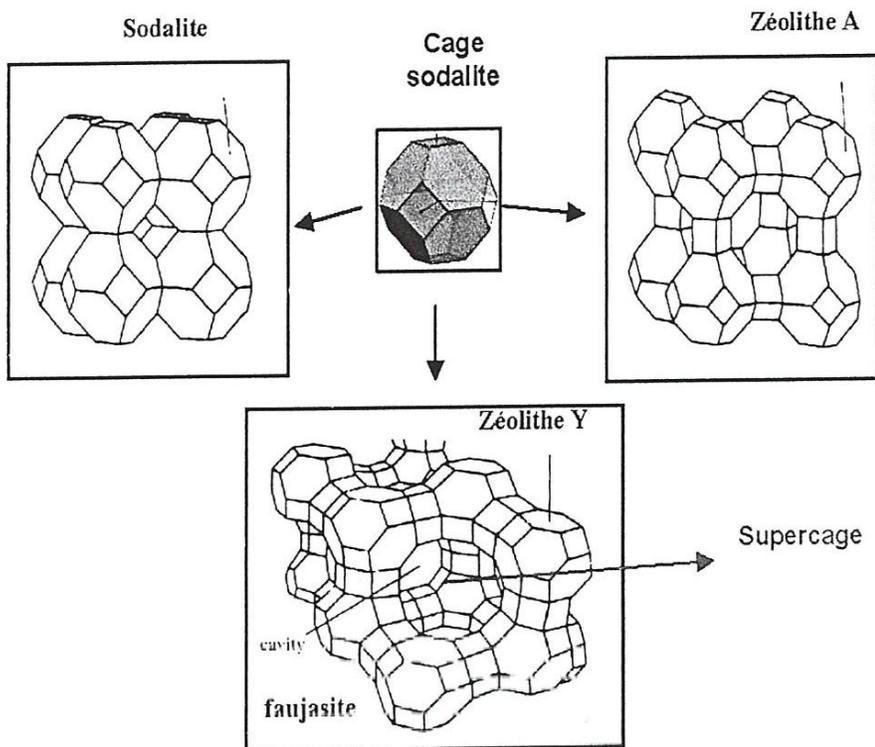


Figure I.4: Une zéolithe est un empilement de cages sodalite [12].

Ces propriétés induisent un certain nombre d'applications qui sont en général séparées en 3 grandes catégories (figure I.5).

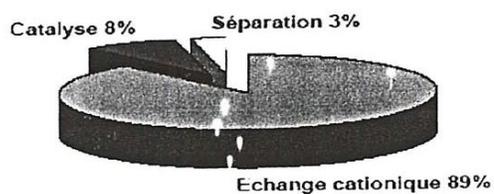
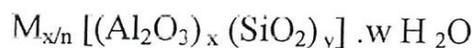


Figure I.5 : Domaines d'application des zéolites [12].

La première est l'échange cationique et est possible car le cation de compensation peut être facilement échangé par un autre cation. Les zéolithes sont employées dans les lessives comme adoucissant en substituant les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par un ion Na^+ . C'est d'ailleurs leur principale application. La taille optimale des cristaux des zéolithes pour cette application est de l'ordre de 3 à 4 μm .

I.2.4. Compositions et Structures:

Les zéolithes sont des aluminosilicates d'éléments des groupes I et II de la classification périodique (sodium, magnésium, potassium, baryum,...). La composition chimique de la maille unitaire de la zéolithe est représentée par la formule générale suivante:



Où: n: valence du cation M x et y : stœchiométries ; W: nombre de molécules d'eau.

Leur structure est caractérisée par l'assemblage de tétraèdres (AlO_4^-) et (SiO_4) reliés entre eux par les atomes d'oxygène qu'ils ont en commun. Cet assemblage délimite des volumes poreux communiquant par des canaux. Les cations qui assurent la neutralité électrique de la zéolithe sont logés à l'intérieur des volumes poreux. Ces cations sont mobiles et peuvent être échangés; leur contribution à la sélectivité des zéolithes est essentielle [13].

I.2.5. Les applications industrielles des zéolithes:

Compte tenu des propriétés que présentent les zéolithes décrites précédemment, de nombreuses applications couvrant plusieurs domaines peuvent être rencontrées. Ces matériaux sont essentiellement utilisés dans le domaine de l'échange cationique tel que l'adoucissement de l'eau. Cependant, ce sont les zéolithes synthétiques qui ont connu de larges applications comme échangeur d'ions, et adsorbant (tamisage moléculaire). En outre, elles sont désignées pour la catalyse et comme matériaux de charge tels que les matières plastiques, les ciments et l'industrie textile.

Les zéolites ont des applications dans les domaines suivants : échange ionique, adsorption, séparation et catalyse. Les zéolites naturelles, du fait de leur faible rapport Si/Al et de la présence d'impuretés, trouvent des applications surtout dans le domaine de l'échange d'ions. Par exemple, suite au désastre de Tchernobyl en 1986, une quantité importante de zéolites naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs (^{137}Cs) [14].

La principale application industrielle des zéolites est l'échange ionique. Les tonnages utilisés sont nettement supérieurs à ceux des applications en adsorption et catalyse.

Le *tableau I.3* présente les principales applications des zéolites échangeuses d'ions.

	<i>Zéolites</i> <i>(type structural)</i>	<i>Rôles</i>	<i>Réf.</i>
Détergence	Zéolithe A (LTA) et Zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau	[15]
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Modernite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	rétenion : $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$	[16]
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	rétenion : NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} .	[16]
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Régulateurs de Ph	[16]

Tableau I.3: les principales applications des zéolites échangeuses d'ions [14].

I.3. Caractéristiques des métaux échangés :

I.3.1. Calcium :

Le calcium est un élément chimique, de symbole Ca et de numéro atomique 20.

Informations générales	
Nom, Symbole, Numéro	Calcium, Ca, 20
Groupe, Période, Bloc	2 (IIA), 4, s
Masse volumique	1,54 g·cm ⁻³ (20 °C) ¹
Dureté	1,75
Couleur	Argenté métallique
Propriétés atomiques	
Masse atomique	40,078 ± 0,004 u ¹
Rayon atomique (calc)	180 pm (191 pm)
Rayon de covalence	1,76 + 0,10 Å ³
Configuration électronique	[Ar] 4s ²
État(s) d'oxydation	2
Propriétés physiques	
État ordinaire	Solide (paramagnétique)
Point de fusion	842 °C ¹
Point d'ébullition	1 484 °C ¹

Tableau I.4. : Caractéristiques de calcium.

I.3.2. Magnésium :

Le magnésium est un élément chimique, de symbole Mg et de numéro atomique 12.

Informations générales

Nom, Symbole, Numéro	Magnésium, Mg, 12
Groupe, Période, Bloc	2 (IIA), 3, s
Masse volumique	1,738 g·cm ⁻³ (20 °C) ^[1]
Dureté	2,5
Couleur	blanc-gris métallique

Propriétés atomiques

Masse atomique	24,3050 ± 0,0006 u ^[1]
Rayon atomique (calc)	150 pm
Rayon de covalence	1,41 ± 0,07 Å ^[2]
Configuration électronique	[Ne] 3s ²
État(s) d'oxydation	2
Structure cristalline	Hexagonal

Propriétés physiques

État ordinaire	solide paramagnétique
Point de fusion	650 °C ^[1]
Point d'ébullition	1 090 °C ^[1]

Tableau I.5 : Caractéristiques de Magnésium.

I.3.3. Manganèse :

Manganèse est un élément chimique, de symbole Mn et de numéro atomique 25

Informations générales

Nom, Symbole, Numéro	Manganèse, Mn, 25
Groupe, Période, Bloc	7, 4, d
Masse volumique	7,21 à 7,44 g·cm ⁻³ [1]
Dureté	6
Couleur	Blanc argenté

Propriétés atomiques

Masse atomique	54,938045 ± 0,000005 u ^[1]
Rayon atomique (calc)	140 pm (161 pm)
Rayon de covalence	1,39 ± 0,05 Å (low spin) ^[2] 1,61 ± 0,08 Å (high spin) ^[2]
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ²
État(s) d'oxydation	7, 6, 4, 2, 3
Structure cristalline	cubique A12

Propriétés physiques

État ordinaire	Solide
Point de fusion	1 246 °C ^[1]
Point d'ébullition	2 061 °C ^[1]

Tableau I.6 : Caractéristiques de Manganèse.

I.3.4. Fer :

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26

Informations générales

Nom, Symbole, Numéro	Fer, Fe, 26
Groupe, Période, Bloc	8, 4, d
Masse volumique	7,874 g·cm ⁻³ à (20 °C)
Dureté	4
Couleur	Blanc argenté ; reflets gris

Propriétés atomiques

Masse atomique	55,845 ± 0,002 u ¹
Rayon atomique (calc)	140 pm (156 pm)
Rayon de covalence	1,52 → 1,32 Å
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
État(s) d'oxydation	+2, +3, +4, +6
Oxyde	Amphotère
Structure cristalline	Cubique centré

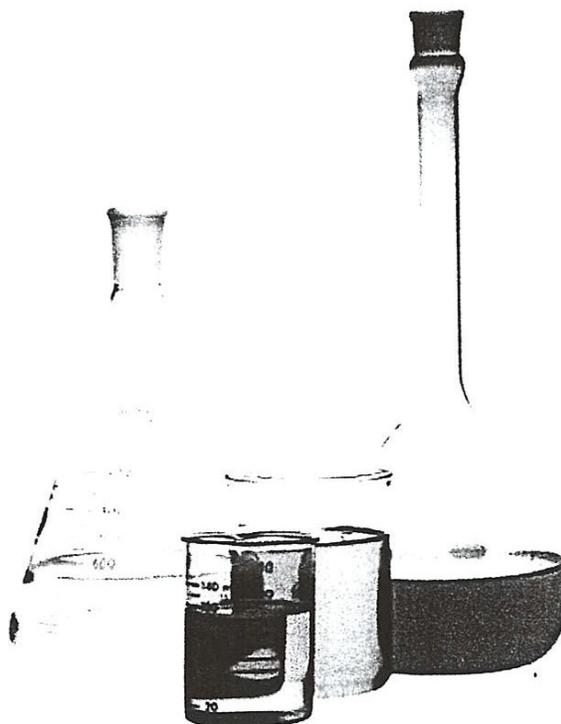
Propriétés physiques

État ordinaire	Solide ferromagnétique
Point de fusion	1 538 °C ¹
Point d'ébullition	2 861 °C ¹

Tableau I.6 : Caractéristiques de fer [15].

Chapitre II:

Méthodes et Matériels



Chapitre II : méthodes et matériels

II.1.Méthodes d'analyses :

Pour analyser les échantillons nous avons utilisé deux méthodes d'analyses différentes : Méthode volumétrique pour doser le calcium et spectrophotométrique pour doser le manganèse, l'échange du fer et du magnésium n'a pas été réalisé à cause de manque de réactifs.

II.1.1. Dosage de calcium (méthode de complexométrie EDTA) :

II.1.1.1. Principe :

Le principe est identique à celui de la méthode complexométrique décrit pour la dureté totale de l'eau.

➤ Réactif :

Solution d'EDTA n/50 (0,01)

Dissoudre 3,721g de sel disodique de l'acide éthylène diamine tetracétique (cristallisé $2H_2O$) dans un litre d'eau distillée. 1ml d'EDTA N/50 correspond à 0,4008 mg de calcium soit 1mg de carbonate de calcium.

A conserver dans des flacons en polyéthylène.

- ✓ Solution d'hydroxyde de sodium 2N.
- ✓ Indicateur de Patton et Reader.
- ✓ Acide 2 hydroxyde 1 (2hydroxyde 4sulfate 1naphthylazoa 3)
- ✓ Naphtoique ou HHSNN —————> 0.5 g
- ✓ Sulfate de sodium (ou chlorure 100g)

Pulvériser l'indicateur et mélanger intimement avec le sulfate de sodium.

- ✓ Solution d'acide ascorbique à 5 %.

Agent masquant :

- ✓ Cyanure de potassium —————> 3g
- ✓ Triéthanolamine —————> 25 ml

Eau distillée.

Dissoudre le cyanure de potassium dans l'eau distillée.

Ajouter la triéthanolamine et compléter à 100 ml par l'eau distillée.

Solution étalon de calcium 0.005M (à conserver dans un flacon en polyéthylène).

- ✓ Carbonate de calcium pur \longrightarrow 0.005g
- ✓ Acide chlorhydrique (2H) \longrightarrow 1 litre

➤ **Mode opératoire :**

Etalonnage de l'EDTA :

Dans un bécher de 100 ml, introduire successivement.

- ✓ Solution étalon de calcium \longrightarrow 5 ml
- ✓ Solution de magnésium \longrightarrow 0.5ml
- ✓ Eau distillée \longrightarrow 50ml
- ✓ Solution d'acide ascorbique \longrightarrow 3 gouttes.
- ✓ Agent masquant \longrightarrow 1 ml
- ✓ Solution d'hydroxyde.
- ✓ Indicateur \longrightarrow 50 à 100 mg

Ajouter la quantité nécessaire de solution d'EDTA jusqu'à virage au bleu.

Soit x le nombre millilitres versés.

Dans deux béchers de 100ml, introduire successivement.

	Bécher N1	Bécher N1
Solution étalon de calcium	5ml	5ml
Solution de magnésium	0,5ml	0,5ml
Eau distillée	50ml	50ml
Solution d'acide ascorbique	3 gouttes	3 gouttes
Agent masquant	1ml	1ml
Solution d'EDTA	95% de x	95% de x
Solution d'hydroxyde de sodium	5 ml	5ml
Indicateur	50 à 100 g	50 à 100 g

Agiter exactement 2 minutes avec un barreau magnétique

Ajouter la quantité nécessaire de solution d'EDTA pour avoir le virage au bleu.

Prendre la moyenne de ces deux titrages, soit le rapport entre le titre ainsi mesuré de la solution d'EDTA et le titre théorique (0.01).

➤ **Dosage proprement dit :**

Dans un bécher de 100ml, introduire successivement.

- ✓ Eau à analyse → 50 ml.
- ✓ Agent masquant → 1ml.
- ✓ Solution d'hydroxyde de sodium → 5 ml.

Indicateur.

Ajouter la quantité de solution d'EDTA nécessaire pour avoir un virage au bleu.

Soit y le nombre de millilitres versés.

Dans deux béchers de 100 ml introduire successivement :

	Bécher N1	Bécher N2
Eau à analyse	5 ml	5 ml
Agent masquent	1 ml	1 ml
Solution d'acide ascorbique	3 gouttes	3 gouttes
Solution d'EDTA	95 % de x	95 % de x
Solution d'hydroxyde de sodium	5 ml	5 ml
Indicateur	50 à 100g	50 à 100 g

Agiter exactement 2 minutes avec un barreau magnétique

Ajouter la quantité nécessaire de solution d'EDTA pour avoir un virage au bleu.

Prendre la moyenne des deux béchers, soit V le volume ainsi déterminé. [16]

➤ **Expression des résultats :**

Pour une prise d'essai de 50 ml, la teneur en calcium est égale à :

$$\text{Ca (mg} \cdot \text{L)} = \frac{V \times f \times 0.4008 \times 1000}{50} \dots\dots\dots (\text{II.1})$$

La teneur en carbonate de calcium est égale à :

$$\text{CaCO}_3 = \frac{V \times f \times 1000}{50} \dots\dots\dots (\text{II.2})$$

II.1.2. Spectrophotomètre :

II.1.2.1. Introduction :

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert.

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier.[18]

II.1.2.2 Principe :

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \dots \dots \dots (II.3)$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ est-à-dire que } A = -\log T \dots \dots \dots (II.4)$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

Alors, pour une solution limpide contenant une seule espèce absorbante :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} l C \dots \dots \dots (II.5)$$

- A_{λ} est l'absorbance ou la densité optique (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde λ ;
- c (en mol.m⁻³) est la concentration de l'espèce absorbante ;
- l (en m) est la longueur du trajet optique ;

ε_{λ} (En mol⁻¹.m²) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution.

Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est additive (mais non la transmittance).

Ainsi, pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances. Pour n espèces absorbantes : [17]

$$A = \sum_{i=1}^n A_i(\varepsilon_{\lambda,i}, l = 1cm, c_i) = \varepsilon_{\lambda,1} c_1 + \varepsilon_{\lambda,2} c_2 + \dots + \varepsilon_{\lambda,n} c_n \quad (II.6)$$

II.1.2.3. Domaine UV-visible de la spectrophotométrie :

Un soluté coloré ou chromophore absorbe la lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm). On parle de spectrophotocolorimétrie ou plus simplement de colorimétrie. Certaines solutions absorbent dans l'ultraviolet (longueurs d'onde inférieures à 380 nm), on parle alors de spectrophotométrie UV. Les infrarouges ne sont pas utilisés en spectrophotométrie car ils dépendent surtout de la température de la solution et non de sa concentration, ils sont plutôt couverts par la spectroscopie en infrarouge. La spectrophotométrie est plus spécifique que la spectroscopie qui couvre d'autres longueurs d'ondes du spectre électromagnétique.

II.1.2.4. Schéma du Spectrophotomètre :

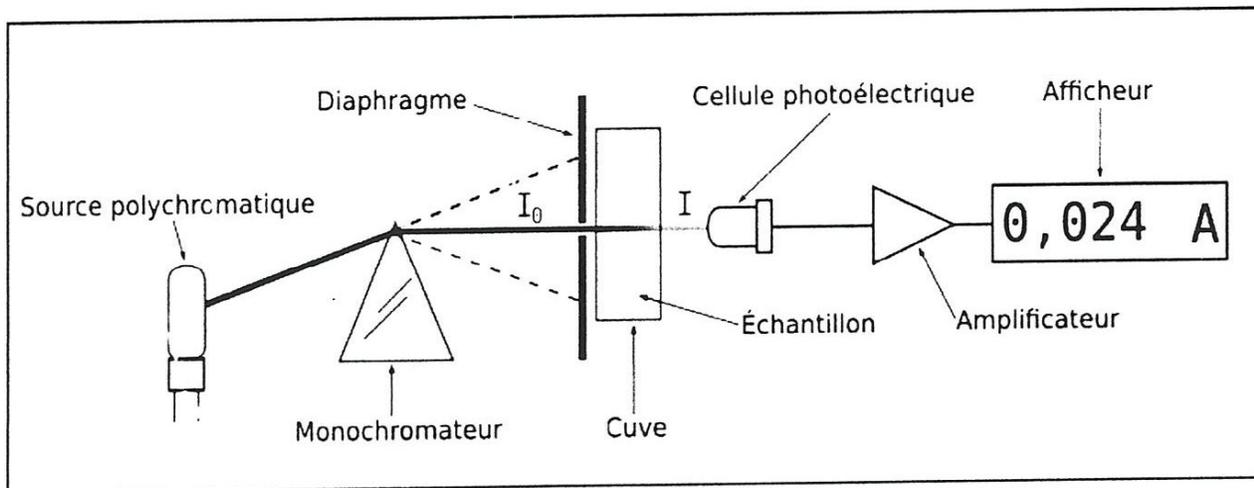


Figure II.1 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau [17]

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.

II.1.2.5. Limites :

Plusieurs facteurs peuvent dégrader la loi de Beer-Lambert et limiter la validité de la spectrophotométrie :

- Le domaine de mesure idéal est pour les valeurs de T situées entre 20 et 60%.
- Plusieurs aberrations optiques liés à la diffusion, la réflexion et la diffraction de la lumière peuvent fausser la mesure.

- Les phénomènes de fluorescence ainsi que d'autres particularités chimiques liées aux espèces absorbantes peuvent interférer.
- Plus la densité du soluté est importante, plus le faisceau de lumière incident sera réfracté avec une valeur donnée. Cette tendance est normalement infime mais devient plus prononcée avec les hautes concentrations. Ainsi, la réfraction réduit l'intensité de la lumière transmise et l'instrument indique faussement une absorbance plus élevée. Généralement, ce phénomène peut être évité en travaillant avec des concentrations inférieures à $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$.

II.1.3. Dosage du manganèse :

La méthode au periodate nécessite la destruction des chlorures et des matières organique. L'oxydation par le periodate présente l'avantage de donner des solutions extrêmement stables. La méthode au persulfate est rapide, particulièrement en présence de très faibles traces de manganèse, son inconvénient réside dans le manque de stabilité des solutions de MnO_4^- ; obtenues et la formation de bulles d'oxygène sur les parois des cuves colorimétriques. La méthode par absorption atomique permet des mesures rapides dans de bonnes conditions sensibilité.

Le dosage de manganèse doit être pratiqué immédiatement après le prélèvement car il a tendance à s'oxyder rapidement, à précipiter et à se fixer sur les parois du récipient. Dans le cas contraire, acidifier l'échantillon au moment du prélèvement.

II.1.3.1 Méthode au periodate de sodium :

Le manganèse est oxydé en permanganate à l'aide de periodate de potassium en milieu acide. Le permanganate ainsi formé est dosé colorimétrique.

➤ *Réactifs :*

- ✓ Eau bidistillée exempte de matières organiques.
- ✓ Periodate de potassium cristallisé.
- ✓ Permanganate de potassium cristallisé.
- ✓ Sulfite monosodique cristallisé.
- ✓ Acide nitrique pur (d=1,33).
- ✓ Acide phosphorique sirupeux (d=171).
- ✓ Acide sulfurique pur (d=1,83).
- ✓ Acide sulfurique dilué au 1/20.
- ✓ Solution mère étalon de manganèse à 0,1 g/l.

Dissoudre 0,288 g permanganate de potassium dans environ 100 ml d'eau distillée contenant 3 ml d'acide sulfurique. Ajouter 0,4 g environ de sulfite monosodique. Porter à ébullition. Refroidir. Ajuster le volume à 1000 ml.

- Solution fille étalon manganèse à 0,005 g/l.

- ✓ Solution mère 50ml
- ✓ Eau bidistillée q.s.p 1000ml

II.1.3.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de béchers numérotés, introduire successivement :

Numéro des béchers	T	I	II	III	IV	V	VI
Solution étalon de manganèses à 0,005 g/ml	0	1	2	5	10	15	20
Eau distillée (ml)	100	99	98	95	90	85	80
Acide sulfurique (ml)	10	10	10	10	10	10	10
Correspondance en mg/L	0	0,05	0,10	0,25	0,5	0,75	1

Ajouter quelques billes de verre et porter à ébullition. Concentrer jusqu'à fumées blanche. Eliminer la coloration éventuelle par addition de quelques gouttes d'acide nitrique. Refroidir les béchers puis ajouter successivement :

- ✓ Eau distillée..... 25 à 30 ml
- ✓ Acide nitrique 10 ml
- ✓ Acide phosphorique 5m

Chauffer sur une plaque jusqu'à douce ébullition tout en ajoutant peu à peu 0,3 g de periodate de potassium. Porter à douce ébullition pendant 15 minutes pour faire apparaitre la coloration. Refroidir et compléter à 100 ml. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 525 nm. Tracer la courbe d'étalonnage.

II.1.3.3. Mode opératoire :

Verser dans un bécher 100ml d'eau à analyser qui doit contenir entre 5 et 100 μg de manganèse. Diluer si nécessaire. Traiter ensuite l'échantillon comme indiqué pour l'établissement de la courbe d'étalonnage. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 525 nm et tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

II.1.3.3. Expression des résultats :

Pour une prise d'essai de 100 ml, la courbe donne la teneur en manganèse exprimée en milligramme par litre. [16].

II.1.4. Les sels et les réactifs :

Réactifs	Masse molaire(g/mol)	Source
$Mn SO_4, H_2O$	169.02	MERCK
$NaIO_4$	213.89	Biochem
NaOH	40.00	PROLABO
Na_2SO_3	126.04	MERCK
$CaCO_3$	100.09	Riedel-de Haen

Tableaux II.1 : les sels et les réactifs.

II.2. Echangeurs d'ions :

II.2.1. Zéolithe A:

La première zéolithe de type structural LTA a été obtenue par Reed et al. en 1956. Elle cristallise dans le système cubique avec pour paramètre de maille $a = 24,61 \text{ \AA}$ [18].

La structure présente de par sa symétrie cubique un système tridimensionnel de canaux interconnectés parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ (figure II.2.a). Les ouvertures sont composées de cycles à huit tétraèdres de $4,1 \times 4,1 \text{ \AA}$ (figure II.2. b).

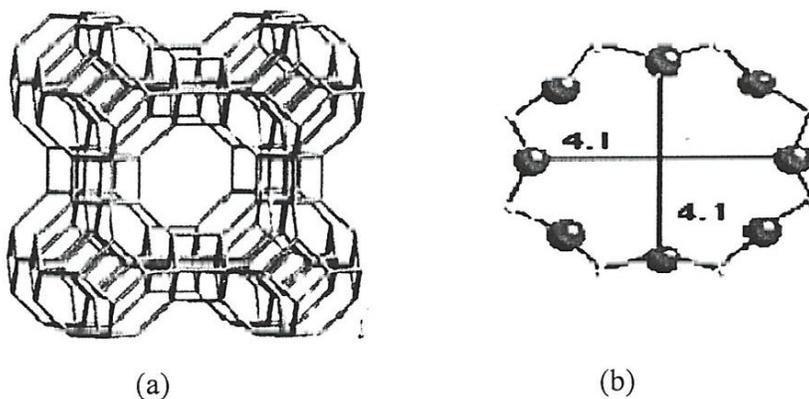


Figure II.2: Structure de la zéolithe LTA (vue selon $\langle 100 \rangle$ et ouvertures des pores selon l'axe $\langle 100 \rangle$ (8T) [13]

II.2.1.1. Description de la zéolithe A:

Les zéolithes de type A sont formées par l'empilement par le biais des faces carrées, de deux type de polyèdre, à savoir les prismes carrés et les cuboctaèdres. Ces polyèdres sont liés dans une structure cubique.

Les atomes Si et Al sont arrangés en structures cubo-octaédriques simples comme visible sur la figure II.3. Chaque point du cristal représente un atome Si ou Al, et chaque liaison représente la présence d'un atome O. Les cages élémentaires ainsi définies sont

organisées selon une sous structure cubique. Ainsi apparaît une cage secondaire accessible par six fenêtres, les six faces du cube (*figure. II.4*). L'ouverture a un diamètre de 11,4 Å [19].

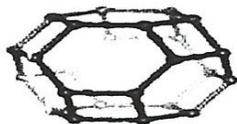


Figure II. 3. Cage élémentaire cubo-octaédrique de cristal de zéolithe A ou X [20].

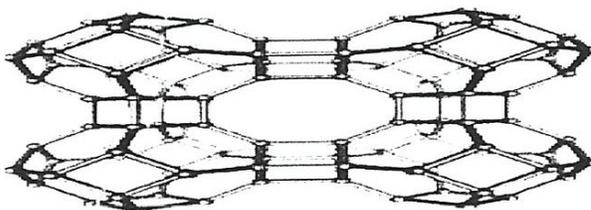
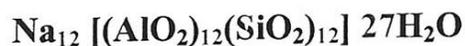


Figure II.4. Zéolithe de type A (LTA – Linde Type A).
Les cubo-octaèdres sont assemblés par les faces carrées

Pour une zéolithe de type A, le rapport Si/Al est proche de 1. Ainsi, la charge globale du cube est de - 12, et peut recevoir jusqu'à 12 cations compensateurs monovalents. La position de ces cations dépend de leur nature, mais les sites sont en général placés au voisinage des fenêtres d'accès, rétrécissant ainsi l'ouverture. Si le cation est le sodium, par exemple, le diamètre sera rétréci à 4 Å en moyenne (zéolithe 4A). S'il s'agit du potassium, ce sera une zéolithe 3A, et 5A pour du calcium (présent en quantité moindre du fait de la bivalence de l'ion Ca^{2+} [13].

II.2.1.2. Composition chimique:

La formule structurale de la zéolithe A est la suivante :



Cette zéolithe possède une cavité interne de diamètre 11 angströms. Dans le cristal, ces cavités sont alignées et alternent avec des canaux de 4,2 angströms, qui sont la dimension

de ce tamis moléculaire. Une telle zéolithe est donc perméable à toute molécule étrangère de diamètre critique inférieur à cette dimension.

II.2.2. Zéolithe X :

La zéolithe du type X (FAU) étudiée est obtenue à partir de l'établissement "Union Carbide corporation" de la division Linde (Danbury, Connecticut).

La zéolithe X d'origine synthétique est un aluminosilicate cristallise dans le système cubique avec pour paramètre de maille : $a = 24,74 \text{ \AA}$. Sa structure très ouverte (13,3 éléments T / 1000 \AA^3) (figure .II.5.a) possède, de part sa Symétrie cubique, un système tridimensionnel de canaux parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$ avec des ouvertures constituées de cycles à douze tétraèdres de $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$ (figure. II.5.b).

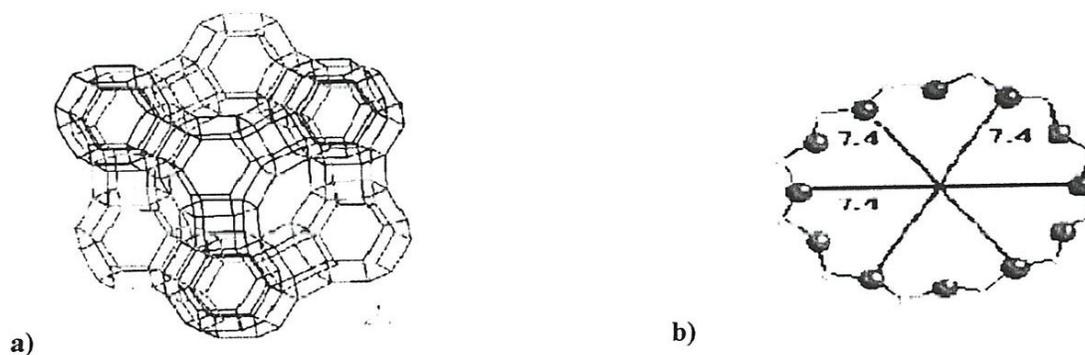


Figure II.5: (a) Structure de la zéolithe de type FAU (vue selon $\langle 111 \rangle$) et (b) ouvertures des pores selon les axes $\langle 111 \rangle$ (12T) [21].

L'ouverture est plus grande que dans le cas des zéolithes de type A, offrant ainsi une possibilité d'adsorption de molécules plus larges.

II.2.2.1 Description et structure :

La charpente zéolithique de type X est constituée d'un arrangement d'octaèdres tronqués comportant huit faces hexagonales et six faces carrées qu'on appelle structure sodalite. Cet arrangement est assuré par l'intermédiaire de prismes hexagonaux. Chaque

structure sodalite renferme une cavité interne appelée cage β et l'empilement de ces motifs sodalites délimite une autre cavité appelée supercage ou cage α .

Le réseau cristalllographique des zéolithes NaX est constitué de mailles, chaque maille contient 192 tétraèdres comportant [22] :

- les prismes hexagonaux : 2,5 à 2,6Å,
- les cavités sodalites (cage β) : 5 à 6Å,
- les 8 supercage (cage α) : 13Å.

La schématisation de la structure de la charpente zéolithique de type N_aX est donnée sur la *figure II.6*.

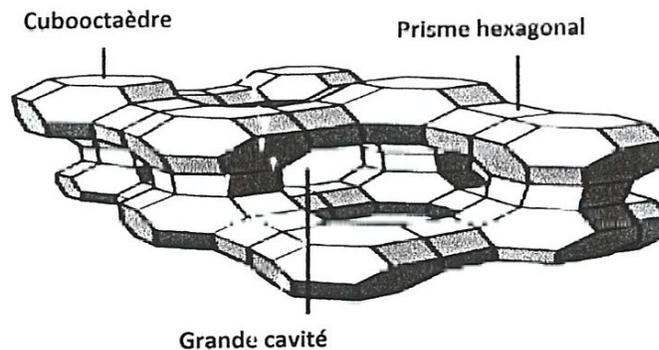


Figure II.6. Structure de la charpente de la zéolithe de type NaX [23].

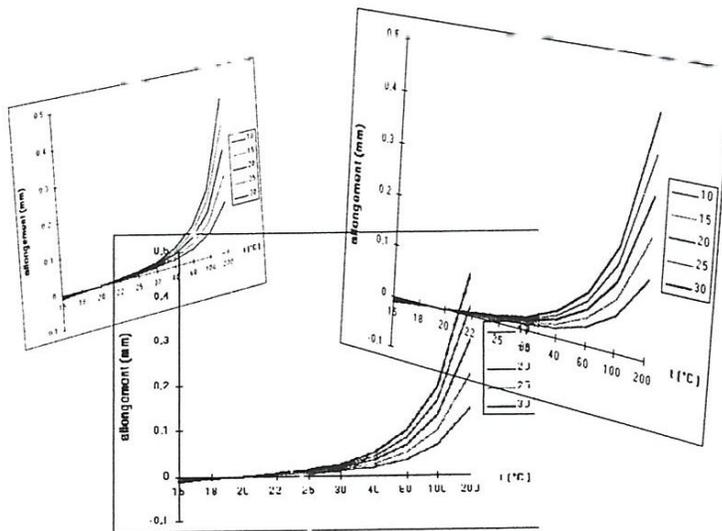
II.2.2.2. Composition chimique :

Les zéolithes de type NaX sont constituées de mailles dont la formulation chimique structurale est donnée par [24] :



Chapitre III:

Résultats et Discussions



Chapitre III : Résultats et Discussions :

Dans le but d'étudier l'échange des ions bivalents (Ca^{2+} , Mn^{2+}) nous avons fait recours aux méthodes d'analyses suivantes :

Méthode volumétrique : pour étudier l'échange des cations Ca^{2+} .

Méthode spectrophotométrique : pour étudier l'échange des cations Mn^{2+} .

Donc nous avons échangé deux types des cations différents (Ca^{2+} , Mn^{2+}) en utilisant aussi deux Zéolithes LTA et la FAUX.

Les temps d'équilibre ont été déterminés par la mise en contact des zéolithes LTA et FAUX avec les solutions des sels $CaCO_3$, $MnSO_4 \cdot H_2O$.

Les réactions d'échange ont été réalisées dans les mêmes conditions à savoir :

- Concentration en éléments d'échange : 10^{-3} mol/L.
- Température $20^\circ C$.
- Rapport solide-liquide 1g de zéolithe dans 100 ml de solution.
- Vitesse d'agitation 250 tours/minute.
- PH=8

III .1.Expression des résultats :

III.1.1.Courbe d'étalonnage :

Pour exprimer les résultats d'échange de Mn^{2+} , nous avons tracé la courbe d'étalonnage, l'absorbance en fonction de la concentration, selon la protocole cité dans le paragraphe II.1.3.2.

La figure III.1 représente la courbe d'étalonnage de Manganèse :

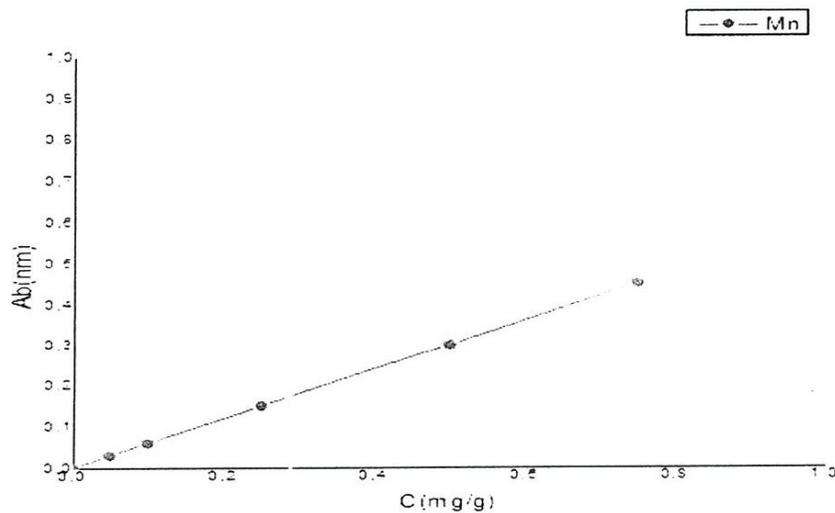


Figure III.1 : Courbe d'étalonnage de Mn^{2+} .

III.1.2. Cinétique d'échange du calcium et de manganèse sur LTA :

La figure III.2 représente la variation de concentration de cation Ca^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps.

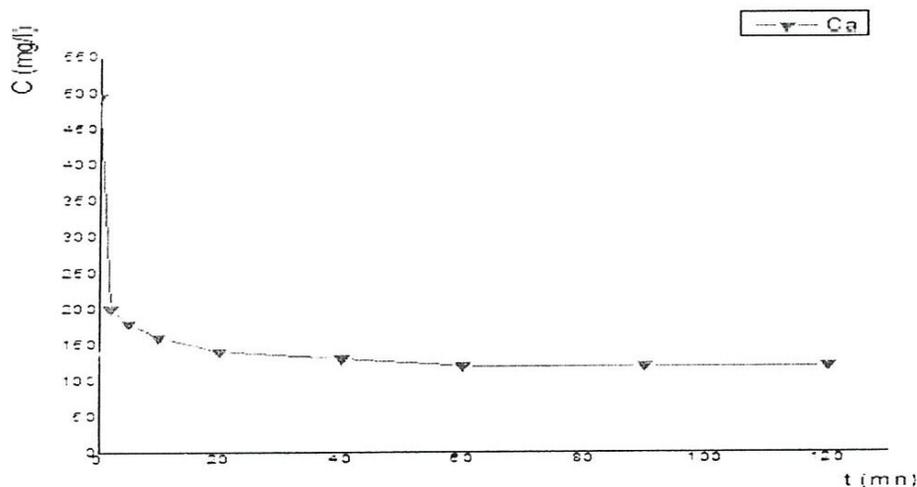


Figure III.2 : variation de concentration de cation Ca^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps.

La figure III.3 représente la variation de concentration de cation Mn^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps.

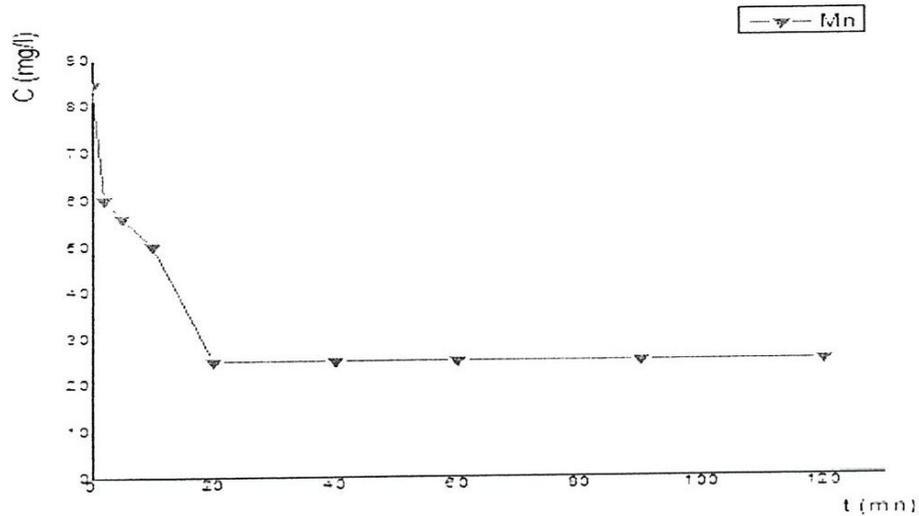


Figure III.3 : variation de concentration de cation Mn^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps.

Figure III.4 représente la superposition de la variation des concentrations des cations Ca^{2+} et Mn^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps.

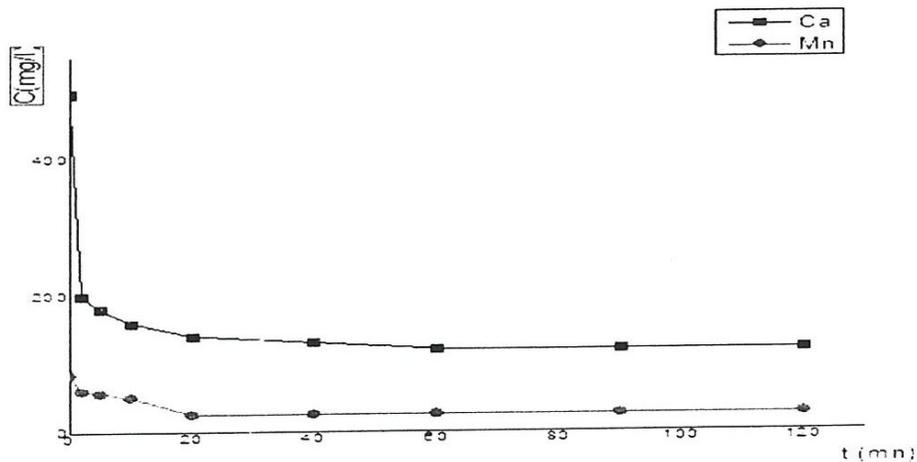


Figure III.4 : superposition de la variation des concentrations des cations Ca^{2+} et Mn^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps.

III.1.3. Cinétique d'échange du calcium et de manganèse sur FAUX :

La figure III.5 représente la variation de concentration des cations Ca^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction de temps.

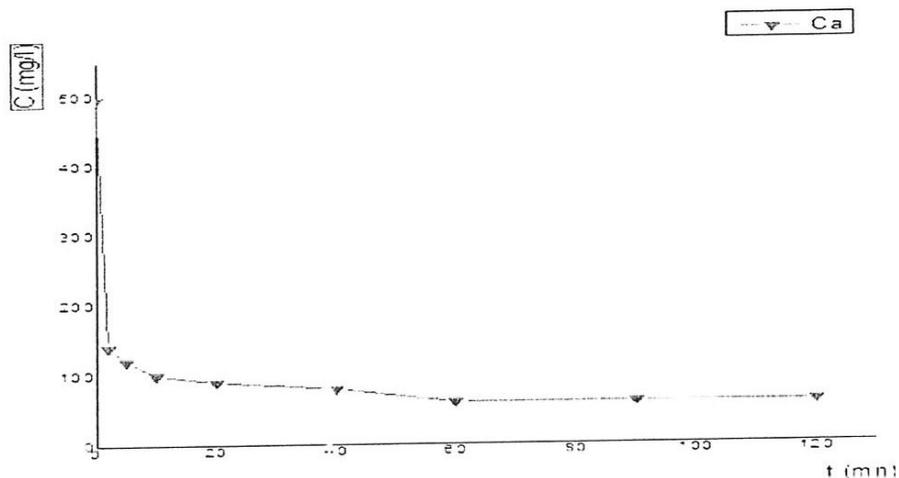


Figure III.5 : variation de concentration des cations Ca^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction de temps.

La figure III.6 représente la variation de concentration des cations Mn^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction de temps.

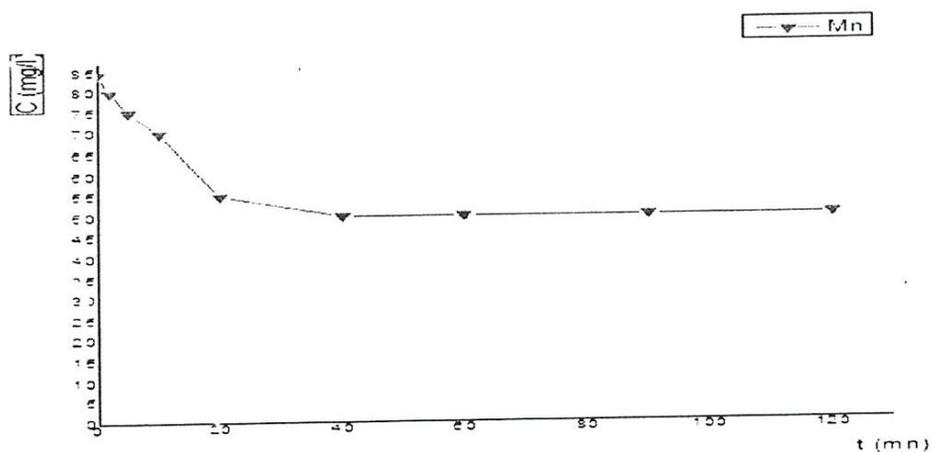


Figure III.6 : variation de concentration des cations Mn^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction de temps.

Figure III.10 représente la superposition de la variation du taux d'échange des cations Mn^{2+} et Ca^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps.

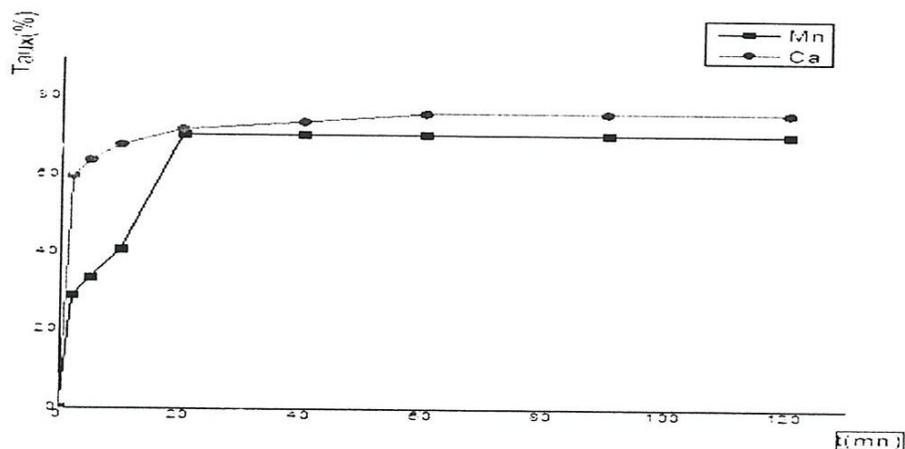


Figure III.10 : superposition de la variation du taux d'échange des cations Mn^{2+} et Ca^{2+} sur la zéolithe LTA en fonction du temps.

III.1.5. Taux d'échange du calcium et de manganèse sur les zéolithes FAUX:

Figure III.11 représente la variation du taux d'échange des cations Ca^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction du temps.

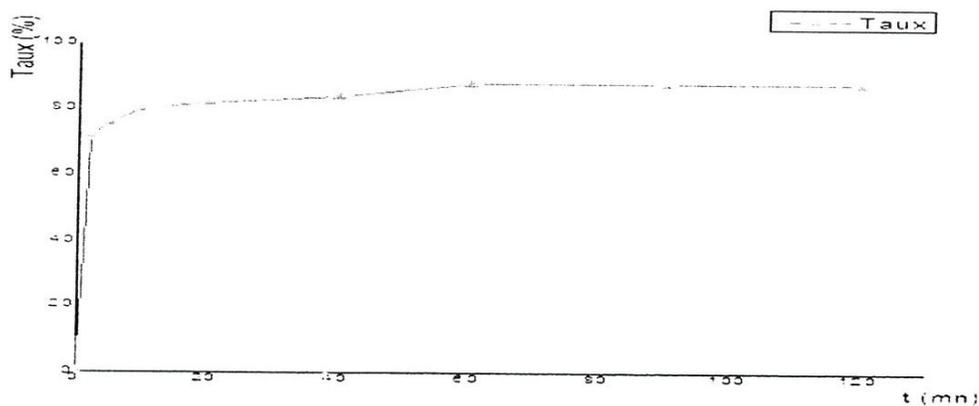


Figure III.11 : variation du taux d'échange des cations Ca^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction du temps.

La figure III.12 représente la variation du taux d'échange des cations Mn^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction du temps.

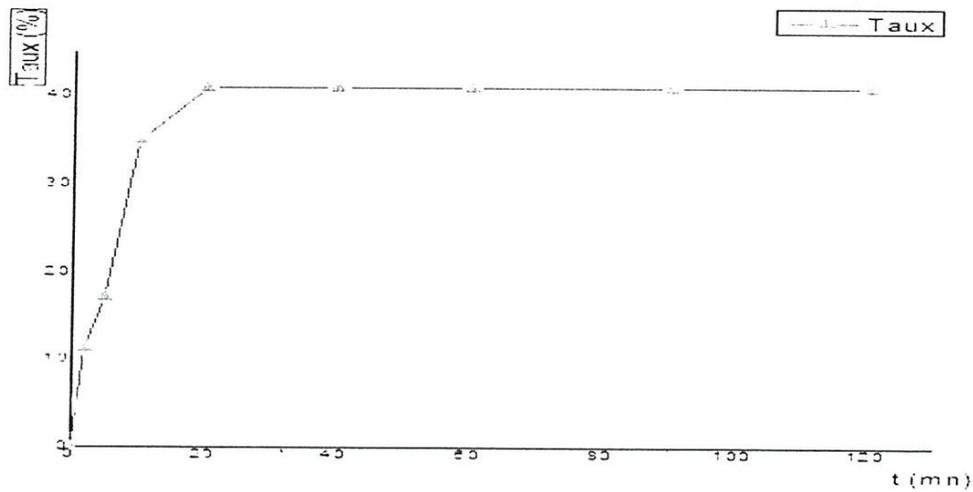


Figure III.12 : variation du taux d'échange des cations Mn^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction du temps.

Figure III.13 représente la superposition de la variation du taux d'échange des cations Mn^{2+} et Ca^{2+} sur la zéolithe FAUX en fonction du temps.

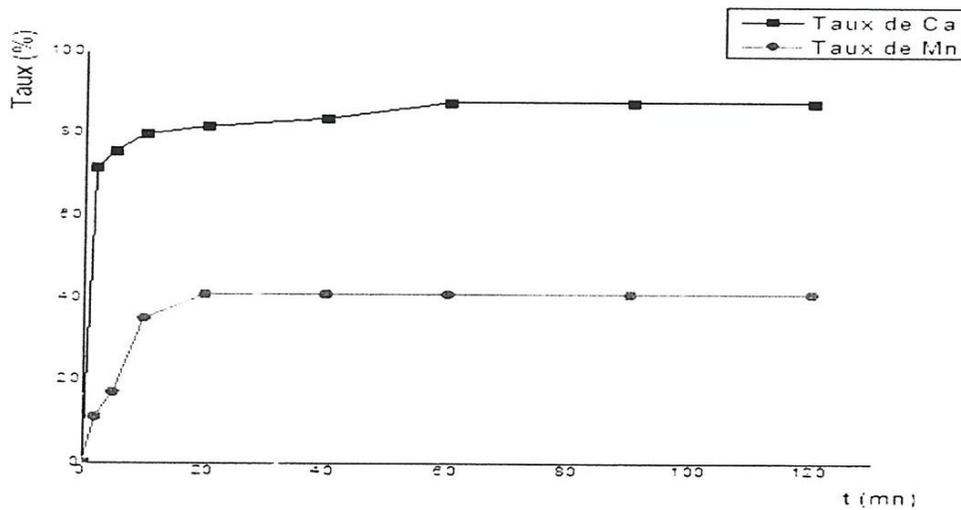


Figure III.13 : superposition de la variation du taux d'échange des cations Mn^{2+} et Ca^{2+} sur la zéolithe FAUX.

Commentaire des courbes III.10 et III.13 :

D'après ces courbes, nous pouvons voir clairement que le taux de fixation de cations Ca^{2+} et Mn^{2+} augmente en fonction du temps sur les deux zéolithes cela est due à la présence de sites actifs au début, qui s'occupent en fonction du temps jusqu'à atteindre leurs saturations.

III.1.6. L'effet du rapport (R) solide/liquide (S/L) sur la cinétique d'échange :

Nous avons tenté de voir l'influence de la quantité de l'échangeur utilisé (LTA) en gardant le volume de la solution constant (100ml) ainsi que sa concentration (10^{-3} mol/l) pour cela nous avons utilisé trois masses différentes de LTA (1g, 0.5g et 0.25g).

La figure III.14 représente l'effet du rapport (S/L) sur la cinétique d'échange en fonction du temps.

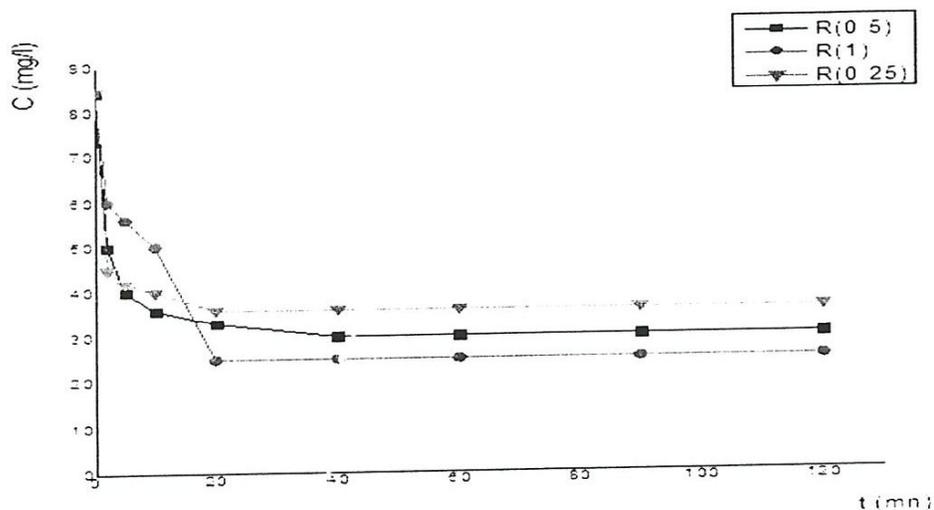


Figure III.14 : Effet du rapport (S/L) sur la cinétique d'échange en fonction du temps.

Figure III.15 représente l'effet du rapport (S/L) sur le taux d'échange.

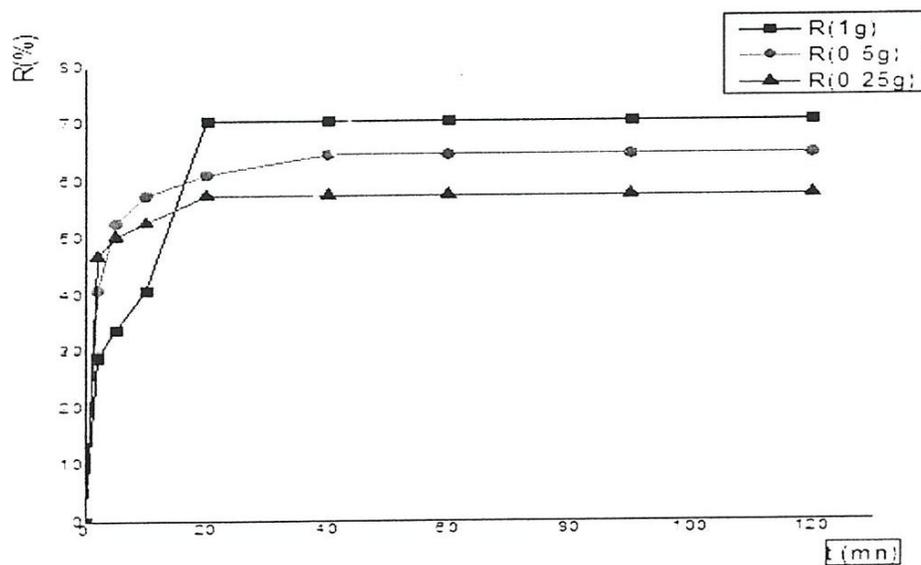


Figure III.15 : Effet du rapport (S/L) sur le taux d'échange.

Conclusion générale

Le présent travail a eu comme objectif principal l'étude de l'échange ionique entre les cations bivalents Ca^{2+} et Mn^{2+} sur deux types d'échangeurs d'ions, qui sont les zéolithes : LTA et FAUX.

Ce travail est réalisé au niveau du laboratoire de Génie Chimique « département de Génie des Procédés ».

Les résultats que nous pouvons tirer à la lumière de toutes les expériences réalisés sont :

➤ L'équilibre d'échange des cations Ca^{2+} sur les zéolithes LTA et FAUX s'établie dans le même intervalle de temps qui est égale à 60 minutes.

Tandis que, l'équilibre d'échange du deuxième cation Mn^{2+} SUR LES DEUX zéolithes s'établie plus rapidement, il est atteint presque à 20 minutes sur la zéolithe LTA et à 40 minutes sur la zéolithe FAUX.

➤ Le taux d'échange (TE) des cations Ca^{2+} sur la zéolithe FAUX est plus grand, il est de 87%. Alors qu'il est de l'ordre de 75% sur la zéolithe LTA.

Alors que le taux d'échange (TE) des Mn^{2+} sur la zéolithe LTA est plus grand (70%) que celui du taux d'échange sur la zéolithe FAUX (40%).

➤ L'affinité croissante d'adsorption des cations sur les deux zéolithes LTA et FAUX est la suivante : Mn^{2+} , Ca^{2+}

L'étude de l'effet du rapport (R) solide/liquide (S/L) a révélé que le taux d'échange est proportionnel au rapport (S/L).

En perspectives, nous aurons aimé enrichir ce travail par une étude de l'effet du PH, de la température et de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'échange.

Bibliographies

- [1] V.J. Inglezakis and S.G. Pouloupoulos, "Adsorption, Ion Exchange and Catalysis", Elsevier, 2007.
- [2] B. Biskup, B. Subotic, "Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions", Separation and Purification Technology 37 (2004) 17-31.
- [3] S. Kocaoba, Y. Orhan and T. Akyüz, "Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite", Desalination, 2014 (2007) 1-10.
- [4] S. Tangkawanit, A. Dyer, "Ion exchange of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} in analcime (ANA) synthesized from Thai perlite", Microporous and Mesoporous Materials 79 (2005) 171-175.
- [5] R. Petrus, J. Warchol, "Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ and $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ", Microporous and Mesoporous Materials 61 (2003) 137-146.
- [6] M. Kuronen, R. Harjula, J. Jernstrom, M. Vestenius and J. Lehto, "Effect of the *s* framework charge density on zeolite ion exchange selectivities", Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, 2, 2655-2659.
- [7] Michel Guisent et Fernando Ramoa Reberio, Les zéolithes un nanomante au service de la catalyse, Edp, Paris, 2006
- [8] Dominique Plee, technique d'ingénieur, zéolithe, J6679-2, p2
- [9] D.W. Breck, potential uses of natural and synthetic in industry, Union Carbide Molecular Sieves, Tarrytown, (1979)
- [10] Site web: www.wikipedia.org
- [11] Subhash Bhatia, zéolithe catalyse principale and application, CRC press, Florida, 1990
- [12] D. Nibou, these de doctorat d'état (elaboration et caractérisation de matériaux microporeux solides) USTHB Alger 1999
- [13] Site web: www.bza.org (from the British Zeolith Association)
- [14] Copyright © 2003 Marcel Dekker, Inc, New York
- [15] Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán et Santiago Alvarez, « Covalent radii revisited », dans Dalton Transactions, 2008, p. 2832 – 2838.
- [16] Jean Rodier, L'analyse de l'eau, BORDAS. Paris, 1984

- [17] James HENKEL, Essentials of drug product quality (p 130,133). 1978, The Mosby Company, (ISBN 0801600316).
- [18] Christian Marcelly, Catalyse acide basique, application au raffinage et à la pétrochimie, volume 1 édition TECHNIP, Paris, 2003
- [19] L.D. Rollman and E.W. Valocisk; inorganic Synthese; volume 22; p.61, John Wiley and Sons New York (1981)
- [20] W. Lowenstein, *Am. Min.* 39, 92(1954).
- [21] A.F. Crensonstedt; *Kongl. Svenska vetenskaps akademien handlingar Stockholm*; 17;120 (1756);
- [22] Y.S. Ho, J.F. Porter, G. McKay, "Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Cu, Ni, and Pb single component Systems, *Water Air Soil Pollut.* 141 (2002) 1-33.
- [23] M. Dupeux Aide mémoire Science des matériaux; Ed Dunod; France 2004
- [24] Alan Deur an introduction to zeolite molecular sieves and copyright by John Wiley, and Sons Ltd, p12-51(1988).