



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET S.N.V.

DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de doctorat LMD en chimie
Option : Chimie des matériaux inorganiques

THÈME

*Elaboration d'un matériau poreux et sa
caractérisation*

Présenté Par :

Chinar Tahani – Achouak

Devant le jury:

M ^{me} A.Sid	(MCA)	Université Larbi Ben M'Hidi, Oum El-Bouaghi	Présidente
M ^r .M.Benbouzid	(Pr)	Université Larbi Ben M'Hidi, Oum El-Bouaghi	Dir. Thèse
M ^r .S.Benfarhi	(Pr)	Université Lhadj Lakhdhar, Batna 1	Invité
M ^r .H.Haba	(Pr)	Université Lhadj Lakhdhar, Batna 1	Examineur
M ^r .A.E.Hazorli	(MCA)	Université Larbi Ben M'Hidi, Oum El-Bouaghi	Examineur
M ^{me} .S.Azizi	(MCA)	Université Larbi Ben M'Hidi, Oum El-Bouaghi	Examinatrice

Année universitaire : 2017-2018

Dédicaces :

Je dédie ce travail:

A ma chère mère ... source de tendresse et d'amour.

A mon cher père ... source de sacrifice et de soutenance.

*A mes frères : Seif-Eddine, Tedj-Eddine, Abd-Errahim
et Elmouatez-Billeh.*

A mes deux grandes familles : Chinar et Chohra.

A mes collègues thésards.

*A tous ceux qui ont participé de loin ou de près
à la réalisation de ce travail.*

✿✿ A tous ceux qui me sont chers ✿✿

Remerciements :

En premier lieu, je remercie **Dieu** tout puissant qui m'a donnée la force de mener à terme ce travail, et sans lui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Mr : **M.Benbouzid** à qui je tiens particulièrement à remercier, pour avoir proposé le sujet et pour avoir dirigé ce travail, qu'il veuille trouver ici l'expression de ma sincère gratitude pour sa patience durant la réalisation de cette thèse.

Mes remerciements respectueux vont :

Aux membres de jury qui ont bien voulu accepter d'examiner et juger mon travail de recherche.

*A mes anciens enseignants de l'université de BATNA, sans exception, et spécialement monsieur **S.Benfarhi**, qu'il a toujours par sa modestie été à l'écoute ; ces conseils, sa gentillesse et ainsi pour le temps qu'il a bien voulu me consacrer, sans oublier ses interventions locales et internationales.*

A tous les enseignants de la faculté de SE et SNV de l'université d'Oum El-Bouaghi. Ainsi qu'à tous mes enseignants depuis l'école primaire jusqu'à l'université.

A tous les membres des organismes (sociétés, instituts et laboratoires) extra-universitaire qui ont participé chacun pour sa part à la réalisation de ce travail.

*J'adresse mes remerciements à **mes chères parents** qui m'ont toujours laissé libre de mes choix, fait confiance et encouragée, c'est grâce à eux que j'ai le plaisir de rédiger cette page, et c'est vers eux que leur seule fille se tourne tout d'abord pour leurs dire simplement "merci de m'avoir permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui", quoi que je dise, quoi que je fasse, je ne saurais jamais remercier ces deux très chères personnes, car ni les mots, ni les gestes, ni rien au monde pourra exprimer mes sentiments en vers eux.*

*Je remercie **mes frères**, les perles de mes yeux, pour leurs aides, disponibilité, amour et encouragements que j'ai appréciés surtout pendant la réalisation de cette thèse.*

****Merci à ceux qui m'ont tout donné****

****Sans rien en retour****

****A tous ceux qui me sont chers****

RESUME:

Les zéolithes sont des matériaux à larges pores possédant des propriétés remarquables. Elles ont connu de larges applications et sont utilisés dans de nombreux procédés industriels. Dans cette étude elles sont préparées par deux voies : la cristallisation du gel et la voie hydrothermale. Leurs structures sont confirmées par DRX, MEB, ATG, BET, FTIR, et par analyse élémentaire. Elles sont utilisées dans la dépollution minérale pour l'élimination des ions métalliques, et dans la dépollution organique pour l'élimination du colorant, par la technique de traitement membranaire.

Les membranes sont élaborées d'un polymère biodégradable, l'acétate de cellulose et d'un autre non biodégradable le polychlorure de vinyle, servants comme matrice et contenant différents pourcentages des zéolithes. Les films composites obtenus sont utilisés comme filtres pour l'élimination des ions métalliques (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) et du colorant (bleu de méthylène), des solutions aqueuses. Les filtrats obtenus sont analysés soit par la méthode d'absorption atomique (SAA), soit par UV-VIS. Les résultats obtenus montrent l'existence d'une rétention sélective pour les ions considérés, ainsi que pour les polymères utilisés. La rétention en générale augmente avec l'augmentation de la concentration en zéolithe.

Mots Clefs : zéolithe ; pore ; gel ; hydrothermale ; polymère ; biodégradable ; composite ; membrane ; dépollution ; rétention.

ABSTRACT:

Zeolites are large-pore materials with remarkable properties. They have had wide applications and are used in many industrial processes. In this study they are prepared using both, the gel crystallization and the hydrothermal routes. Their structures are confirmed by XRD, SEM, ATG, BET, FTIR, and by elemental analysis. They are used in the mineral depollution for the removal of metal ions, and in the organic depollution for the elimination of a dye, by the membrane treatment technique.

The membranes are prepared from a biodegradable polymer, cellulose acetate, and another non-biodegradable, polymer polyvinyl chloride, serving as a matrix and containing different percentages of zeolites. The composite films obtained are used as filters for the removal of metal ions (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) and the dye (methylene blue) from aqueous solutions. The filtrates obtained are analyzed either by the atomic absorption method (SAA) or by UV-VIS. The results obtained show the existence of a selective retention for the considered ions, as well as for the polymers used. Retention in general increases with the increasing zeolite concentration.

Key words: zeolite; pore; gel; hydrothermal; polymer; biodegradable; composite; membrane; depollution; retention.

Liste des publications:

- 1- **Chinar Tahani-Achouak**, Benbouzid Mohamed, Benfarhi Said, George Beatrice. Organic Depollution on Mixed Matrix Membranes Containing a Zeolithe of Faujasite Y Type of Synthesis as a Microporous Charge. JCHPS (Volume 11-Issue 1(2017) 53-60).
- 2- **Chinar Tahani-Achouak**, Benbouzid Mohamed, Benfarhi Said. Removal of lead ions using a cellulose acetate/ zeolite composite membrane and their analyzes by inverse voltammetry. JNTM (Vol. 07, N°02 (2017) 106-112).

Liste des communications:

- 1- **Chinar Tahani-Achouak**, Benbouzid Mohamed. Préparation d'un agent dépolluant à partir d'un kaolin et sa caractérisation. 1^{er} Symposium International sur les méthodes et techniques d'analyse (SIMTA 2013). Monastir. 16-17 Décembre 2013.
- 2- **Chinar Tahani-Achouak**, Benbouzid Mohamed. Caractérisation des phases d'un matériau dépolluant préparé à partir d'une argile. 3^{ème} école internationale sur la détermination de structure cristalline à partir des données de diffraction. Sousse. 09-11 Avril 2015.
- 3- **Chinar Tahani-Achouak**, Benbouzid Mohamed, Benfarhi Said. Etude de l'élimination de colorants organiques par la zéolithe Y. IV^{ème} congrès international de biotechnologie et valorisation des bio-ressources (AT-BVBR). Hammamet. 24-27 Mars 2016.

SOMMAIRE

Table de matière :

- **Dédicace**
- **Remerciements**
- **Résumé (abstract)**

- LISTE DES PUBLICATIONS ET DES SEMINAIRES
- LISTE DES ABREVIATIONS
- LISTE DES FIGURES
- LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE	01
------------------------------	-------	----

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION	05
---------------------	-------	----

CHAPITRE I : Les Zéolithes

1. Les zéolithes	06
1.1. Origine	06
1.2. La faujasite (FAU)	07
1.3. La ZSM-5	09
1.4. Structure poreuse des zéolithes	11
1.5. Synthèse	11
1.5.1. Synthèse par voie hydrothermale	11
1.5.2. Synthèse par la méthode « Dry Gel Conversion (DGC) »	13
1.5.3. Synthèse de nanocristaux de zéolithes	13
1.6. Facteurs influents sur la synthèse des zéolithes	14
1.6.1. La nature des réactifs et la composition du mélange	14
1.6.2. L'influence du pH	14
1.6.3. Le vieillissement	15
1.6.4. L'agitation	15
1.6.5. Influence de la température de synthèse	15
1.6.6. Influence de la durée de synthèse	15
1.7. Les principales applications des zéolithes	15
1.7.1. L'échange ionique	15
1.7.2. La catalyse	16
1.7.3. L'adsorption et la séparation	16
→ Références bibliographiques	17

CHAPITRE II : La pollution

1. La pollution	21
1.1. Définition de la pollution	21
1.2 . La pollution de l'eau	21
1.2.1. Les sources de la pollution	21
1.2.1.a Source urbaine	21
1.2.1.b Source industrielle	21
1.2.1.c Source agricole	22
1.2.1.d Source naturelle	22
1.2.1.e Source microbiologique	22
1.2.2. Les types de polluants	23
1.2.2.a Polluants organiques	23
1.2.2.b Polluants inorganiques	24
1.3. Paramètres de pollution des eaux	26
1.3.1. Les matières en suspension (MES)	26
1.3.2. Les sels minéraux	26
1.3.3. Les éléments nutritifs	26
1.3.4. Les micro-organismes	26
1.3.5. Les matières colorantes	27
1.3.5.a L'origine de matières colorantes	27
1.3.5.b La toxicité des colorants	27
1.3.5.c L'utilisation des colorants	27
1.3.6. Les colorants industriels et leurs caractéristiques	28
1.3.6.a Constitution chimique des colorants	28
1.3.7. Les phénols	28
1.3.8. Les métaux lourds	28
1.3.8.a Définition	28
1.3.8.b la toxicité des métaux lourds	29
1.3.8.c Sources d'émission	29
1.4. Les procédés conventionnels de traitement des eaux chargés en métaux lourds ou colorants	29
1.4.1. Procédés chimiques	29
1.4.1.a Précipitation des hydroxydes métalliques	29
1.4.1.b Les procédés d'oxydation classique	30
1.4.1.c Les procédés d'oxydation avancée (POA)	30
1.4.2. Procédés physico-chimiques	30
1.4.2.a La coagulation-floculation	30
1.4.2.b Les techniques membranaires	31
1.4.2.c L'échange d'ions	32
1.4.2.d L'adsorption	33
→ Références bibliographiques	34

CHAPITRE III : Les membranes zéolithiques

1. Les membranes	36
1.1. Généralités : (films et membranes)	36
1.2. La synthèse des membranes zéolithiques	36
1.2.1. Synthèse hydrothermale in-situ ou directe	36
1.2.2. Synthèse hydrothermale ex-situ ou indirecte	38
1.2.3. Synthèse par imprégnation à sec	39
1.3. Structure des membranes	41
1.3.1. Les membranes symétriques ou isotropes	41
1.3.2. Les membranes asymétriques	42
1.3.3. Les membranes composites	42
1.4. Nature chimique des matériaux membranaires	43
1.4.1. Les membranes organiques	43
1.4.2. Les membranes minérales	44
1.5. Applications des films zéolithiques et des membranes	45
1.6. La filtration membranaire	46
1.6.1. Notion de filtration membranaire	46
1.6.2. Procédés membranaires.	47
→ Références bibliographiques	49

CHAPITRE IV : Techniques de caractérisation

1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	52
1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	53
1.3 Fluorescence des rayons X	54
1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)	55
1.5 Analyse de la surface spécifique par la théorie de BET	56
1.6 La spectroscopie infrarouge (IR)	57
1.7 La loi de Beer Lambert	59
1.8 La spectrophotométrie d'absorption UV-visible	61
1.8.a L'appareillage	61
1.8.b Principe de fonctionnement	61
1.9 La spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	62
1.9.a Principe de la méthode	63
1.9.b Appareillage	63
1.9.c Principe de fonctionnement	64
→ Références bibliographiques	65
COCLUSION	66

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION	67
---------------------	-------	----

CHAPITRE V : Matériels Et Méthodes

I. Méthodes, protocoles et marques des instruments d'analyses	68
II. Synthèses et caractérisations des échantillons	70
1. Synthèse de la faujasite Y par voie normale	70
2. Synthèse de la ZSM-5 par voie hydrothermale	70
3. Techniques de caractérisation des échantillons	72
3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	72
3.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse par dispersion d'énergie de rayons X (EDX)	74
3.3 Analyse infra rouge à transformé de fourier mode FTIR-ATR	81
3.4 Analyse thermogravimétrique ATG	84
3.5 Analyse de la surface spécifique par BET	84
4. Préparation des membranes	85
4.1 Dépollution organique	86
4.1.a Préparation de la solution mère du colorant	86
4.1.b Traitement membranaire	88
4.1.c Analyse par MEB des membranes	89
4.2 Dépollution minérale	94
4.2.a Préparation des solutions mères contenant les ions métalliques	94
4.2.b Traitement membranaire	96
→ Références bibliographiques	99
CONCLUSION GENERALE	100
Annexe I	102
Annexe II	103
Annexe III	104

Liste des abréviations :

Abréviation / Signification

L'IZA : International Zeolite Association.

MF : La MicroFiltration.

UF : L'UltraFiltration.

NF : La NanoFiltration.

OI : L'Osmose Inverse.

TFC : Thin Film Composite.

FAU : Faujasite.

MFI : Mobile Five.

MOR : Mordénite.

BEA : Bêta.

DGC : Dry Gel Conversion.

MES : Matières En Suspension.

POA: Procédés d'Oxydation Avancée.

DRX : Diffraction des Rayons X.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

IR : La spectroscopie infrarouge.

SAA : La Spectroscopie d'Absorption Atomique.

EDX : Dispersion d'Energie de rayons X .

BET : Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller.

V_{STP} : volume molaire d'azote.

N : nombre d'Avogadro (N = 6.023.1023 molécules par mole).

σ: Air moléculaire (σ = 0,162 nm² à 77 K).

PSD : Position Sensitive Detector.

ATR: Single Reflexion Attenuated Total Reflectance.

PVC : PolyChlorure de Vinyle.

AC : Acétate de Cellulose.

TPABr : Tetra Propyl Ammonium Bromide.

Liste des figures:

Numéro	Titre de la figure	page
Figure I.1	Structure de la maille de la zéolithe FAU donnant la position relative des canaux .	8
Figure I.2	Structure de la maille de la zéolithe ZSM-5 donnant la position relative des canaux .	9
Figure I.3	Canaux de la ZSM-5.	10
Figure III.1	(a) Membrane symétrique poreuse (b) Membrane symétrique dense.	42
Figure III.2	Membrane asymétrique.	42
Figure III.3	Image MEB de la coupe transversale d'une membrane composite polyamide / polysulfone.	43
Figure III.4	Schéma de principe de la filtration membranaire.	46
Figure III.5	Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane sélective.	48
Figure IV.1	Principe de la loi de Bragg.	52
Figure IV.2	Géométrie de Bragg-Brentano.	53
Figure IV.3	Schéma représentant les interactions électrons-matière.	53
Figure IV.4	Niveaux énergétiques d'une molécule diatomique.	58
Figure IV.5	La loi de Beer Lambert.	60
Figure IV.6	L'appareillage d'un spectrophotomètre UV-visible.	62
Figure V.1	Photographie du corps du réacteur en acier et de sa chemise en Téflon®. Les dimensions internes du réacteur sont h=55mm et Ø=55mm.	70
Figure V.2	Diffractogramme RX des zéolithes (a) : Faujasite Y, (b) et (c) : ZSM-5.	73
Figure V.3	Micrographie MEB de la faujasite Y.	74
Figure V.4	Spectre des éléments présents sur la surface externe de la faujasite Y par EDX (dispersion énergie des rayons).	75
Figure V.5	Micrographie MEB de : (a) ZSM-5 _{nitrate} (b) ZSM-5 _{sulfate} .	77
Figure V.6	Spectres des éléments présents sur la surface externe de la ZSM-5 par EDX (dispersion énergie des rayons) : (a)milieu nitrate,(b)milieu sulfate.	78
Figure V.7	spectre ATR-FTIR de la faujasite Y.	81
Figure V.8	spectre ATR-FTIR des ZSM-5.	82

- Figure V.9:** courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène. **87**
- Figure V.10:** graphes de nombre de filtration en fonction des concentrations finales sur les membranes (a) : en PVC (b) : en AC. **89**
- Figure V.11:** Clichés MEB des membranes. **90-91**
- Figure V.12 :** courbes d'étalonnage des ions métalliques de : (a) Fe^{2+} , (b) Co^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Cu^{2+} , (e) Cd^{2+} , (f) Pb^{2+} . **95**
- Figure V.13 :** Variation de la rétention en fonction des rayons ioniques des différents ions ; (a) Sur le PVC, (b) Sur l'acétate de cellulose. **98**

Liste des tableaux :

Numéro	Titre du tableau	page
<u>Tableau I.1</u>	Propriétés structurales de la faujasite (IZA).	8
<u>Tableau I.2</u>	Propriétés structurales de la ZSM-5 (IZA).	10
<u>Tableau I.3</u>	Les rapports Si/Al pour quelques zéolithes.	14
<u>Tableau II.1</u>	Seuil de toxicité de polluants organiques.	24
<u>Tableau II.2</u>	Seuil de toxicité des polluants minéraux en France.	25
<u>Tableau III.1</u>	Procédés membranaires classés selon la nature de la force motrice.	47
<u>Tableau III.2</u>	Procédés membranaires classés selon la taille des pores.	48
<u>Tableau V.1</u>	Formule chimique des phases présentes dans les zéolithes préparées.	72
<u>Tableau V.2</u>	Pourcentage massique de la faujasite en utilisant la dispersion d'énergie de rayons X (EDX).	76
<u>Tableau V.3</u>	Analyses chimique de la faujasite (Poids %).	76
<u>Tableau V.4</u>	Pourcentage massique de la ZSM-5 en utilisant la dispersion d'énergie de rayons X (EDX) : (a) milieu nitrate,(b) milieu sulfate.	79
<u>Tableau V.5</u>	Analyses chimique de la ZSM-5 (Poids %) : (a) milieu nitrate, (b) milieu sulfate.	80
<u>Tableau V.6</u>	Variation de l'absorbance en fonction de la concentration pour différentes solutions de bleu de méthylène.	86
<u>Tableau V.7</u>	Les facteurs de corrélation de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.	87
<u>Tableau V.8</u>	Résultats d'adsorption du colorant sur les membranes en polychlorure de vinyle.	88
<u>Tableau V.9</u>	Résultats d'adsorption du colorant sur les membranes en acétate de cellulose.	88
<u>Tableau V.10</u>	Variation de la concentration en fonction de l'absorbance des différents ions métalliques : (a) Fe ²⁺ , (b) Co ²⁺ ,(c) Ni ²⁺ , (d) Cu ²⁺ , (e) Cd ²⁺ ,(f) Pb ²⁺ .	94
<u>Tableau V.11</u>	Concentrations des filtrats des ions métalliques sur les membranes en poly chlorure de vinyle.	96
<u>Tableau V.12</u>	Concentrations des filtrats des ions métalliques sur les membranes en acétate de cellulose.	97
<u>Tableau V.13</u>	Pourcentage de rétention sur les membranes en PVC et en Acétate de cellulose.	97

INTRODUCTION GENERALE :

Les zéolithes sont des matériaux minéraux (aluminosilicates) qui présentent des propriétés spécifiques (acidité de surface, hydrophobicité variable selon le rapport molaire Si/Al, capacité d'échange ionique...) [1]. Ces matériaux aux tailles de pores intrinsèques de dimensions moléculaires disposent également des propriétés de stabilité chimique, naturelles ou synthétiques, le nombre de zéolithe se chiffre aujourd'hui à plus de 200 types structuraux différents selon l'IZA (International Zeolite Association) [2] dont la plupart est utilisée dans les domaines de l'échange ionique, de la catalyse et de l'adsorption pour l'élimination des polluants, car, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation mondiale majeure, c'est pourquoi la nécessité de développer des procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, qui sont axés sur la réduction des facteurs qui sont sources de pollution. La compréhension des mécanismes intervenant dans ces processus a conduit à de nombreux travaux de recherches tant au niveau fondamental qu'appliqué.

Différentes techniques sont à citer pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration : l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc.

Les procédés membranaires sont des technologies de séparation de plus en plus utilisées dans les industries depuis les années 70, grâce au développement des matériaux et des techniques de mise en œuvre des membranes. On les retrouve notamment dans différents secteurs industriels: industries chimiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, textiles, production d'eau potable, traitement des eaux usées, etc [3,4].

Les procédés membranaires sont intéressants car ils présentent un triple avantage vis-à-vis des technologies conventionnelles concurrentes (distillation, séparation, extraction...). En effet, ils sont particulièrement plus efficaces et facilement adaptables [5,6].

Le principe des procédés membranaires est basé sur le passage plus ou moins aisé d'une espèce en solution à travers une membrane, les procédés membranaires peuvent être mis en œuvre soit en phase gazeuse (pervaporation), soit en phase liquide (microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et en osmose inverse (OI)). Chaque procédé membranaire est caractérisé par une plage de pression transmembranaire précise ainsi que par des gammes de tailles des espèces pouvant être retenues par la membrane. Les plages de pressions de service sont réparties comme suit : MF (0,5 à 2 bar), UF (1 à 5 bar), NF (5 à 30 bar) et OI (30 à 100 bar) [7].

La microfiltration est utilisée pour séparer des espèces dont la taille est de l'ordre du micromètre (cellules animales, levures, bactéries...), quand à l'ultrafiltration pour séparer des espèces de taille comprise entre 2 et 100 nm (peptides, protéines, virus, ...) et la nanofiltration pour traiter des espèces de taille inférieure à 2 nm (sucres, colorants, sels...) et enfin l'osmose inverse est le seul procédé utilisant des membranes denses, permettant de séparer tous les solutés de leurs solvants [8].

L'un des enjeux majeurs des procédés membranaires consiste à utiliser et/ou développer des membranes conférantes de nouvelles propriétés aux procédés (voire des combinaisons de propriétés). En particulier, l'utilisation de matériaux zéolithiques comme couche filtrante a montré qu'après un traitement chimique, ces matériaux pouvaient acquérir des propriétés de sélectivités très particulières [9].

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux poreux afin d'éliminer certains polluants organiques et minéraux, par traitements membranaires à base mixte comprenant différentes zéolithes comme charge microporeuse.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

❖ **La première partie comporte quatre chapitres :**

Le premier chapitre décrit et définit en détails l'origine des zéolithes, leurs structures, leurs propriétés. Nous exposons aussi les protocoles de synthèse des zéolithes utilisées dans ce travail ainsi que leurs utilisations.

Le deuxième chapitre présente une revue bibliographique sur l'eau dans la nature en décrivant ses différentes ressources naturelles, ainsi que les différentes et principales sources de sa pollution, leurs origines, les effets des polluants sur ses propriétés physico chimiques, ainsi que l'utilisation des membranes zéolithiques dans la dépollution.

Le troisième chapitre présente une recherche bibliographique sur la préparation des différentes membranes zéolithiques et l'importance de leurs utilisations dans la purification des eaux, catalyse et dépollution de l'environnement.

Le quatrième chapitre présente une revue bibliographique sur les différentes techniques de caractérisation, ainsi que leurs principes.

❖ **La deuxième partie comporte deux points :**

Le premier consiste à illustrer les techniques d'investigation qui nous ont conduits à mettre en œuvre les différentes techniques de caractérisations.

Le second est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussion;

Une conclusion générale récapitule et vient de conclure les principaux résultats obtenus lors de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés. Quelques perspectives intéressantes sont proposées au terme de ce manuscrit

Références bibliographiques :

- [1] A. F. Cronstedt, Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. Stockholm, 1756, pp. 120–123.
- [2] International Zeolite Association in <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [3] L. Li, J. Dong, T. Nenoff, R. Lee, Desalination by reverse osmosis using MFI zeolite membranes, J. Membr. Sci., 243, 2004, 401-404.
- [4] L. Li, J. Dong, T.M. Nenoff, R. Lee, Reverse osmosis of ionic aqueous solutions on a MFI zeolite membrane Desalination, 170, 2004, 309-316.
- [5] M. Kazemimoghadam, New nanopore zeolite membranes for water treatment, Desalination, 251, 2010, 176-180.
- [6] M. Kazemimoghadam, T. Mohammadi, Preparation of mordenite membranes for dehydration of water-UDMH. Desalination, 260, 2010, 276-279.
- [7] P. Aimar, P. Bacchin, et A. Maurel, « Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspect théorique: Mécanisme de transfert », Technologie de l'eau J 2 789. p. 1-21, 10févr-2010.
- [8] P. Aimar, « Filtration membranaire (OI, NF, UF): Mise en oeuvre et performances », Tech. Ing. Technol. Eau, vol. 2, no W4110, 2006.
- [9] Thèse de E. Chevereau-Landais, « Synthèse et caractérisation physico-chimique d'un matériau membranaire à structure contrôlée: Etude expérimentale de la sélectivité », Université de Bretagne Sud, Lorient, France, 2011.

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION:

Cette partie de recherche bibliographique comporte quatre chapitres, dans un premier chapitre celle-ci a pour but de présenter et définir en détails l'origine des zéolithes, leurs structures, et propriétés, ainsi les protocoles de synthèse des zéolithes utilisées dans ce travail et leurs utilisations.

Au deuxième chapitre, il est peut-être utile de discuter les différents types et sources de pollution, ainsi que les paramètres de pollution des eaux quand trouve notamment dans les métaux lourds et les colorants et discuter leur degré de toxicité, pour terminer par les procédés conventionnels de traitement des eaux chargés par ces polluants et parmi ces procédés : la filtration membranaire.

Et dans un troisième chapitre, une présentation sera faite sur l'origine, la synthèse et les propriétés des matériaux membranaires zéolithiques. Ensuite, les concepts généraux sur leurs synthèses et leurs structures. Par la suite, une attention particulière sera portée sur l'application des films zéolithiques et des membranes dans la décontamination.

Le quatrième chapitre présente une revue bibliographique sur les différentes techniques de caractérisation, ainsi que leurs principes.



CHAPITRE I :

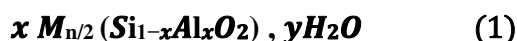
Les Zéolithes

1. Les zéolithes

1.1 Origine

La première zéolithe a été découverte en 1756 par le minéralogiste suédois *Axel. F. Cronstedt* [1]. Il observa en effet que la stilbite minérale dégageait de la vapeur d'eau lorsqu'elle est chauffée. C'est ainsi, qu'il proposa l'appellation "*zéolithe*" qui provient de deux termes grecs "*zéo*" et "*lithos*" qui se traduisent respectivement par bouillir et pierre permettant alors de définir littéralement le mot zéolithe comme la « *Pierre qui boue* ». Les premières zéolithes synthétiques (zéolithes X, Y et A) ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines chimiques : l'adsorption (séchage des gaz réfrigérants et du gaz naturel), la catalyse (isomérisation et craquage) et l'échange d'ions (dans les détergents) [1].

La zéolithe est un composé minéral appartenant au groupe des aluminosilicates hydratés cristallisés de formule générale suivante [2] :

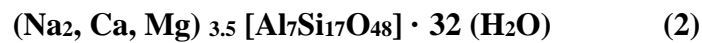


où **M** est le cation compensateur de charges, $x \in [0;5]$ et $n = 1$ ou 2 pour un cation **M** respectivement divalent ou monovalent.

Les zéolithes intègrent dans leur structure un agencement de deux types de tétraèdres (SiO_4 et AlO_4^{5-}) reliés entre eux par des ponts oxygènes. On distingue les zéolithes naturelles et les zéolithes synthétiques, dénombrées actuellement à plus de 200 types structuraux différents de zéolithes dont environ une cinquantaine sont naturelles d'après *IIZA*¹. Chaque zéolithe est caractérisée par une structure cristalline poreuse propre et un rapport Si/Al dont la valeur, qui varie de 1 à l'infini (selon la règle de Lowenstein) [3], a une influence considérable sur les propriétés de la zéolithe. En effet, les quantités d'atomes de Si et d'Al dans la structure gouvernent la stabilité chimique et thermique, mais aussi l'hydrophobicité de la surface d'une zéolithe. Une augmentation du rapport molaire Si/Al par désalumination peut avoir comme effet d'augmenter le caractère hydrophobe de la zéolithe initiale [4-6]. Les types structuraux des zéolithes sont définis selon l'IZA par un code à trois lettres (exemple : MOR pour mordénite, MFI pour ZSM-5, FAU pour faujasite,...).

1.2 La faujasite (FAU)

La faujasite est un groupe minéral dans la famille des zéolithes de minéraux de silicate. Le groupe se compose de faujasite-Na, Faujasite-Mg et Faujasite -Ca, en faisant varier les quantités de sodium, de magnésium et de calcium [7]. Elles partagent toutes la même formule de base :



Elle se présente sous la forme d'un minéral rare dans plusieurs endroits du monde entier et est également synthétisé industriellement.

La faujasite a pour code de type structural « FAU » attribué par la commission structure de l'IZA et elle a été d'abord décrite en 1842 pour une occurrence dans les carrières de *Limberg, Sasbach, Kaiserstuhl, Baden-Württemberg*, en Allemagne. Le modificateur de sodium faujasite-Na a été ajouté après la découverte des phases riches en magnésium et calcium dans les années 1990. Il a été nommé sur *Barthélemy Faujas de Saint-Fond* (1741-1819), géologue et volcanologue français. [8, 9].

La faujasite se forme dans les vésicules au sein de la lave basalte et de la phonolite et du tuf comme altération ou minerai authigénique. Il se produit avec d'autres zéolithes, olivine, augite et néphéline. [10].

La structure de la faujasite se compose de cages de sodalite reliées par des prismes hexagonaux. Les pores sont disposés perpendiculairement les uns aux autres (**figure I.1**) . [11, 12].

La Faujasite est synthétisée, ainsi que d'autres zéolithes, à partir de sources d'alumine telles que l'aluminate de sodium et les sources de silice telles que le silicate de sodium. D'autres aluminosilicates tels que le kaolin sont également utilisés. Les ingrédients sont dissous dans un environnement basique tel qu'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et cristallisés entre 70 et 300 ° C (habituellement à 100 ° C). Après la cristallisation, la faujasite est sous sa forme sodique. Selon le rapport silice-alumine de leur structure, les zéolithes de faujasite synthétiques sont divisées en zéolithes X et Y. Dans les zéolithes X ce rapport est entre 2 et 3, tandis que dans les zéolithes Y, il est de 3 ou plus. [13].

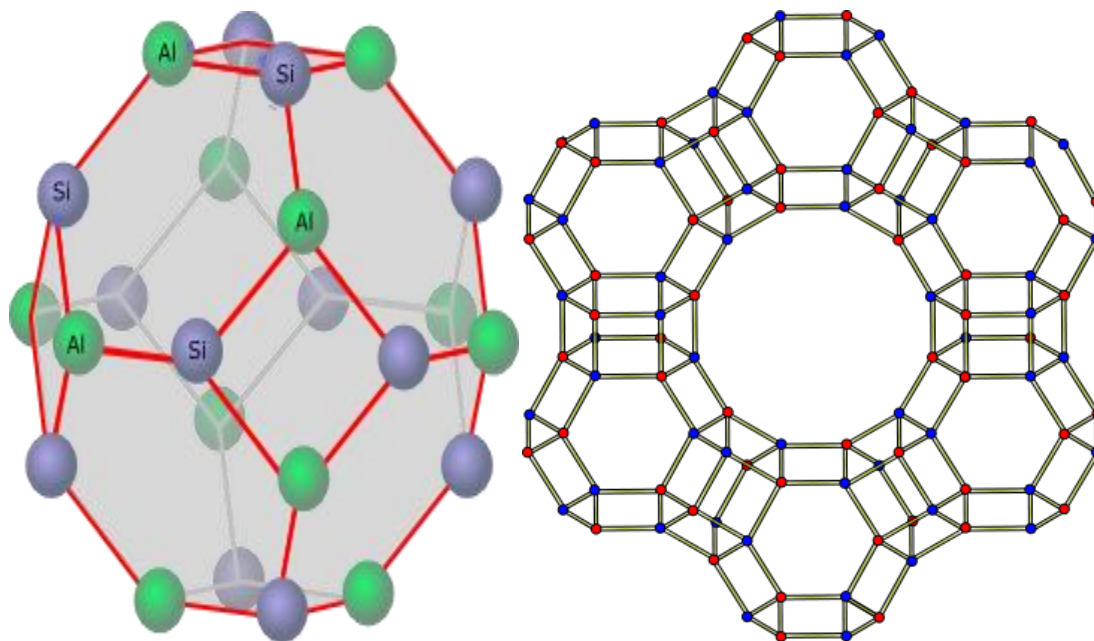


Figure I.1 : Structure de la maille de la zéolithe FAU donnant la position relative des canaux [1].

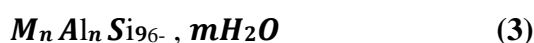
Tableau I.1 : Propriétés structurales de la faujasite (IZA) [1].

Propriété	Faujasite (FAU)
Système cristallographique	Cubique : ABCABC
Densité spécifique ($T/1000 \text{ \AA}^3$) (T = Si ou Al)	13,3
Volume de la maille Elémentaire (\AA^3)	14428,8
Diamètre des canaux (\AA) (T = Si ou Al)	Suivant [001] 6,5 x 7,0 (12T) 5,7 x 2,6 (8T)
	Suivant [010] 3,4 x 4,8 (8T)
Densité (g/cm^3)	1,42

1.3 La ZSM-5

L'acronyme ZSM-5 signifie "Zeolite Socony Mobile-5". C'est une zéolithe de type structurale MFI (Mobile FIve). Cette zéolithe tire son nom du fait qu'elle a été brevetée par la société Mobile en 1972 pour son exploitation dans l'industrie pétrolière. Elle a été notamment utilisée en catalyse hétérogène et dans les réactions d'isomérisation des hydrocarbures. La ZSM-5 a été synthétisée pour la première fois par *Argauer et Landolt* [14].

La zéolithe ZSM-5 est thermiquement stable jusqu'à 1000 °C. Elle est organophile en raison des liaisons Si-O et hydrophobe du fait de sa faible teneur en cation compensateur et surtout de son rapport Si/Al élevé. La formule générale des zéolithes de type structural MFI est donnée par :



Avec $0 < n < 8$ ce qui correspond à une faible teneur en aluminium et une faible quantité de cations compensateurs. Lorsque $n = 0$ la zéolithe est dite purement silicique c'est le cas de la silicalite-1 [15].

La structure de la zéolithe ZSM-5 est caractérisée par l'existence d'un réseau tridimensionnel de deux types de canaux perpendiculaires et interconnectés (**figure I.2**) dont les ouvertures sont toutes constituées de cycles à 10 tétraèdres :

- Des canaux rectilignes orientés parallèlement à l'axe [010], avec des ouvertures quasicirculaires de dimensions 5,3 x 5,6 Å, (**figure I.3 a**);
- Des canaux sinusoïdaux (ou en zig-zag) disposés dans le plan [100] caractérisés par des ouvertures elliptiques, de dimensions 5,1 x 5,5 Å, (**figure I.3 b**).

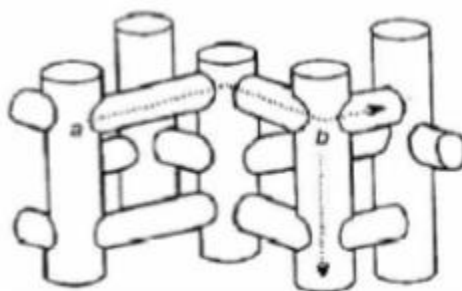


Figure I.2: Structure de la maille de la zéolithe ZSM-5 donnant la position relative des canaux [15].

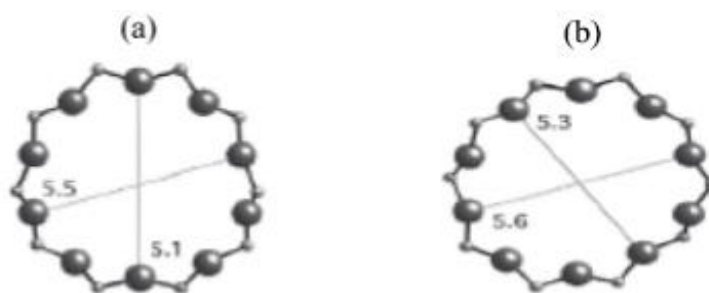


Figure I.3 : Canaux de la ZSM-5 [15].

(a) sinusoïdal selon l'axe [100] (pores elliptiques)

(b) rectiligne selon l'axe [010] (pores quasi-circulaires)

Les propriétés structurales de la ZSM-5 sont présentées dans le **tableau I. 2** selon les données de l'IZA.

Tableau I.2 : Propriétés structurales de la ZSM-5 (IZA) [15].

Propriété	ZSM-5 (MFI)
Système cristallographique	Orthorhombique : P _{nma}
Densité spécifique (T/1000 Å ³) (T = Si ou Al)	18,4
Volume de la maille Elémentaire (Å ³)	5211,28
Diamètre des canaux (Å) (T = Si ou Al)	Suivant [100] 5,3 x 5,6 (10T)
	Suivant [010] 5,5 x 5,1 (10T)
Densité (g/cm ³)	3

1.4 Structure poreuse des zéolithes

Les micropores des zéolithes sont de tailles moléculaires, ce qui leur confère des propriétés d'adsorption, et des propriétés échangeuses d'ions particulières. Ainsi, cette structure leur a valu le nom de tamis moléculaire. Toutes ces propriétés sont d'un grand intérêt à la fois pour l'industrie chimique et pour l'étude de nouvelles applications dans les domaines de la chimie verte, des matériaux hybrides et de la médecine. La structure intracristalline des zéolithes est constituée de 3 types de pores [1] :

- de petits pores avec des ouvertures à 8 atomes ayant des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm ;
- des pores de taille intermédiaire, avec des ouvertures à 10 atomes T^2 qui ont des diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (exemple la MFI) ;
- de larges pores avec des ouvertures à 12 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (MOR et FAU-Y).

La taille des ouvertures des pores détermine la taille minimale des molécules qui peuvent y être piégées. Ces caractéristiques particulières ont fait des zéolithes des matériaux indispensables en adsorption, en catalyse et en échange ionique.

1.5. Synthèse

Plusieurs méthodes de synthèse de zéolithe sont utilisées, parmi elles on cite :

1.5.1. Synthèse par voie hydrothermale

Les zéolithes sont généralement synthétisées par voie hydrothermale. La première synthèse hydrothermale (de la lévynite) a été réalisée en 1862 par *Sainte Claire Deville* [16]. Dans les années 1940, *Barrer* [17] reproduisit la synthèse d'une grande partie des zéolithes naturelles, à haute température et pression (200 °C et 100 bars). Ce n'est qu'en 1953 que *Milton* [18], travaillant au brevet « Linde Division of Union Carbide Corporation », a réussi la synthèse de la première phase zéolithique sans équivalent naturel : la zéolithe A de type structural LTA, qu'il nomma « Linde type A ». La synthèse de cette zéolithe a été effectuée à faible température (100 °C). Ensuite, une avancée spectaculaire fut réalisée par *Barrer et Denny* [19], lorsqu'ils introduisirent dans le milieu de synthèse des bases organiques azotés comme les amines ou les cations ammoniums quaternaires. Ces derniers agissent comme de véritables empreintes (agents structurants) autour desquelles se construit l'édifice minéral. Cela a eu pour conséquence, d'une part, l'obtention de zéolithes existantes ayant des rapports Si/Al plus élevés (e.g. la zéolithe beta $6 < Si/Al < T$) [20], et, d'autre part, la découverte de nouvelles structures zéolithiques. Par la suite, de nombreux autres solides microporeux purement siliciques furent découverts ; le premier étant « la silicalite-1 », isostructurale de la zéolithe ZSM-5 de type structural MFI, obtenue par *Flanigen et al* [21].

A l'époque, les synthèses hydrothermales étaient exclusivement réalisées en milieu fortement basique (en présence d'ions OH^- comme agents minéralisants). En 1978, *Flanigen et al* [22], rapportèrent la première synthèse en milieu fluoré (remplacement des ions OH^- par des ions F^-). Cette voie fut, par la suite, développée par *Guth et al* [23] ; elle conduit à des solutions moins saturées en espèces siliciques dont le pH est compris entre 7 et 9. Elle permet également de mettre en œuvre des structurants plus originaux mais sensibles aux pH élevés.

En résumé, les zéolithes sont synthétisées par voie hydrothermale à une température inférieure à 250 °C (dans le cas général) et une pression autogène inférieure à 20 bar, pendant une durée allant de quelques heures à quelques jours. Le mélange réactionnel appelé « hydrogel » ou plus communément « gel », doit contenir :

- les réactifs, sources des éléments T (Si, Al) formant la charpente zéolithique,
- un agent structurant qui peut être un cation alcalin ou alcalino-terreux entouré de sa sphère d'hydratation (e.g. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ...) ou également un cation ou une molécule organique (e.g. cations alkyl ou aryl-ammonium, amines, alcools...),
- un agent minéralisant (ions OH^- ou F^-),
- un solvant (le plus souvent l'eau).

- **Rôle de l'agent minéralisant :**

D'une manière générale, le rôle de l'agent minéralisant est de solubiliser les espèces alumino-siliciques [24, 25].

- **Rôle de l'agent structurant :**

Les agents structurants interviennent comme de véritables empreintes moléculaires autour desquelles vient cristalliser ou polycondenser la matière minérale. Ils prédéfinissent la taille et la forme des pores zéolithiques en imposant une préorganisation des espèces minérales autour de ces structurants et/ou une orientation de la cristallisation par adaptation à la forme et la symétrie de ces derniers. Après synthèse, les agents structurants se retrouvent occlus dans la porosité qui se libère après leur extraction ou leur élimination par calcination (pour les agents structurants de nature organique). Les cations alcalins ou alcalino-terreux restent par ailleurs dans les pores de la charpente zéolithique et agissent, la plupart du temps, comme cations de compensation de la charge négative de la charpente minérale [26].

1.5.2. Synthèse par la méthode « Dry Gel Conversion (DGC) »

La méthode « Dry Gel Conversion » est une méthode de traitement hydrothermal où le mélange de précurseurs zéolithiques est séché et ensuite soumis à la pression de vapeur d'un liquide. Lorsque cette pression atteint la pression de saturation, elle se condense sur les précurseurs séchés et permet leur cristallisation.

Dans ce but, les précurseurs solides amorphes sont placés au centre d'un autoclave, au fond duquel se trouve une phase liquide qui n'est pas en contact avec les précurseurs. On peut distinguer entre la méthode « Vapor Phase Transport » où le liquide est une solution aqueuse d'un structurant organique volatil (e.g. une amine) et la méthode « Steam Assisted Conversion » où le liquide au fond de l'autoclave est de l'eau distillée. Dans ce cas, le structurant organique (non volatil) est introduit directement avec les précurseurs solides. Des synthèses par la méthode DGC ont été également réalisées en absence de tout liquide dans le milieu de synthèse.

La synthèse est, dans ce cas, effectuée sous pression de vapeur de l'eau présente initialement dans le mélange de précurseurs zéolithiques.

La méthode « DGC » a été rapportée pour la première fois en 1990 par *Xu et al* [27] pour la synthèse de la zéolithe ZSM-5. Elle a été ensuite validée par *Matsukata et al* [28, 29] et *Kim et al* [30] pour la synthèse de zéolithes de différents types structuraux (MFI, MOR...). Les travaux les plus importants dans ce domaine sont résumés dans les revues de *Matsukata et al* [31] et *Sameen et al* [32].

Les principaux avantages du procédé « Dry Gel Conversion » par rapport au traitement hydrothermal conventionnel sont les suivants : [33].

- ✓ Il permet un taux de conversion en zéolithe plus important. Sous certaines conditions, il est possible de convertir l'intégralité des précurseurs en zéolithes en conservant le même rapport Si/Al initial. En revanche, lorsque la synthèse est effectuée dans une solution, une partie du silicium, par exemple, reste dissoute et n'est pas incorporée dans la structure cristalline.
- ✓ Il permet l'obtention de structures zéolithiques difficilement accessibles par voie hydrothermale classique comme par exemple la zéolithe beta purement silicique.
- ✓ Il est souvent utilisé dans la préparation d'objets zéolithiques.

1.5.3. Synthèse de nanocristaux de zéolithes

La synthèse de cristaux de zéolithe de taille nanométrique (inférieure à 1 μm) a fait l'objet de nombreuses études. Cet intérêt particulier pour la synthèse de nanocristaux se justifie par leur utilisation dans la préparation de films [34], de membranes [35] et d'objets zéolithiques [36]. Ces préparations ont permis l'élargissement des domaines d'applications des zéolithes (e.g. utilisation des zéolithes dans le domaine médical [37, 38] ou dans l'optoélectronique [39]...).

D'autre part, les systèmes réactionnels précurseurs des nanocristaux se sont avérés très prometteurs pour les études fondamentales des mécanismes de formation des zéolithes [40 - 43]. Contrairement aux systèmes conventionnels précurseurs de zéolithes (hydrogels), où une très grande diversité d'espèces alumino-siliciques est présente, les solutions claires précurseurs de nanocristaux sont plus homogènes et contiennent un nombre limité de particules amorphes [44].

1.6 Facteurs influents sur la synthèse des zéolithes

1.6.1 La nature des réactifs et la composition du mélange

La nature des réactifs et la composition du mélange réactionnel de départ sont des facteurs très importants dans la synthèse des zéolithes. En effet, une source de silice très réactive favorise, d'une part, la formation de la phase zéolithique métastable (produit cinétique) et conduit, d'autre part, à l'augmentation du nombre de centres de nucléation et par conséquent à des cristaux de petite taille [45].

Une zéolithe donnée ne peut se former que dans un domaine bien défini de rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ du mélange réactionnel de départ. Le changement de ce paramètre peut conduire soit à une autre phase, soit à de l'amorphe ou un mélange de phases [46]. En plus, comme le montre le **tableau I.3**, le rapport Si/Al de la charpente de la zéolithe synthétisée est étroitement lié au rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la composition du mélange réactionnel. Ainsi, de nombreuses zéolithes ne cristallisent que dans un domaine de rapports Si/Al très étroit.

Tableau I.3 : Les rapports Si/Al pour quelques zéolithes.

<i>Zéolithes (type structural)</i>	<i>Si/Al</i>	<i>Références</i>
zéolithes X, Y (FAU)	1 - 5	[47]
zéolithe Bêta (BEA)	6 - ∞	[48]
zéolithe Mordenite (MOR)	3 - 15	[49]
zéolithes ZSM-5 (MFI)	5 - ∞	[50]

1.6.2 L'influence du pH

Les agents minéralisateurs utilisés dans la synthèse des zéolithes sont les anions OH^- ou F^- , leur rôle est de contrôler la sursaturation du mélange réactionnel par la dissolution des espèces solubles telles que la silice. L'augmentation de l'alcalinité du milieu de synthèse augmente la vitesse de cristallisation de phase désirée.

1.6.3 Le vieillissement

Il consiste à laisser mûrir le gel à une température inférieure à celle de cristallisation de la zéolithe. Ceci a pour conséquence de stabiliser le germe d'une zéolithe donnée au détriment des autres, et d'orienter le milieu de synthèse vers la formation de la phase zéolithique désirée [51]. En plus, une augmentation du temps de mûrissement se traduit par une augmentation du nombre de germes et par conséquent une diminution de la taille des cristaux de la zéolithe formée [52,53].

1.6.4 L'agitation

L'agitation est une étape très importante dans la synthèse des zéolithes pour homogénéiser le milieu réactionnel. En effet, le temps et la vitesse de l'agitation ont une grande influence non seulement sur la taille des cristaux et leur distribution lors de la synthèse des zéolithes mais aussi sur la nature de la phase formée. Par exemple, pour une même composition du gel de synthèse, on peut avoir différents types de zéolithe [54].

1.6.5 Influence de la température de synthèse

La température a également un effet sur la synthèse de zéolithes puisqu'elle influence la vitesse de cristallisation et la taille des cristaux obtenus. Généralement des températures de synthèse élevées conduisent à la formation de phases denses [47,48].

1.6.6 Influence de la durée de synthèse

La durée de cristallisation est un facteur déterminant dans la synthèse des zéolithes. Le contrôle de ce facteur joue un rôle très important dans l'obtention de la phase zéolithique désirée. En effet, une durée de chauffage prolongée conduit à la formation des phases zéolithiques thermodynamiquement stables non désirées, où un temps de cristallisation très lent conduit à la formation des phases denses [47,48].

1.7 Les principales applications des zéolithes

Les zéolithes sont utilisées dans des différents domaines tels que :

1.7.1 L'échange ionique

Les cations de compensation facilement échangeables présents dans la charpente de la zéolithe lui donnent cette propriété. En effet, plus la zéolithe est riche en aluminium et plus sa capacité d'échange ionique est élevée. Le nombre et la taille des ions échangés ont une grande influence sur la forme et le diamètre des pores de la zéolithe. Ceci a pour conséquences la modification d'autres propriétés telles que celles relatives à l'adsorption et à la catalyse [55,56].

1.7.2 La catalyse

Cette application utilise deux propriétés des zéolithes : [57,58] :

*Les propriétés chimiques qui peuvent être modulées en jouant sur la quantité et la nature de l'élément de substitution du silicium. Ainsi, le remplacement d'une partie du silicium par du bore conduit à des matériaux (borosilicates) qui, dans leur forme protonée (après l'échange des cations de compensation par des protons), présentent une acidité plus faible par rapport à leurs équivalents aluminosilicates. De même, la substitution partielle du silicium par du titane ou du vanadium confère aux zéolithes des propriétés d'oxydo-réduction particulièrement recherchées en chimie fine.

*La présence de canaux et cavités, qui sont à l'origine d'une certaine sélectivité de forme de la zéolithe. Cette sélectivité résulte de l'adéquation entre la taille et la forme des pores de la zéolithe et la taille et la forme des espèces chimiques participant à la réaction (réactifs, produits intermédiaires, produits finaux) .

1.7.3 L'adsorption et la séparation

Les zéolithes sont généralement utilisées dans l'adsorption des gaz ou des liquides (séparation ou purification) par exemple la séparation de l'oxygène et l'azote, ou pour l'adsorption d'un liquide qui contient les traces de colorants et de métaux lourds. Elles sont donc utilisées dans l'environnement pour la dépollution organique et minérale [59].

Ces applications dépendent largement de la forme et de la taille des pores, de la nature du cation de compensation ainsi que du caractère hydrophobe/hydrophile des zéolithes. Ces derniers peuvent- être modifiés par changement du rapport Si/Al. Une augmentation de ce rapport permet d'augmenter l'hydrophobie de la zéolithe, conduisant à une sélectivité plus importante pour les molécules organiques. A l'inverse, les zéolithes hydrophiles (ayant des rapports Si/Al faibles, donc des charpentes de charge négative élevée, et, par ailleurs, des cavités contenant de cations) facilitent l'adsorption des molécules d'eau [60].

L'application étudiée dans ce travail appartient à la dernière catégorie des applications citées. Une présentation détaillée de cette application est réalisée dans l'une des sections qui vont suivre.

Références bibliographiques :

- [1] M. Guisnet et F. R. Ribeiro, Les Zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse. France: EDP Sciences, 2006.
- [2] J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, et I. Kiricsi, Synthesis, Characterization and use of zeolitic microporous materials. Hungary: DecaGen, 1998.
- [3] W. Loewenstein, The distribution of aluminium in the tetra of silicates and aluminates , Am. Mineral., vol. 39, p. 92-96, 1954.
- [4] M. P. Bernal, E. Piera, J. Coronas, M. Menéndez, et J. Santamaría, Mordenite and ZSM-5 hydrophilic tubular membranes for the separation of gas phase mixtures , Catal. Today, vol. 56, p. 221-227, 2000.
- [5] E. Piera, M. A. Salomón, J. Coronas, M. Menéndez, et J. Santamaría, Synthesis, characterization and separation properties of a composite mordenite/ZSM-5/chabazite hydrophilic membrane, J. Membr. Sci., vol. 149, p. 99-114,1998.
- [6] S. Yamazaki et K. Tsutsumi, Adsorption characteristics of synthesized mordenite membranes , Adsorption, vol. 3, p. 165-171, 1997.
- [7] The Faujasite group on Mindat « <https://en.wikipedia.org/wiki/Faujasite> » .
- [8] Faujasite. Mindat. <https://en.wikipedia.org/wiki/Faujasite> .
- [9] Faujasite Mineral Data. Webmineral.
- [10] Faujasite. Handbook of Mineralogy.
- [11] J.A. Hriljac; M.M. Eddy; A.K. Cheetham; J.A. Donohue; G.J. Ray "Powder Neutron Diffraction and ²⁹Si MAS NMR Studies of Siliceous Zeolite-Y". Journal of Solid State Chemistry. p.66–72, 1993.
- [12] The Chemical Engineering Zeolite Page .
- [13] J. Scherzer, "Octane-Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects". Catalysis Reviews. 31 (3):1989.
- [14] R. J. Argauer et G. R. Landolt, Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same , US 3,702,886, 1972.
- [15] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, et J. V. Smith, Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve , Nature, vol. 271,p. 512-516, 1978.
- [16] H. Sainte Claire Deville, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 54, 1862,324.
- [17] R.M. Barrer, J. Chem. Soc. Abstracts, 1948, 2158.

- [18] R.M. Milton, US Patent 2882243, 1953.
- [19] R.M. Barrer, P.J. Denny, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1961, 971.
- [20] R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski, US patent Application 3308069, 1967.
- [21] E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, Nature 271, 1978, 512.
- [22] E.M. Flanigen, R.L. Patton, US patent Application 4073865, 1978.
- [23] J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey, New Developments in Zeolite Science and Technology , 7th IZC, Kodansha, Tokyo, 1986, 121.
- [24] A.V. McCormick, A.T. Bell, Catal. Rev. Sci. Eng. 31, 1989, 97.
- [25] P. Caultet, J.L. Guth, dans : “Zeolite Synthesis”, M.L. Occelli, H.E. Robson (Eds.), ACS Symposium Series 398, 1989, 83.
- [26] J.P. Gilson, dans : “ Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity “, E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache, F. R. Ribeiro (Eds.), NATO ASI Series, 1992, 19.
- [27] W. Xu, J. Dong, Jinping Li, Jianquan Li, F. Wu, Chem. Comm. 1990, 755.
- [28] M. Matsukata, N. Nishiyama, K. Ueyama, Microp. Mater. 1, 1993, 219.
- [29] M. Matsukata, N. Nishiyama, K. Ueyama, Microp. Mater. 7, 1996, 109.
- [30] M.H. Kim, H.X. Li, M.E. Davis, Microp. Mater. 1, 1993, 191.
- [31] M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P.R.H.P. Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, Topics in Catal.9, 1999, 77.
- [32] S. Sameen, A. Zaidi, S. Rohani, Rev. Chem. Eng. 21, 2005, 265.
- [33] P.R.H.P. Rao, K. Ueyama, M. Matsukata, Appl. Catal. A: General 166, 1998, 97.
- [34] T. Bein, Chem. Mater. 8, 1996, 1636.
- [35] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, Microp. Mesop. Mater. 38, 2000, 3.
- [36] L. Tosheva, B. Mihailova, V. Valtchev, J. Sterte, Microp. Mesop. Mater. 39, 2000, 91.
- [37] A-M. Grancaric, A. Tarbuk, I. Kovacek, Chem. Ind. Chem. Eng. Quarterly 15, 2009, 203.
- [38] K. Pavelic, M. Katic, V. Šverko, T. Marotti, B. Bošnjak, T. Balog, R. Stojkovic, M. Radacic, M. Colic, M. Poljak-Blaži, J. Cancer Res. Clin. Oncol. 128, 2002, 37.

- [39] V. Vohra, A. Bolognesi, G. Calzaferri, C. Botta, *Langmuir* 25, 2009, 12019.
- [40] C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, K. Truyens, F. Verspeurt, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Stu. Surf. Sci. Catal.* 129, 2000, 139.
- [41] V. Nikolakis, E. Kokkoli, M. Tirrell, M. Tsapatsis, D.G. Vlachos, *Chem. Mater.* 12, 2000, 845.
- [42] S. Mintova, N.H. Olson, J. Senker, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 2002, 2558.
- [43] S. Mintova, N.H. Olson, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 1999, 3201.
- [44] F. Gao, V. Valtchev, *Proceedings of XIVth Zeolite Forum, Kocierz 2007*, V. Pashkova, M. Derewinski (Eds.), Pologne, 2007, 35.
- [45] Brett A. Holmberg, Huanting Wang, Yushan Yan, *Microporous and Mesoporous Materials* 74 (2004) 189–198.
- [46] P. Barrett, E. Boix, M. A. Camblor, A. Corma, M. J. Diaz-cabanas, S. Valencia, A. Villaescusa, “*Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*”, Ed. Treacy M. M. J., Malus B. K., Bisher M. E., Higgins J. B., Baltimore, USA, 1999, 1495.
- [47] R. Szostak, “*Handbook of molecular sieves*”, van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [48] D. P. Serrano, van R. Grieken, P. Sanchez, R. Sanz, L. Rodriguez, *Microporous and mesoporous materials*, 2001, 46, 35.
- [49] G.J. Kim, W. S. Ahn, *Zeolites*, 1991, 11, 745.
- [50] R.J. Argauer, G. R. Landoltg, U. S. Patent 1972, 3, 702,886.
- [51] P. Caulett, J. Hamz, J.L. Guth, J. F. Joly, J. Lynch, F. Raatz, *Zeolites*, 1992, 12, 240.
- [52] D. M. Ginter, A. T. Bell et C. J. Radke, The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica, *Zeolites* 1992, 12, 742-749.
- [53] H. Lechert, New routes in zeolite synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis* 1984, 18, 107-123.
- [54] P. Caulett, J. Hamz, J.L. Guth, J. F. Joly, J. Lynch, F. Raatz, *Zeolites*, 1992, 12, 240.
- [55] C. Bhatia, “*Zeolite Catalysis: Principles and Applications*”, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1990.
- [56] C.D. Chang, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1983, 25, 1.
- [57] B. Notari, *Microporous crystalline titanium silicates*, *Advances in Catalysis* 1996, 41, 253-334.
- [58] A. A. G. Tomlinson, “*Modern zeolites structure and function in detergents and petrochemicals*”, *Materials Science Foundations* 1998, 3, 1-82.

[59] R.M. Milton., molecular sieves adsorbents 1959.

[60] Y.M. Lee, G.H. Jeong, Y. Kim, K. Seff, Characterization of Li⁺-ion Exchanged Zeolite Y using Organic Solvents. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006,88, 105–111.



CHAPITRE II

La Pollution

2. La pollution

1.1 Définition de la pollution

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement.

Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale [1]. Par conséquent il est peut être utile de discuter, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment.

1.2 La pollution de l'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants la consommant. Quand les êtres humains consomment de l'eau polluée, il y a en général des conséquences sérieuses pour leur santé. La pollution de l'eau peut aussi rendre l'eau inutilisable pour l'usage désiré.

1.2.1 Les sources de la pollution

La pollution des eaux est provoquée par le rejet d'eau salie par nos activités domestiques (lavages et nettoyages divers, évacuation des urines et fèces, etc.) mais également par les diverses activités industrielles et agricoles, nécessaires pour fournir les aliments et biens dont nous avons besoin.

1.2.1a Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les $\frac{3}{4}$ des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que le nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères) [2].

Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [2].

1.2.1.b Source industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels.

Les eaux résiduelles proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple: la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. [3].

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l [4].

1.2.1.c Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [4]. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altère aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés.

1.2.1.d Source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule H_2CO_3 . On comprend ainsi qu'une concentration de CO_2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [4].

1.2.1.e Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [5].

1.2.2 Les types de polluants

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville.

Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, les sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [6].

1.2.2.a Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{-2}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris [6].

Le seuil de toxicité de polluants organiques est présenté sur le **(tableau II.1)** suivant:

Tableau II.1: Seuil de toxicité de polluants organiques [6].

Polluants	Procédé aérobie	Nitrification	Procédé anaérobie
	(valeur limite en mg/l)		
Hydrocarbures	50	50	50
Phénol	50(1000) **	10	(*)
Dinitrophénol	5	(*)	5
Pentachlorophénol	5	(*)	5
Chloroforme	20	20	10
Chlorure de méthylène	50	(*)	(*)
Chlorure	15000	(*)	(*)
Nitrites	40	(*)	(*)
Sulfites	20	(*)	(*)
Ammoniac	1600	(*)	(*)

(*) : Résultats insuffisants

(**) : Après acclimatation des bactéries.

1.2.2.b Polluants inorganiques :

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De nombreuses activités industrielles telles que l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [7].

Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes. A titre d'exemple le **tableau II.2** présente le seuil de toxicité des polluants minéraux en France [6].

Tableau II.2: Seuil de toxicité des polluants minéraux en France [5].

Polluants	Procédé aérobie	Nitrification	Procédé anaérobie
	(Valeur limite en mg/l)		
Cuivre	2	1	1
Zinc	3.	0,5	5
Plomb	1	0,5	5
Chrome	4.	2	5
Nickel	1	0,5	2
Cadmium	0,2	0,5	(*)
Sulfures	(*)20(50) **	(*)	100
Cyanures	1(50) **	(*)	(*)

(*) : Résultats insuffisants

(**) : Après acclimatation des bactéries.

1.3 Paramètres de pollution des eaux

1.3.1 Les matières en suspension (MES)

Elles désignent toutes les matières organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau pour donner une eau trouble. Les MES diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. En conséquence les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent [6].

1.3.2 Les sels minéraux

Les sels minéraux représentent des polluants majeurs de par les masses mises en jeu ainsi que par leurs effets biologiques. Ils affectent la potabilité des eaux superficielles, même pour usages industriels si leur concentration est assez importante [6].

1.3.3 Les éléments nutritifs

L'agriculture n'est pas seulement responsable des rejets dans l'environnement d'azote, de phosphates et d'autres éléments nutritifs bien que dans les pays développés, elle joue un rôle majeur à cet égard et est d'environ les 2/3 des rejets d'azotes dans les masses superficielles d'eau douce et de mer et d'environ 1/3 de phosphore [7]. L'azote est déjà présent en abondance dans la nature comme résidu de la vie des végétaux (humus du sol), des animaux (lisiers) et des hommes (rejets d'eaux usées industrielles ou domestiques). Il peut aussi être apporté par des engrais minéraux de synthèse. Les nitrites sont rarement présents dans les eaux de surface (moins de 1mg/l), mais leur présence peut être suspecte car elle est souvent liée à une détérioration microbiologique de l'eau. En revanche, les nitrates (stade final de l'oxydation de l'azote) sont beaucoup plus abondants. Ils sont très solubles et peuvent s'infiltrer dans le sol et dans les eaux souterraines ou se déverser dans les cours d'eau par ruissellement. Les limites imposées en 2001 sont de 50 mg/L et de 0.1 à 0.5 mg/L pour les nitrates et nitrites, respectivement [8].

1.3.4 Les micro-organismes

L'origine de la pollution microbiologique peut être au niveau de la ressource (eau brute, ouvrage de captage), mais elle peut être aussi dans le réseau ou dans les ouvrages de stockage. Aussi comme mentionné auparavant, au cours de son transport, l'eau peut subir des dégradations et notamment des contaminations microbiologiques. Ce sont, par exemple, les intrusions de pollutions extérieures par des retours d'eau ou des fuites, des phénomènes de corrosion ou de perméabilisation liés à la nature des matériaux [8].

1.3.5 Les matières colorantes

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières en suspensions organiques. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées [9]. En outre, les produits de dégradation de certains colorants sont toxiques. L'adsorption est largement utilisée pour éliminer ces polluants des eaux usées.

1.3.5.a L'origine de matières colorantes

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel: plantes, animaux et minéraux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en générale. Les matières colorantes modifient la transparence et l'éclaircissement du milieu; l'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies [6].

1.3.5.b La toxicité des colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Les effets cancérogènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines. Selon EPA, (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable [10].

1.3.5.c L'utilisation des colorants

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application suivants: [10]

- Textiles 60% .
- Papiers 10% .
- Matières plastiques et élastomères 10% .
- Cuire et fourrures 3% .

1.3.6 Les colorants industriels et leurs caractéristiques

1.3.6.a Constitution chimique des colorants

- Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe N=N. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, il est distingué les mono-azoïques, les bis azoïques et les poly azoïques.

La molécule de l'azobenzène est la plus petite dans la famille des colorants azoïques. Le méthyle orange est aussi un colorant commercial largement utilisé dans l'industrie du textile. Le test d'adsorption pour ce colorant a été réalisé [11]. C'est un indicateur coloré utilisé surtout pour l'impression de la coloration des textiles.

- Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le groupe de matières colorantes le plus important. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques de prix similaires.

- Colorants au soufre

Les colorants au soufre sont des composés macromoléculaires de structure incertaine. Le plus important est le noir 1 qui est obtenu par chauffage du 2,4-dinitrophénol avec une solution aqueuse de polysulfure de sodium. *Le bleu de méthylène* peut être considéré comme un exemple de cette famille de colorant parce qu'il contient un atome de soufre [10].

1.3.7 Les phénols

Le phénol est un polluant organique de l'eau, sa structure est simple, mais il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool (OH). A température ordinaire, Il se présente comme un solide blanc cristallisé. Le phénol est un composé utilisé dans l'industrie chimique (médecine et pharmaceutique). Il est très irritant pour les yeux et la peau et très toxique, d'où les précautions à prendre en le manipulant. Une dose de 1mg/L est suffisante pour anéantir la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potable doit être inférieure à 0.1µg/l [11].

1.3.8 Les métaux lourds

1.3.8.a Définition

On appelle métal lourd, l'élément naturel (métal ou métalloïde dans certains cas) caractérisé par une masse volumique assez élevée, supérieure à 5 g/cm³. Actuellement dans la nature, 41 métaux et 5 métalloïdes sont identifiés [4]. Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à

causer des problèmes même présents sous formes de traces de l'ordre du microgramme par litre [12].

1.3.8.b la toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés: émissions atmosphériques rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc.

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité.

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. Par exemple celle du mercure est connue depuis l'antiquité. Dans la majorité des cas les effets toxiques de ces métaux lourds se manifestent au niveau du système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérogènes [13].

1.3.8.c Sources d'émission

- Les sources agricoles

Les métaux traces sont présents dans deux types d'intrants agricoles: les engrais minéraux et, de façon plus localisée, dans certains amendements organiques. Ainsi les engrais phosphates sont obtenus à partir de minerais riches en potassium qui contiennent aussi du cadmium en concentrations variables selon les sources [12].

- Les sources industrielles

De très nombreuses industries utilisent des métaux. Les poussières et fumées ainsi que les rejets de sites industriels, assez contrôlés actuellement, ont pu conduire par le passé, sur de longues périodes, à des contaminations notables [4].

1.4 Les procédés conventionnels de traitement des eaux chargés en métaux lourds ou colorants

1.4.1 Procédés chimiques

1.4.1.a Précipitation des hydroxydes métalliques

Cette méthode de traitement est généralement appliquée aux effluents fortement chargés en polluants métalliques. Ceux-ci sont généralement précipités sous forme d'hydroxydes, par élévation du pH mais, selon les procédés utilisés, la précipitation a lieu sous forme d'hydroxydes $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de carbonates (NaHCO_3) ou plus rarement, sous forme de sulfures.

Par ailleurs, la précipitation ne suffit pas toujours à elle seule pour réduire la concentration de ces polluants jusqu'aux seuils de rejets admissibles par les normes de qualité de l'eau [14]. De plus, le rendement de la précipitation est étroitement lié à la composition de l'effluent. En effet, l'efficacité de la précipitation, selon *Chen et Lin* [15], diminue fortement en présence de certains composés, tel que l'EDTA, les phosphates ou les cyanures.

1.4.1.b Les procédés d'oxydation classique

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile.

Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier la forme chimique des polluants métalliques soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles et moins toxiques. Enfin, les procédés d'oxydation par l'ozone ou par le peroxyde d'hydrogène sont utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [16].

1.4.1.c Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques [17]. Leur développement est en plein essor depuis environ trois décennies. Elles consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène. Ces POA regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photocatalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles (OH·) dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone et du processus Photo-Fenton, qui ont largement démontré leurs efficacités dans l'oxydation des composés organiques, la photocatalyse hétérogène a aussi émergé depuis quelques années [18].

1.4.2 Procédés physico-chimiques

1.4.2a La coagulation-floculation

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires. Il implique le plus souvent la dispersion

instantanée d'un sel métallique trivalent Al(III) ou Fe(III) qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floccs.

En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de *Van Der Waals* se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation.

De manière générale et en premier lieu, un agent coagulant est ajouté et l'eau usée est soumise à certaines conditions de brassage. Ensuite un floculant est ajouté pour permettre aux agrégats déjà formés par le coagulant, de s'élargir.

L'intensité du brassage est habituellement faible lors du processus de floculation afin que les particules entrent en contact plus facilement. En augmentant la taille des particules, le procédé de floculation accroît le taux de captage des floccs lors du traitement de filtration [19].

Cependant, cette technique seule ne suffit pas toujours pour réduire la concentration des polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse des ions métalliques ou des colorants [14]. De plus, parallèlement à une production de boue importante, le coût des adjuvants est relativement élevé. Par conséquent, pour évaluer le coût d'exploitation d'une installation de traitement d'eaux par coagulation-floculation-précipitation, il conviendrait également de prendre en compte le coût de traitement des boues et si nécessaire celui d'un post-traitement à la précipitation.

1.4.2.b Les techniques membranaires

La perm-sélectivité des membranes a été découverte dès le XVIII^{ème} siècle (*Abbé Jean-Antoine Nollet*, 1735). Cependant le développement industriel des techniques à membranes ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts. On désigne par dialyse, l'opération consistant à faire traverser des membranes par un liquide, par diffusion afin d'en séparer les constituants. L'opération de solvo-transfert consiste, en revanche à faire traverser des membranes semi-perméables par un liquide, par convection forcée, afin d'épurer le solvant.

Ce sont les techniques de dialyse qui ont permis d'effectuer les premières séparations de composés dissous. Il était alors plus judicieux de laisser passer à travers la membrane une faible quantité de solutés plutôt que la grosse masse du solvant. Cette approche a donné lieu au développement de :

- l'hémodialyse qui désigne l'élimination des substances toxiques du sang à l'aide d'une membrane ;
- l'électrodialyse qui consiste en une séparation à l'aide d'une succession de membranes alternativement échangeuse d'anions et de cations, souvent utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres.

Après l'apparition et le développement des membranes asymétriques, les techniques de solvo-transfert (osmose inverse, microfiltration / ultrafiltration, nanofiltration) ont pu se développer de manière plus rapide que les techniques de dialyse.

Une membrane asymétrique est une succession de couches de matériaux (de même nature ou différents) associés, possédant une structure asymétrique: une couche fine (d'épaisseur environ 50 μm) supportée par une couche plus épaisse (>100 μm).

La principale caractéristique des techniques de séparation membranaires est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués par :

- le fluide à traiter (contenant les polluants);
- le fluide traité (une solution dépolluée et dessalée);
- la membrane (est un filtre dépolluant).

Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre spontanément vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution implique obligatoirement un transfert de matière et d'énergie au niveau de la surface de contact entre les deux phases, c'est à dire au niveau de l'interface, sous l'effet des contraintes imposées au système [20].

1.4.2.c L'échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé par lequel des ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs. Généralement, les résines sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse.

Par conséquent, les concentrations des ions métalliques à l'entrée sont relativement faibles (< 500 mg/L), les concentrations résiduelles atteintes sont de l'ordre de 0.05 à 0.1 mg/L. En pratique, l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la décarbonatation d'un effluent ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates.

Le procédé d'échange d'ions s'applique aussi bien aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques [21, 22]. Il a été montré que la performance des résines commerciales est parfois équivalente, voire inférieure à celle de certains adsorbants lignocellulosiques chimiquement

modifiés, comme par exemple les écorces de riz modifiées par l'acide chlorhydrique [23] ou par l'acide tartrique [24].

L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. En cas d'épuration d'effluent chargés en métaux nobles ou précieux, il est peut-être intéressant d'un point de vue financier de régénérer l'échangeur d'ions, tandis que la récupération des métaux lourds est liée directement à la protection de l'environnement. Par ailleurs, le traitement des effluents par échange d'ions et adsorption présente des caractéristiques communes [25]. Ainsi, ces techniques sont parfois regroupées et désignées sous le vocable de « procédé de sorption ».

1.4.2.d L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement des eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages. Elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine de faibles concentrations. Ses principaux inconvénients résident dans la compétition pour l'adsorption entre molécules de tailles différents et le prix relativement élevé des matériaux. Les biosorbants sont pressentis pour jouer le rôle de substitut ou complément aux charbons actifs commerciaux [26].

Une présentation détaillée de l'un des procédés conventionnels de traitement des eaux chargées en colorants ou métaux lourds est réalisée dans les sections du chapitre III : « le procédé de traitement membranaire » ou « filtration membranaire ».

L'un des enjeux majeurs des procédés membranaires consiste à utiliser et/ou développer des membranes conférantes de nouvelles propriétés aux procédés (voire des combinaisons de propriétés). En particulier, l'utilisation des matériaux zéolithiques comme couche filtrante ou comme charge microporeuse a montré qu'après un traitement de dépollution, ces matériaux pouvaient acquérir des propriétés de sélectivités très particulières aux membranes nommées "membranes zéolithiques" [20].

Références bibliographiques :

- [1] B.Khalifaoui, A.H. Meniai, R.Borja ,Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds, J. Chem. Tech. Biotechnol. 64, p.153-156 .1995.
- [2] G. Groscaude « L'eau ». Volume 1, éditions Quae, 1999.
- [3] F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschutter « Les eaux résiduaires industrielles », 2^{ème} édition MASSON .1977.
- [4] O. Atteia ,« Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier, 2005.
- [5] G. P. Martineau, « Maladies d'élevage des porcs » France agricole éditions, 1997.
- [6] E. Koller, « Traitement de pollutions industrielles », 2004.
- [7] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, « indicateurs environnementaux pour l'agriculture » volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, 2001.
- [8] J.Graindorge, E.Landot, « La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités » Territorial Editions, 2007.
- [9] Md. Tamez Uddin, Md. Akhtarul Islam, Shaheen Mahmud, Md. Rukanuzzaman, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, Journal of Hazardous Materials 164, p. 53–60 ,2009.
- [10] R. Perrin, J-P. Scharff, « Chimie industrielle», 2^{ème} édition, Edition DUNOD .1996.
- [11] S. Elbariji, M.Elamine, H. Eljazouli, H. Kabli, A.Lacherai, A. Albourine, «Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels» C.R.chimie 9, pages 1314-1321, 2006.
- [12] F.Valiron, « alimentation en eau, assainissement », Série « gestion des eaux », cours de l'école nationale des ponts et chaussées, 1989.
- [13] D. Chapman « Water quality assessments » E. FNSPON, (UNESCO/WHO/UNEP) 2^{ème} edition, 1996.
- [14] S. H. Abdelhalim, A. M. A. Shehata, M. F. El-Shahat, Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of naturals materials, Water Research, vol. 37, pp. 1678-1683 ,2003.
- [15] J. P. Chen, M. Lin, Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and modelling studies, Water Research, vol. 35, pp. 2385-2394 .2001.
- [16] G. Crini, P. M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Revue, pp. 15-62 .2007.
- [17] A. Özcan, Y. Şahin, A.S. Koparal, M.A. Oturan, Degradation of picloram by the electro-Fenton process. J. Hazard. Mater. 153 (1-2), p.718-727, 2008.

- [18] J. C. Imon, B. Dauby, S. Nonet, Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) , Revue Scientifique des ISILF n°22, 2008.
- [19] C. Lafleur, J. Fortier, L. Kharoune, M. Kharoune, Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles, Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc),2008.
- [20] J-M.Berland et C.Juery, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Documentation Technique (FNDAE), N°14, 2002.
- [21] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresource Technology, vol. 77, pp. 247-255 .2001.
- [22] T. G. Chua, A. Jumariah, I. Azni, S. Katayon, S. Y. Thomas Choong, Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview, Desalination, vol. 175, pp. 305-316 .2005.
- [23] U. Kumar, M. Bandyopadhyay, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, Bioresour. Technol., 97, p.104–109 .2006.
- [24] K.K. Wong, C.K. Lee, K.S. Low, M.J. Haron, Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, Chemosphere, 50, p.23–28 .2003.
- [25] V. Gupta , K. Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, Journal of Environmental Management, vol. 90, n° 8 pp. 2313-2342 .2009.
- [26] A.Elabeled, thèse de doctorat université Robot, Maroc, 2007.



CHAPITRE III :

Les Membranes

Zéolithiques

1. Les membranes

1.3 Généralités : (films et membranes)

La structure microporeuse uniforme, la stabilité thermique élevée, la résistance mécanique et l'inertie envers la plupart des environnements chimiques sont les principales particularités des films et membranes zéolithiques. Pour distinguer entre film et membrane zéolithique, *Thomas Bein* [1] a proposé de définir le film comme étant le résultat de l'intercroissance d'une phase zéolithique dense et continue sur un support. Les membranes sont, par ailleurs, des films formés sur des supports poreux généralement assurant la séparation entre deux milieux et donc performants pour des séparations chimiques. Grâce aux propriétés précédemment citées, les films et membranes zéolithiques sont demandés pour de nombreuses applications. Les films zéolithiques sont très utilisés en catalyse [2], dans des applications exigeant des matériaux à faibles constantes diélectriques [3] (e.g. l'informatique, l'électronique...) Alors que les principales applications des membranes sont la séparation [4], la pervaporation [5] et l'osmose inverse [6].

Les procédés de séparation sont largement utilisés dans l'industrie pour résoudre les problèmes des transformations chimiques qui sont souvent incomplètes. La technique membranaire est l'une des méthodes de séparation la plus attractive en raison de son faible coût et d'une sélectivité élevée. Les membranes zéolithiques ont gagné une attention considérable au cours de la dernière décennie. Des informations détaillées peuvent être trouvées dans la littérature actuelle et dans plusieurs études critiques portant sur le sujet des membranes zéolithiques.

Depuis les années 1990, des efforts conséquents ont été déployés pour développer la synthèse et les applications des membranes zéolithiques. L'un des problèmes majeurs dans la préparation de membranes zéolithiques est l'élimination complète des trous ou des fissures, en particulier dans des conditions de cycles thermiques sévères [7].

1.4 La synthèse des membranes zéolithiques

Les membranes zéolithiques peuvent être synthétisées selon trois méthodes principales : hydrothermale in-situ, hydrothermale ex-situ et imprégnation en voie sèche.

1.2.1 Synthèse hydrothermale in-situ ou directe

Les membranes zéolithes sont habituellement préparées par synthèse hydrothermale «in-situ» sur des supports membranaires poreux. Ce procédé assure l'élaboration d'un polymère inorganique par des réactions chimiques simples telles que l'hydrolyse et la condensation. Ces réactions s'effectuent à partir d'alcoolate de formule $M(OR)_n$ où M est un métal tel que le silicium. Afin d'éviter la précipitation des oxydes métalliques, il est nécessaire de contrôler l'hydrolyse.

Le gel obtenu contient généralement de l'eau, des composés siliciques et aluminiques, de l'hydroxyde de sodium, et parfois un agent organique structurant tel que l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH) [8 - 11] ou le bromure de tétraéthylammonium [12].

Les supports membranaires sont immergés dans le gel précurseur de zéolithe, et l'ensemble est mis sous pression autogène dans un autoclave de synthèse. L'autoclave est ensuite placé dans une étuve à une température comprise entre 80 et 230°C pendant plusieurs heures voire quelques jours selon la nature de la zéolithe à synthétiser [13].

La plupart des études menées sur les films zéolithiques synthétisés par voie hydrothermale in-situ traitent de l'influence des conditions de synthèse sur les caractéristiques finales du film. La composition chimique de la solution précurseur (alcalinité, dilution), la température et la durée du traitement hydrothermal, ainsi que la position du substrat au sein de l'autoclave sont autant de paramètres qui peuvent influencer la continuité, l'homogénéité et l'orientation des cristaux du film [14 - 16].

Différents mécanismes de synthèse ont permis d'expliquer la formation in-situ des films zéolithiques. Dans un premier temps, les particules d'aluminosilicate amorphe ou germes zéolithiques formés en phase liquide se fixent à la surface du support. Ensuite la croissance cristalline se produit et diminue les espaces inter-grains en formant ainsi le film zéolithique.

L'adhésion des cristaux à la surface du support a lieu :

- Soit par voie chimique : condensation des silanols de la zéolithe avec le support,
- Soit par voie physique : présence de défauts microscopique à la surface du support,
- Soit par une combinaison des deux mécanismes.

La méthode de synthèse in-situ présente un certain nombre d'avantages :

- la simplicité et la rapidité de mise en œuvre,
- la suppression facile des défauts par croissance d'une couche plus épaisse de zéolithe, car chaque nouvelle couche de cristaux couvre d'éventuels défauts qui sont apparus sur la couche précédente [17].

Certains inconvénients de cette méthode peuvent aussi être soulignés :

- la difficulté à contrôler certaines caractéristiques du film telles que l'épaisseur et l'orientation des cristaux,
- la nucléation homogène ne peut pas être évitée dans le gel de synthèse,
- un excès de réactifs est utilisé lors de la synthèse,
- la sensibilité des supports face aux conditions de synthèse, car ces dernières diffèrent d'un système à l'autre.

1.2.2 Synthèse hydrothermale ex-situ ou indirecte

Elle est aussi dite "*méthode par ensemencement et croissance secondaire*". Cette méthode est principalement caractérisée par le découplage des étapes de nucléation et de croissance des cristaux, ce qui permet de contrôler plus facilement les propriétés des matériaux ainsi formés. Dans un premier temps, le support est recouvert de germes nanométriques, puis le support ensemencé est immergé dans une solution ou un gel de synthèse avant d'être soumis à un traitement hydrothermal. Bien qu'une étape supplémentaire d'ensemencement des supports soit nécessaire, la méthode est globalement intéressante car l'étape de croissance est relativement peu sensible aux conditions de synthèse par rapport à la méthode directe [16,17].

Les films zéolithiques obtenus par cette voie indirecte sont en général homogènes, continus, présentent peu de défauts et ont une faible rugosité de surface. Cette méthode est aussi intéressante pour la synthèse des membranes zéolithes avec croissance orientée de cristaux.

Afin d'expliquer la croissance orientée des cristaux, les auteurs *Gouzinis et al* [18] ont réalisé la synthèse d'une zéolithe de type MFI par la méthode d'ensemencement et croissance secondaire et ont démontré l'absence de l'étape de nucléation supplémentaire lors de la croissance secondaire. Ils ont remarqué en effet que la croissance des germes débute dès lors que les supports ensemencés sont en contact avec la solution de synthèse ; la croissance des germes progresse ensuite dans la direction surface-solution. Par ailleurs, il a été remarqué qu'il est possible de synthétiser des films zéolithiques à partir d'une solution de synthèse secondaire sans agent structurant organique [19], ce qui affranchit le procédé d'une étape de calcination pouvant être à l'origine de l'apparition des microfissures dans le film synthétisé.

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet un meilleur contrôle de la croissance des cristaux par les germes et une maîtrise de leur taille et de leur dépôt, conduisant à l'obtention de films zéolithiques aux caractéristiques recherchées.

Pour ces deux premières voies de synthèse hydrothermale (in-situ et ex-situ), il existe plusieurs méthodes pour assurer le revêtement du gel sur le support membranaire [17] :

- **le *dip-coating*** : qui correspond littéralement en français à « trempage-revêtement », ce qui consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans le bain d'alcoxyde,
- **le *slip-casting*** : correspond à la coulée du gel dans un moule,
- le frottage,
- le revêtement par spray,

- l'ablation laser ou dépôt laser pulsé [20] : un faisceau laser pulsé (UV) est dirigé sur une cible constituée du matériau à déposer. Au contact de ce faisceau, de la matière est extraite pour venir se déposer sur le support membranaire placé en face de l'impact du laser,

- *le spin-coating* pour lequel le dépôt est fait par enduction centrifuge,
- le dépôt sous vide.

1.2.3 Synthèse par imprégnation à sec

Introduite en 1990 par *Xu et al* [21], la méthode de synthèse des zéolithes par imprégnation à sec ou Dry Gel Conversion (DGC) est basée sur le principe de la conversion d'un gel sec en cristaux de zéolithe. Le gel sec contient les sources des éléments nécessaires à la synthèse de la zéolithe (notamment silicium et aluminium) avec ou non les agents structurants. L'eau de synthèse est apportée en phase vapeur sur le gel sec. La cristallisation, comme dans le cas des synthèses hydrothermales conventionnelles, s'effectue dans un autoclave afin de garantir les conditions de pression et de température.

Le gel sec est disposé sur un support en téflon perforé et l'eau est introduite au fond de la chemise de l'autoclave. Selon que les agents structurants sont introduits par la phase gazeuse ou non, on distingue deux types de méthodes :

- la méthode SAC (Steam – Assisted Crystallization) dans laquelle la phase vapeur ne contient que de l'eau, les agents structurants étant incorporés dans le gel sec.
- la méthode VPT (Vapor-Phase Transport) : dans laquelle des agents structurants volatils en solution dans l'eau constituent la phase vapeur.

Les avantages de la méthode d'imprégnation à sec sont :

- * La cristallisation rapide car les agents structurants sont stables au sein du gel sec ;
- * La minimisation des déchets liés à la synthèse, car les réactifs ne sont que légèrement en excès ;
- * Les températures de synthèse peuvent être élevées ce qui permet de réduire le temps de synthèse, d'obtenir des cristaux de tailles uniformes et d'améliorer la cristallisation du matériau synthétisé.

La méthode DGC est peu étendue car elle présente une difficulté dans la préparation de la couche du gel sec réactif. Bien que l'épaisseur finale du film soit facilement contrôlable, cette méthode nécessite l'application d'une couche épaisse du gel sec rendant ainsi inévitable l'apparition des fissures. Il est par ailleurs possible de diluer le gel sec pour faciliter son application mais ceci peut engendrer un autre problème, l'infiltration de la solution au sein de la macroporosité du support [22].

La nature et l'état du support sont des paramètres qui peuvent influencer la synthèse des membranes zéolithes. La compatibilité entre le film zéolithique et le support se situe à deux niveaux, selon que leur réactivité soit importante ou non avec le milieu de synthèse :

- les supports très réactifs pouvant être endommagés par la zéolithe (utilisation d'une couche protectrice de passivation) [23,24],
- les supports plutôt peu réactifs nécessitant l'application d'agents de couplage [25 - 27].

En général, les supports sont souvent traités chimiquement, thermiquement et/ou mécaniquement de façon à optimiser la rugosité de la surface à zéolithiser et ainsi créer des défauts microscopiques qui sont autant de sites de nucléation, avant la phase de croissance cristalline.

Dans notre étude, les membranes composites polymère / zéolithes de type faujasite Y et / ou ZSM-5 (MFI) ont été synthétisées par voie de solvatation. Le polymère et la zéolithe sont dissous séparément dans un solvant approprié sous agitation mécanique constante et à température ambiante.

Les deux solutions sont alors mélangées sous agitation et le mélange est ensuite étalé sur une surface en verre (20x20cm). Après évaporation du solvant, il se forme un film qu'on peut détacher facilement de la surface du verre.

Quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, les membranes obtenues subissent souvent une étape finale de traitement qui achève leur mise en forme et permet d'acquérir des propriétés de surface particulières.

Les différentes stratégies de synthèse utilisées pour la préparation de membranes zéolithiques sont résumées dans le schéma suivant (**schéma III.1**) :

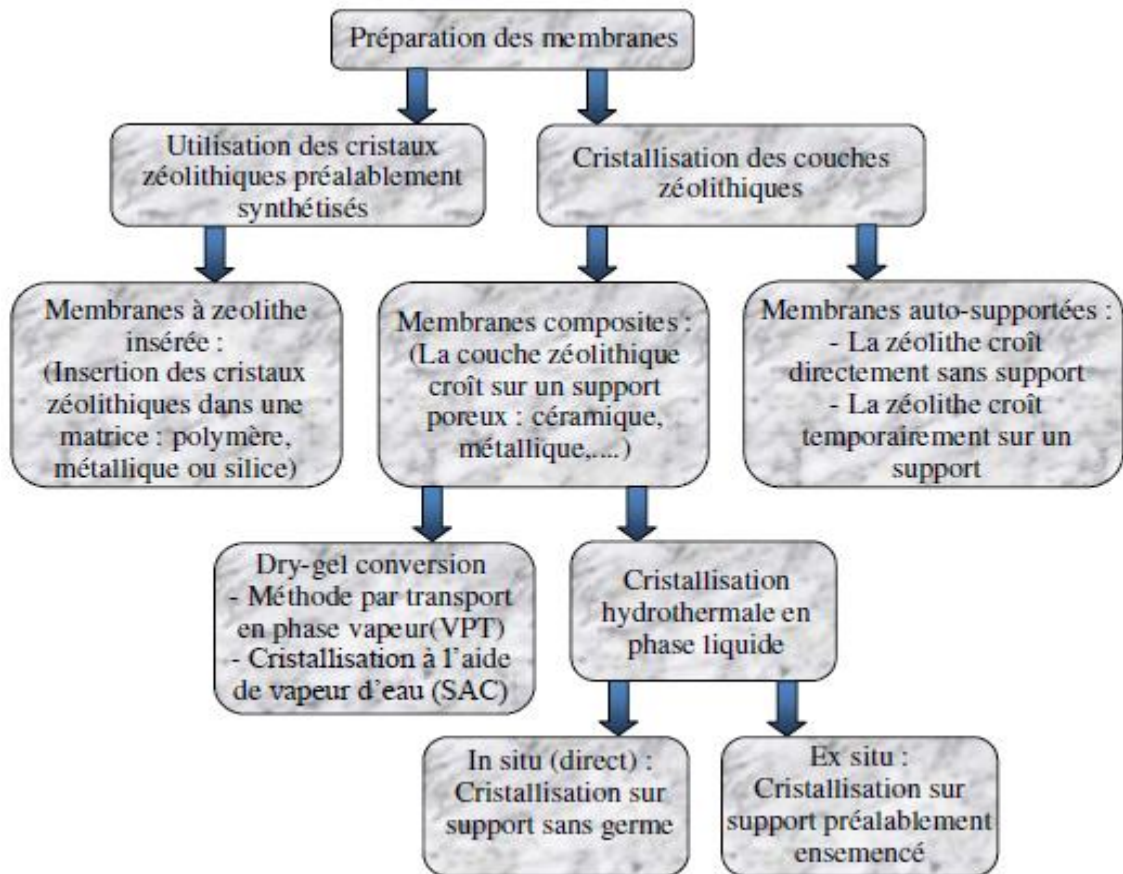


Schéma III.1 : Stratégies de synthèses des membranes zeolithiques [28].

1.3 Structure des membranes

On distingue principalement trois types de structures de membranes : symétriques, asymétriques et composites [29],[30].

1.3.1 Les membranes symétriques ou isotropes

Les membranes symétriques sont composées d'un seul matériau ayant une composition sensiblement uniforme dans toute leur épaisseur. Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses (micro-, méso- et macro-) [31]. De telles membranes forment la couche active sur toute leur épaisseur. Comme par exemple, les membranes de microfiltration fabriquées par irradiation de particules chargées [32] ou par étirement.

Les figures III.1 (a) et (b) illustrent respectivement des coupes d'une membrane poreuse symétrique et d'une membrane dense [33].

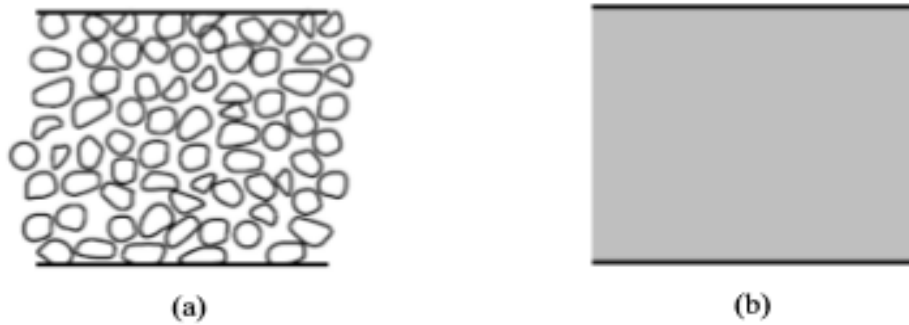


Figure III.1 : (a) Membrane symétrique poreuse (b) Membrane symétrique dense [33].

1.3.2 Les membranes asymétriques

Bien qu'elles puissent être préparées à partir du même matériau, les membranes asymétriques ou anisotropes ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane. Elles présentent deux parties distinctes :

- la peau ou couche active, de très faible épaisseur et porosité, assure la sélectivité de la membrane,
- la sous-couche poreuse ou support, garantit une résistance mécanique ; elle représente en général la plus grande partie de l'épaisseur de la membrane et sa porosité interne est très élevée entre 60 et 80 % (**Figure III.2**) [33].

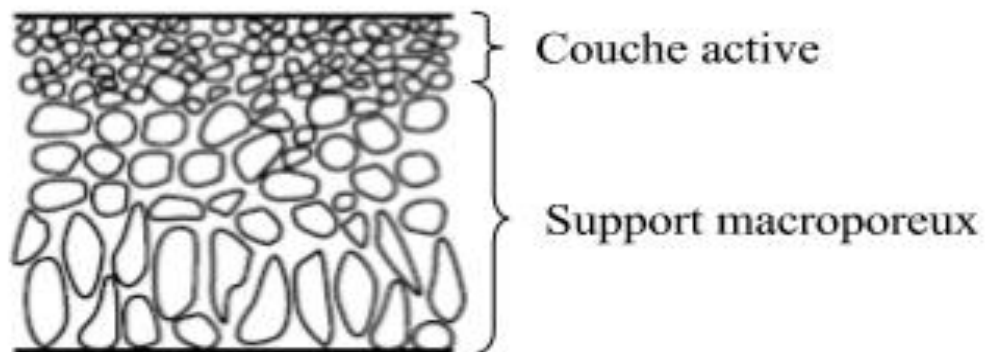


Figure III.2 : Membrane asymétrique [33].

1.3.3 Les membranes composites

Elles sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux différents et présentant différentes porosités. Leur développement vise une optimisation de la perméabilité de la membrane pour une faible épaisseur (**figure III.3**) [31]. Elles sont aussi appelées membranes "*Thin Film Composite*" (TFC).

Il existe aussi des assemblages entre matériaux organiques et minéraux. Les membranes composites comportent deux types de couches : les couches actives (ou couche filtrante) et le support assurant de bonnes propriétés mécaniques.

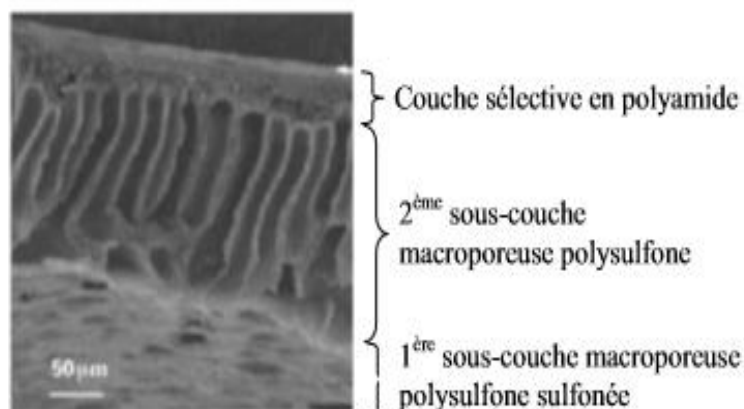


Figure III.3 : Image MEB de la coupe transversale d'une membrane composite polyamide / polysulfone [33] .

1.4 Nature chimique des matériaux membranaires

Les matériaux membranaires doivent avoir des propriétés chimiques, thermiques et mécaniques compatibles avec le procédé mis en œuvre et les fluides utilisés. Aussi, la mise en forme des matériaux membranaires doit être simple et permettre une fabrication facile des membranes fines, résistantes, perméables et sélectives. Il existe deux grandes familles de membranes : les membranes organiques et les membranes minérales.

1.4.1 Les membranes organiques

Les matériaux utilisés sont en général des polymères naturels ou synthétiques. Il s'agit en particulier d'acétates de cellulose, de polyamides, de polysulfones, de polycarbonates et de polymères fluorés. Les membranes organiques représentent plus de 80% du marché des membranes dans le monde. Ces membranes présentent de nombreux avantages :

- une mise en œuvre aisée,
- une disponibilité dans toutes les tailles de pores,
- un faible coût de production.

Cependant, elles présentent certaines limitations d'utilisation en milieu industriel : tenue mécanique faible, mauvaises résistances chimique et thermique (à l'exception des polymères fluorés dont la résistance chimique est considérable).

Pour aller plus loin, les acétates de cellulose sont les premiers polymères à avoir été utilisés pour réaliser des membranes pour des applications en osmose inverse et en ultrafiltration.

Elles présentent une bonne résistance au colmatage en raison de leur caractère hydrophile. Cependant, elles sont chimiquement et thermiquement sensibles (pH de fonctionnement compris entre 4 et 6, pour des températures n'excédant pas 35 °C).

Les membranes en polyamide sont plus résistantes chimiquement et mécaniquement que les membranes en acétate de cellulose car elles peuvent être utilisées pour des pH compris entre 4 et 11, et des températures pouvant atteindre 80 °C. En revanche, ces membranes sont généralement hydrophobes et présentent davantage de problèmes de colmatage. Généralement, elles sont utilisées en nanofiltration et en osmose inverse.

Enfin, les membranes en polysulfone ont des propriétés mécaniques intéressantes et une stabilité chimique importante. Elles sont souvent utilisées en ultrafiltration, nanofiltration ou en osmose inverse et peuvent travailler à des températures proches de 90°C et dans une gamme de pH allant de 2 à 12 [34].

1.4.2 Les membranes minérales

Ce sont des membranes constituées de matériaux minéraux. Les plus répandues sont les membranes céramiques. On trouve également du carbone poreux, des métaux et du verre [35]. Les membranes minérales présentent en général de nombreux avantages, notamment, une grande résistance chimique (filtration de solvants organiques ou fluides agressifs tels que des acides, des bases et des oxydants), une résistance thermique assez importante (températures d'utilisation pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés) et une résistance mécanique suffisamment élevée (autorisant des pressions de l'ordre de 10 à 100 bar). Par ailleurs leur forte rigidité limite la variabilité des formes à donner à ces membranes. Ainsi, elles sont disponibles uniquement sous formes planes, tubulaires ou hexagonales de diamètres plus ou moins importants.

Généralement les membranes de 1^{ère} génération à base d'acétate de cellulose sont les premières à avoir fait leur apparition sur le marché. Ce sont des matériaux possédant de bonnes propriétés de perméabilité mais qui souffrent de conditions limites d'utilisation relativement contraignantes en raison de leur sensibilité à l'hydrolyse chimique et aux températures élevées. Les membranes dites de 2^{ème} génération sont constituées de polymères de synthèse (polysulfones, polyamides aromatiques, polycarbonates, polymères fluorés). Ces membranes possédant des résistances chimique et thermique supérieures aux membranes celluloses, ont permis d'augmenter significativement le nombre d'applications des procédés membranaires [28] .

1.5 Applications des films zéolithiques et des membranes

De nombreux travaux ont également permis de contrôler l'épaisseur et l'orientation des films zéolithiques, conférant ainsi de nouvelles propriétés au matériau membranaire.

De ce fait, une large gamme d'applications a pu être développée en exploitant simultanément les caractéristiques spécifiques des zéolithes et des supports.

L'utilisation des propriétés d'adsorption et de sélectivité des zéolithes ont permis à *Aguado et al* [36] d'élaborer des films capables de piéger les polluants présents dans l'air intérieur. Ainsi, un mélange de COVs composé de n-hexane, formaldéhyde et benzène sera préférentiellement adsorbé par des films de type **MFI** et **MOR**. Des travaux précédemment réalisés ont également montré l'élaboration de matériaux zéolithiques pour la décontamination moléculaire en orbite. Le phénomène de contamination moléculaire induit en effet une pollution des surfaces sensibles des satellites et une diminution des performances des instruments embarqués. Des films zéolithiques composés d'une ou deux couches de types structuraux différents **MFI**, ou **FAU** ont ainsi été élaborés sur des substrats en aluminium, notamment l'alliage 7075 qualifié pour les applications spatiales [37- 40].

Les membranes zéolithiques sont utilisées principalement en perméation de gaz et en pervaporation, pour la séparation de mélanges de composés organiques, de gaz et des mélanges eau/composés organiques. Elles sont également utilisées en osmose inverse pour le traitement de l'eau [6 , 41 - 43].

- Séparation des mélanges

Quatre groupes de séparations utilisant des membranes zéolithiques peuvent être distingués [44]:

- 1) La séparation de composés non adsorbant (par exemple, H_2/CH_4 , O_2/N_2 , H_2/N_2),
- 2) La séparation de mélanges de composés organiques (par exemple, n-butane/isobutène, n-hexane/2,2-dimethylbutane),
- 3) La séparation de gaz et de composés adsorbants (par exemple, CO_2/N_2 , méthanol/ H_2 , alcool/ O_2 , n-butane/ H_2),
- 4) La séparation de l'eau (molécule polaire) et de composés organiques (par exemple, alcools et tout autre composé organique soluble dans l'eau).

1.6 La filtration membranaire

Les procédés de séparation membranaire représentent une technologie en constante évolution du fait de la variabilité des domaines d'application ainsi que le développement de nouveaux matériaux filtrants.

L'amélioration de la compréhension des phénomènes de transport dans les membranes et la synthèse de nouveaux matériaux filtrants ont fait l'objet de nombreuses recherches durant les deux dernières décennies.

Ces procédés de filtration sont notamment utilisés dans des domaines tels que l'industrie chimique, l'agroalimentaire, le traitement des eaux et des effluents ou encore en biotechnologie.

1.6.1 Notion de filtration membranaire

La filtration membranaire est un procédé de séparation qui consiste à séparer ou à concentrer des constituants contenus dans une phase mobile. Elle est basée sur le passage plus ou moins aisé d'une espèce en solution à travers une membrane sous l'effet d'une force motrice [45]. Cette dernière est appliquée de part et d'autre des parois de la membrane et entraîne un déplacement du solvant et/ou des espèces en solution à travers la couche filtrante. La force motrice peut être engendrée par trois phénomènes, selon le procédé utilisé : un gradient de pression, un gradient de concentration ou un gradient de potentiel électrique [46]. **La figure III.4** illustre le principe de base de la filtration membranaire. Les constituants contenus dans un fluide, circulant à un débit Q_A , sont séparés de façon sélective (taille, poids, moléculaire, charge, ...) lorsque le fluide arrive au contact avec la membrane. Une partie de ce fluide traverse la membrane (perméat de débit Q_P) et celle qui reste est appelée rétentat.

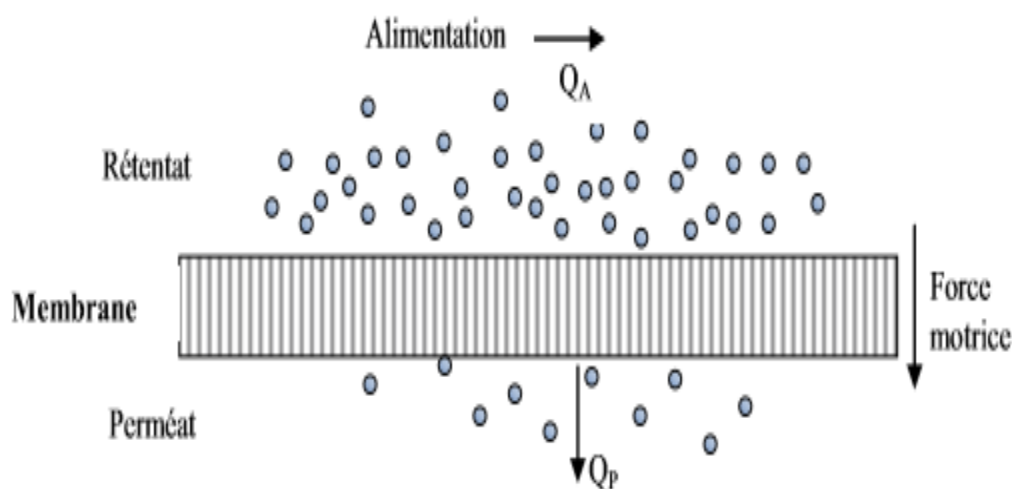


Figure III.4 : Schéma de principe de la filtration membranaire [47].

Les différents procédés de séparation membranaires sont présentés dans le **tableau III.1** et sont classés selon la nature de la phase et de la force motrice appliquée en amont et en aval de la membrane [46 - 47].

Tableau III.1: Procédés membranaires classés selon la nature de la force motrice[47].

Force motrice	Procédé	Nature de la phase
Gradient de pression (ΔP)	Osmose inverse	Liquide
	Nanofiltration	Liquide
	Ultrafiltration	Liquide
	Microfiltration	Liquide
	Pervaporation	Gaz
Gradient de concentration (ΔC)	Dialyse	Liquide
Gradient de potentiel électrique (ΔE)	Electrodialyse	Liquide

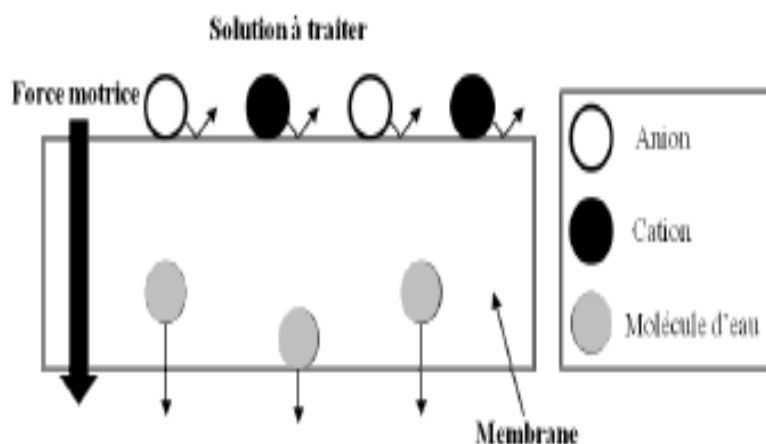
1.6.2 Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont des procédés de filtration membranaire qui utilisent un gradient de pression comme force motrice. Chaque procédé membranaire est caractérisé par une plage de pression transmembranaire précise et se distingue également par la taille des espèces pouvant être retenues par la membrane comme le présente le **tableau III.2**.

Tableau III.2 : Procédés membranaires classés selon la taille des pores [48].

Procédé de séparation	Osmose inverse (OI)	Nanofiltration (NF)	Ultrafiltration (UF)	Microfiltration (MF)
Taille des pores	Membrane dense	0,5 – 2 nm	2 – 100 nm	0,1 – 10 μm
Nature des plus petites espèces retenues	Ions monovalents	Ions et petites molécules	Macromolécules	Microorganismes, colloïdes, particules solides
Pression de service (bar)	30 – 100	5 – 30	1 – 5	0,5 – 2

Une membrane peut être définie comme une barrière sélective ou semi-perméable de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur séparant deux compartiments, et permettant le passage préférentiel d'une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert (**Figure III.5**).

**Figure III.5 : Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane sélective [49].**

Références bibliographiques :

- [1] T. Bein, Chemistry of Materials, 8, 1996, 1636–1653.
- [2] O. Öhrman, J. Hedlund, V. Msimang, K. Möller, Microp. Mesop. Mater., 78, 2005, 199.
- [3] S. Li, J. Sun, Z. Li, H. Peng, D. Gidley, E. Ryan, Y. Yan, J. Phys. Chem. B, 108, 2004, 11689.
- [4] J. Hedlund, M. Noack, P. Kölsch, D. Creaser, J. Caro, J. Sterte, J. Membr. Sci., 159, 1999, 263.
- [5] K. Sato, K. Sugimoto, T. Nakane, J. Memb. Sci., J. Memb. Sci., 310, 2008, 161.
- [6] L. Li, J. Dong, T. Nenoff, R. Lee, J. Membr. Sci., 243, 2004, 401-404.
- [7] A. Basile, F. Gallucci, Membranes for Membrane Reactors; livre 1^{ed}, 2011, p 243-264.
- [8] A. Tavolaro, A. Julbe, C. Guizard, A. Basile, L. Cot, et E. Drioli, Synthesis and characterization of a mordenite membrane on an α -Al₂O₃ tubular support , J. Mater. Chem., vol. 10, p. 1131-1137, 2000.
- [9] M. A. Salomón, M. Menéndez, et J. Santamaría, Synthesis of a mordenite/ZSM5/chabazite hydrophilic membrane on a tubular support. Application to the separation of a water–propanol mixture , Chem. Commun.p. 125-126, 1998.
- [10] E. Piera, M. A. Salomón, J. Coronas, M. Menéndez, et J. Santamaría, Synthesis, characterization and separation properties of a composite mordenite/ZSM-5/chabazite hydrophilic membrane , J. Membr. Sci., vol. 149, p. 99-114,1998.
- [11] M. P. Bernal, E. Piera, J. Coronas, M. Menéndez, et J. Santamaría, Mordenite and ZSM-5 hydrophilic tubular membranes for the separation of gas phase mixtures , Catal. Today, vol. 56, p. 221-227, 2000.
- [12] Y. Zhang, Z. Xu, et Q. Chen, Synthesis of small crystal polycrystalline mordenite membrane, J. Membr. Sci., vol. 210, p. 361-368, 2002.
- [13] P. Gorgojo, O. De la Iglesia, et J. Coronas, Preparation and characterization of zeolite membrane, in Inorganic Membrane: Synthesis, Characterization and applications, Amsterdam: Elsevier, p. 135-175, 2008 .
- [14] Z. Wang et Y. Yan, Oriented zeolite MFI monolayer films on metal substrates by in situ crystallization, Microporous Mesoporous Mater., vol. 48, p. 229-238, 2001.
- [15] Y. Yan, M. E. Davis, et G. R. Gavalas, Preparation of Zeolite ZSM-5 Membranes by In-Situ Crystallization on Porous α -Al₂O₃, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 34, p. 1652-1661, 1995.
- [16] J. Dong et Y. S. Lin, In Situ Synthesis of P-Type Zeolite Membranes on Porous α Alumina Supports , Ind. Eng. Chem. Res., vol. 37, p. 2404-2409, 1998.
- [17] M. Arruebo, R. Mallada, et M. P. Pina, Zeolite membrane: Synthesis, Characterisation, Important applications, and recent advances , in Handbook of Membrane Separations-Chemical Pharmaceutical Food, and Biotechnological Applications, CRC Press., New York, 2008.

- [18] A. Gouzinis et M. Tsapatsis, On the Preferred Orientation and Microstructural Manipulation of Molecular Sieve Films Prepared by Secondary Growth, *Chem. Mater.*, vol. 10, p. 2497-2504, 1998.
- [19] J. Hedlund, Control of the Preferred Orientation in MFI Films Synthesized by Seeding, *J. Porous Mater.*, vol. 7, p. 455-464, 2000.
- [20] D. B. Chrisey et G. K. Hubler, Éd., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, 1 edition. New York: Wiley-Interscience, 1994.
- [21] W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Li, et F. Wu, A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, p. 755-756, 1990.
- [22] T. Matsufuji, N. Nishiyama, K. Ueyama, et M. Matsukata, Crystallization of ferrierite (FER) on a porous alumina support by a vapor-phase transport method, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 32, p. 159-168, 1999.
- [23] E. Włoch, A. Łukaszczyk, Z. Żurek, et B. Sulikowski, Synthesis of ferrierite coatings on the FeCrAl substrate, *Catal. Today*, vol. 114, p. 231-236, 2006.
- [24] L. Bonaccorsi et E. Proverbio, Synthesis of thick zeolite 4A coatings on stainless steel, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 74, p. 221-229, 2004.
- [25] J. Sterte, S. Mintova, G. Zhang, et B. J. Schoeman, Thin molecular sieve films on noble metal substrates, *Zeolites*, vol. 18, p. 387-390, 1997.
- [26] S. Mintova, V. Valtchev, V. Engström, B. J. Schoeman, et J. Sterte, Growth of silicalite-1 films on gold substrates, *Microporous Mater.*, vol. 11, p. 149-160, 1997.
- [27] V. Valtchev, S. Mintova, et L. Konstantinov, Influence of metal substrate properties on the kinetics of zeolite film formation, *Zeolites*, vol. 15, p. 679-683, 1995.
- [28] A. Alshebani, Développement de membranes céramiques pour la séparation des gaz. Fibres creuses et composites mésoporeux de nouvelle génération, thèse à l'Université Claude Bernard - LYON, page 49, 2008.
- [29] H. Strathmann, *Introduction to Membrane Science and Technology*, 1 edition. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.
- [30] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2004.
- [31] J.-C. Remigy et S. Desclaux, *Technologie de l'eau W4090*. p. 1-21, 2007.
- [32] R. W. Baker, E. L. Kusler, W. J. Koros, R. L. Riley, W. Eykamp, et H. Strathmann, *Membrane Separation System: recent developments and future directions*. New Jersey: Nyes Data Corporation, 1991.
- [33] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2nd éd. California: John Wiley and Sons, 2004.
- [34] C. Cardot, *Génie de l'environnement: les traitements de l'eau*. Ellipses, 1999.

- [35] J.-C. Remigy et S. Desclaux, Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules, Technologie de l'eau W4090. p. 1-21, 2007.
- [36] S. Aguado, A.C. Polo, M.P. Bernal, J. Coronas, J. Santamaria, Journal of Membrane Science, 240, 2004, 159–166.
- [37] N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, M. Souldard, H. Nouali, J.Patarin, D. Faye, Microporous and Mesoporous Materials, 152, 2012, 1-8.
- [38] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, J.Patarin, D. Faye, Microporous and Mesoporous Materials, 166, 2013, 79-85.
- [39] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, Microporous Mesoporous Materials, 172, 2013, 36– 43.
- [40] T.J. Daou, N. Lauridant, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, Chemical Engineering Journal, 234, 2013, 66–73.
- [41] M. Kazemimoghadam, Desalination, 251, 2010, 176-180
- [42] M. Kazemimoghadam, T. Mohammadi, Desalination, 260, 2010, 276-279.
- [43] L. Li, J. Dong, T.M. Nenoff, R. Lee, Desalination, 170, 2004, 309-316.
- [44] R. Mallada, M. Menendez; MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY SERIES; Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications; livre, 1ed, p. 160-169, 2008.
- [45] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed. Dordrecht ; Boston: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [46] H. Strathmann, Introduction to Membrane Science and Technology, 1 ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.
- [47] P. Aimar, P. Bacchin, et A. Maurel, Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspect théorique: Mécanisme de transfert , Technologie de l'eau J 2 789. p. 1-21, 2010.
- [48] P. Aimar, Filtration membranaire (OI, NF, UF): Mise en oeuvre et performances , Tech. Ing. Technol. Eau, vol. 2, 2006.
- [49] A. Szymczyk, P. Fievet, Les procédés de filtration membranaire appliqués au traitement des eaux dans : Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées – Procédés Membranaires, Bioadsorption et Oxydation chimique. Editeur : Presses Universitaires de Franche-Comté, Ouvrage coordonné par G. Crini et P.M. Badot. Chapitre 2, 2007.



CHAPITRE IV

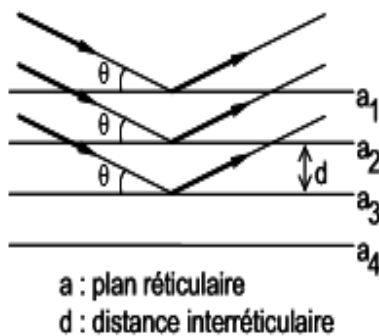
*Techniques
de caractérisation*

1 .TECHNIQUES DE CARACTERISATION

1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée principalement pour identifier et évaluer la cristallinité des zéolithes synthétisées au cours de ce travail. D'autres informations telles que la taille des cristallites, les paramètres de maille, ou la présence de microdistorsions peuvent être extraites du diffractogramme d'un échantillon [1].

La théorie de la diffraction de rayons X repose sur la loi de Bragg illustrée par la **figure IV.1**. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques, appelés plans réticulaires, séparés d'une distance caractéristique, la distance interréticulaire (d_{hkl}). Lorsqu'un faisceau de rayons X irradie un matériau cristallin, il est réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) rencontrés sous un certain angle, appelé angle de Bragg (θ). Les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface de l'échantillon sont collectés par un détecteur. Chaque pic de diffraction correspond donc à un angle θ qui peut être relié à la distance interréticulaire d'après la loi de Bragg. De cette façon, la symétrie cristalline des matériaux est déduite [1].



$$\sin(\theta) = n \lambda / 2d$$

θ : angle d'incidence du faisceau de rayons X (angle de Bragg)

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident

n : ordre de diffraction

d : distance interréticulaire

Figure IV.1 : Principe de la loi de Bragg [1].

Selon la forme des matériaux analysés, différents diffractomètres travaillant en réflexion selon le montage Bragg-Brentano ont été utilisés. La géométrie Bragg-Brentano utilise un faisceau divergent et impose que la source de rayons X soit toujours symétrique au détecteur par rapport à la surface de l'échantillon (**Figure IV.2**).

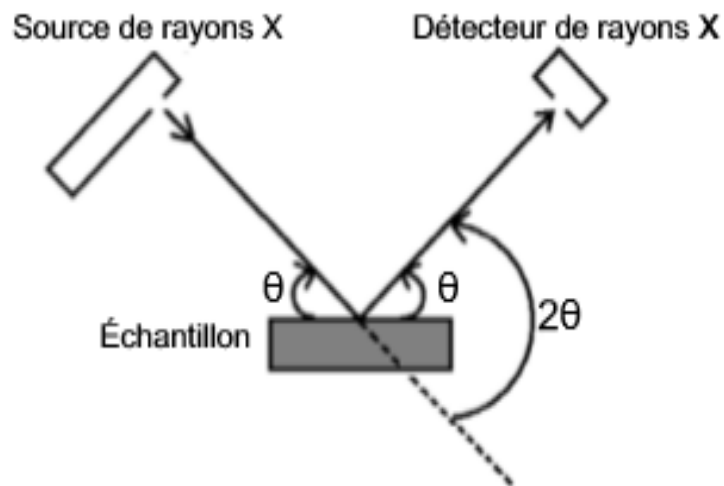


Figure IV.2 : Géométrie de Bragg-Brentano[1].

1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les techniques de microscopie électronique sont basées sur les interactions électrons-matière représentées par la **figure IV.3**. Elles permettent d'obtenir une image en haute résolution des échantillons analysés. Pour cela, les matériaux sont placés dans la chambre à vide des microscopes et soumis à un faisceau d'électrons accélérés.

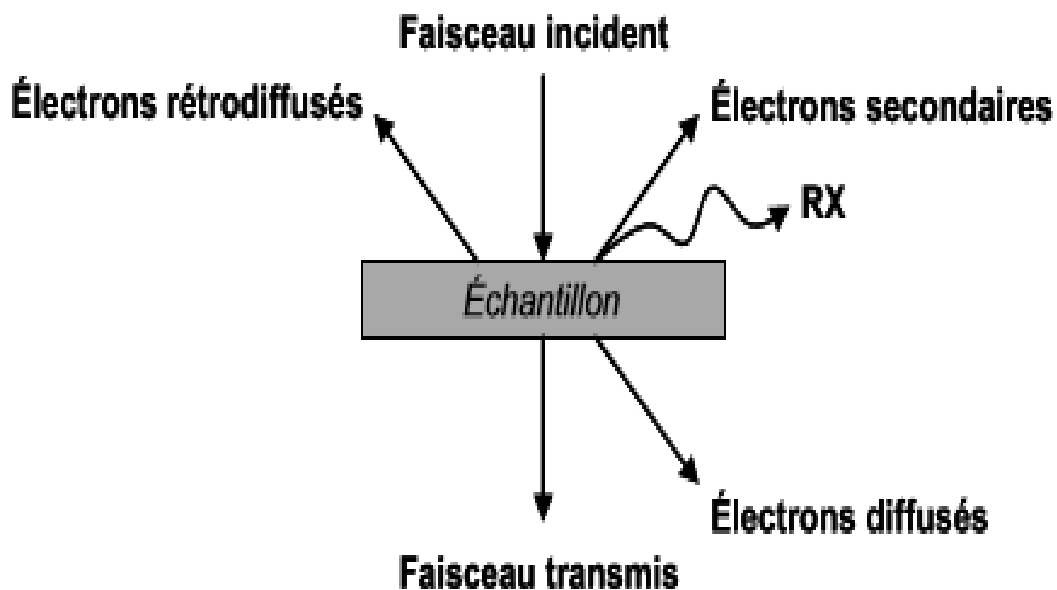


Figure IV.3 : Schéma représentant les interactions électrons-matière [2].

Dans le cas de la microscopie électronique à balayage, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont sélectivement recueillis par des détecteurs. Un signal est alors transmis à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. Il est ainsi possible d'acquérir des informations sur la taille et la morphologie des cristaux [2].

Donc en général, la microscopie électronique est un moyen d'investigation incontournable pour l'étude locale des évolutions microstructurales d'un matériau. Cette technique est basée sur l'interaction forte entre les électrons de la matière.

En microscopie à Balayage (MEB), ce sont les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail (entre 10 et 30 kV) sont généralement plus faibles pour une microscopie électronique en transmission (100 kV et plus) qui permet d'avoir une résolution plus grande, presque à l'échelle atomique pour les microscopes à haute résolution.

L'observation par MEB des matériaux permet notamment de suivre l'évaluation de la microstructure avec la température et de détecter l'apparition de nouvelles phases.

Très souvent, cet appareil est couplé à un analyseur à dispersion d'énergie ou de longueur d'onde. Ce dernier montage permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives des phases constitutives grâce aux rayons x émis lors du retour à l'équilibre après l'interaction électron-matière. La résolution usuelle du MEB est de l'ordre de 50nm d'où la nécessité de recourir au MET pour l'observation d'objets nanométriques.

1.3 Fluorescence des rayons X

La spectroscopie de fluorescence X est une technique analytique utilisée pour déterminer la présence et la concentration des éléments lourds (de l'oxygène à l'uranium) présents dans un échantillon. Lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements X, les électrons de la couche profonde des atomes (couche électronique K) sont éjectés. L'atome alors excité retrouve un état stable lorsque les électrons des couches périphériques (L, M, N, ...) viennent combler la lacune créée.

L'énergie libérée par ce déplacement électronique est émise sous forme de photon X et correspond à la différence d'énergie entre la couche qui fournit l'électron de remplacement et la couche de cœur (on parle ainsi de l'énergie $K\alpha$ dans le cas où un électron de la couche électronique L redescend pour combler la lacune laissée sur la couche électronique K).

Cette émission spontanée de photons caractérise le phénomène de fluorescence X propre à chaque atome et qui permet donc leur identification.

Le nombre de photons émis étant proportionnel à la concentration de l'élément chimique dans l'échantillon, une analyse quantitative est alors possible. Par ailleurs, plus l'élément est léger, plus l'énergie du rayonnement est faible. Il en résulte que les éléments légers (numéro atomique inférieur à 20) sont détectables uniquement à la surface de l'échantillon analysé tandis que les atomes plus lourds seront visibles même en profondeur. Par diffraction de Bragg sur un monocristal, les photons présentant une longueur d'onde précise, correspondant à l'énergie $K\alpha$ pour les atomes légers, sont sélectionnés puis pénètrent dans des détecteurs (compteur à flux gazeux et scintillateur). La représentation graphique du signal obtenu permet alors de déterminer les raies d'émission caractéristiques de chaque atome. [3]

La fluorescence donc est un phénomène d'émission qui s'observe lorsque les atomes ou les molécules reviennent à leur état fondamental, après une excitation par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique. Ces atomes ou ces molécules libèrent donc l'excès d'énergie sous forme de photons.

On appelle fluorescence X la méthode d'analyse basée sur le phénomène de fluorescence due à l'absorption des rayons X.

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, émis par le bombardement de la surface d'un solide par des rayons cathodiques qui sont des faisceaux d'électrons accélérés par des tensions variant entre 10^3 et 10^6 volts. Leur longueur d'onde est comprises entre 0.1 et 50\AA .

1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon au cours d'une montée en température. Cette technique renseigne, sur les teneurs en eau et en matière organique éventuellement contenues dans l'échantillon.

Le chauffage d'une matière entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales, la décomposition des hydrates, etc...

Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG).

L'ATG consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. La déshydrations des minéraux argileux se fait en plusieurs temps correspondant à la nature de l'eau éliminée :

- L'eau insérée entre les feuillets ou dans les cavités de la structure cristalline.
- L'eau d'humidité ou d'absorption est constituée par des molécules d'eau polaire retenues par attraction résiduelle à la surface du minéral. Il s'agit d'un départ d'eau de la surface spécifique de l'échantillon.

Le départ de ces deux sortes d'eau ne détruit pas la surface cristalline, la matière perdant son eau sans pour cela cesse d'être homogène : changer la construction. Le premier départ a lieu entre la température ambiante et 200° C.

- L'eau de construction s'élimine à des températures plus élevées, le départ de cette eau résultant de la libération des hydroxydes appartenant au réseau; elle détruit, par conséquent, la structure cristalline du minéral.

La présence des minéraux secondaires ou d'impuretés organiques peut perturber la courbe de déshydratation, par contre, des minéraux contenant des composées au minimum d'oxydation, peuvent conduire à des augmentations de poids [4].

1.5 Analyse de la surface spécifique par la théorie de BET

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (théorie BET).

Cette théorie a été formulée 1938 par afin de formaliser les phénomènes d'adsorption multicouche sur une surface [5]. Cette théorie décrit la surface comme un ensemble de sites d'adsorption possédant la même énergie d'adsorption. Chaque molécule adsorbée joue le rôle d'un nouveau site d'adsorption dans la couche suivante.

La surface spécifique est calculée par la méthode B.E.T [6] et ne nous sert que de valeur comparative.

L'équation de Brunauer, Emmet et Teller (BET) s'écrit :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C V_m} + \left(\frac{C - 1}{C V_m}\right) \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Avec ;

P : pression l'équilibre de la vapeur.

P₀ : pression de vapeur saturante à 77 K.

V : volume d'azote adsorbé par gramme de solide.

V_m : volume de la monocouche d'azote.

C : paramètre caractéristique de l'interaction entre la molécule d'azote et la surface.

L'équation (BET) est, en général, valable dans le domaine $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,3$.

La surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) est donnée par la relation :

$$S_{\text{BET}} = n N \sigma \quad (2)$$

Avec ;

n : nombre de moles de gaz contenues dans la monocouche, égal à V_m/V_{STP} .

V_{STP} : volume molaire d'azote.

N : nombre d'Avogadro ($N = 6.023.1023$ molécules par mole).

σ : Surface couverte par la molécule d'azote adsorbée ($\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$ à 77 K).

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

1.6 La spectroscopie infrarouge (IR)

Les liaisons internes des molécules permettent aux atomes de vibrer autour d'une position moyenne. La spectroscopie infrarouge est basée sur l'association d'une fréquence de vibration à un groupe moléculaire particulier (mode de vibration, voire de rotation). La technique consiste à envoyer un faisceau de radiations infrarouges sur le matériau à analyser et enregistrer l'énergie infrarouge transmise en fonction de la fréquence de radiation incidente [7].

L'étude infrarouge donne des informations sur la géométrie moléculaire, sur les forces de liaisons et sur les distances intermoléculaires. L'énergie totale (E_{totale}) d'une molécule se décompose en une somme de quatre termes associés :

- à la translation de la molécule (T),
- à la rotation de la molécule (E_r),
- aux vibrations des atomes (E_v),
- aux mouvements des électrons dans la molécule (E_e).

L'énergie totale s'écrit selon l'équation 3 :

$$E_{\text{totale}} = T + E_r + E_v + E_e \quad (3)$$

L'énergie du mouvement de translation ne peut être quantifiée en raison de son caractère continu à la différence des autres formes d'énergie. Ainsi, la molécule ne peut présenter que certains états vibrationnels, rotationnels ou électroniques. La molécule peut transiter d'un état énergétique E_1 à un état énergétique E_2 supérieur, par l'absorption d'un quantum de lumière (photon) dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre ces deux états (**Figure IV.4**).

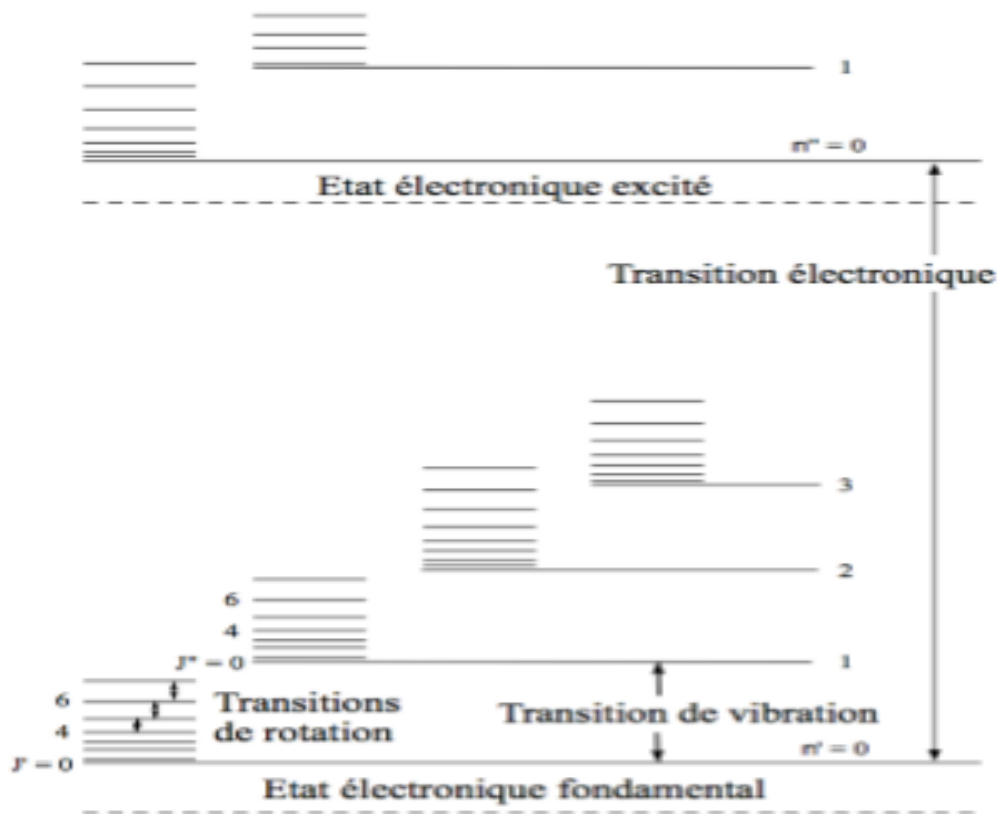


Figure IV.4 : Niveaux énergétiques d'une molécule diatomique [7].

Deux cas de figure peuvent se produire :

- soit la molécule vibre avec une fréquence différente des photons du faisceau incident et dans ce cas, les radiations passent sans interaction,

- soit le faisceau contient des photons dont la fréquence coïncide avec l'une des fréquences fondamentales de vibration de la molécule. Dans ce cas, l'énergie du photon permet de passer de l'état fondamental à l'état excité. Cette condition est nécessaire mais non suffisante pour qu'une transition soit détectée par spectroscopie infrarouge. Il faut de plus que la transition s'accompagne d'une variation du moment dipolaire. [7]

Le Smart iTR

Le Smart iTR est un accessoire ATR (Single Reflexion Attenuated Total Reflectance). Le principe consiste à mettre en contact un cristal (ZnSe ou diamant) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR se propage dans le cristal; si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal à l'exception d'une onde, dite onde évanescente qui émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. C'est cette onde évanescente qui est responsable du spectre IR observé. La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 micromètres ce qui fournit donc une information de surface. Ceci est particulièrement intéressant pour l'analyse des échantillons purs (sans dilution dans une matrice KBr) puisque le risque de voir les pics saturer est très faible. De plus, aux basses énergies, la résolution est en général meilleure que pour un spectre "classique" en transmission. L'ATR est une technique très reproductible qui se prête notamment très bien à l'analyse quantitative et qui est particulièrement adaptée pour l'analyse de poudres pures, et surtout de liquides, de produits pâteux et de films. Il est possible de réaliser des mesures en appliquant une pression contrôlée [7].

Les longueurs d'onde caractéristiques des transitions de vibration appartiennent aux domaines de l'infrarouge proche et moyen alors que celles caractéristiques des transitions de rotation sont localisées dans l'infrarouge lointain. En revanche, les transitions électroniques mettent en jeu des énergies très élevées qui induisent des rayonnements dans les domaines du visible et de l'ultraviolet.

1.7 La loi de Beer Lambert :

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible (**voir figure IV.5**). Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit: [8]

$$A = \log I_0 / I = k C l \quad (4)$$

Avec :

A : absorbance ;

I : intensité du faisceau émergent (A) ;

I₀ : intensité du faisceau incident (A) ;

k : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($\text{l.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$) ;

C : concentration massique du composé dosé (g/l) ;

l : épaisseur de la cuve (cm).

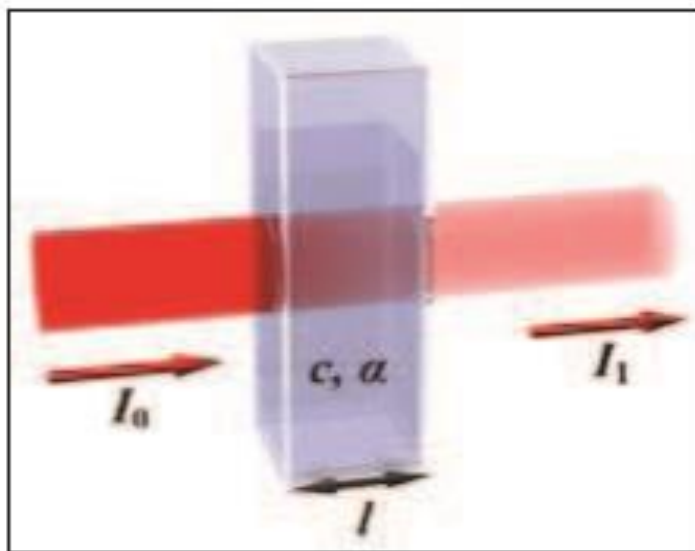


Figure IV.5 : La loi de Beer Lambert [8].

Validité de la loi de Beer-Lambert

Bien que les équipements soient conçus avec un pouvoir de résolution élevé, de légères variations du coefficient spécifique d'absorption peuvent être constatées d'un équipement à un autre ou sur même équipement selon des conditions opératoires choisies, dues au fait que la loi de Beer-Lambert n'est vraie que si le rayonnement est rigoureusement monochromatique, dû à la détermination du coefficient spécifique d'absorption apparent lié au mode opératoire retenu.

Dans la pratique, le faisceau optique est très convergent au niveau de l'échantillon et la géométrie du récepteur doit en tenir compte pour ne pas avoir d'effet néfaste lors de l'utilisation de la loi de Beer-Lambert qui ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante [8].

1.8 La spectrophotométrie d'absorption UV-visible

1.8.a L'appareillage

Les différentes parties essentielles d'un spectrophotomètre sont :

→ Source lumineuse

La source lumineuse doit émettre des radiations sur toute l'étendue du spectre étudié. Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette, la source lumineuse est une lampe d'hydrogène ou de deutérium qui émet des radiations continues entre 180 – 380 nm. La lampe couvre donc la région analytique de l'ultraviolet entre 200 – 350 nm. Pour les spectrophotomètres d'absorption visible, la source lumineuse est une lampe au tungstène, dont le spectre d'émission est continu entre 250 – 350 nm. La région du spectre visible entre 350 – 800 nm est donc couverte [9].

→ Fentes

Les fentes ont pour rôle de diriger un faisceau de rayons lumineux parallèles vers la cellule contenant l'échantillon. La fente placée entre le sélecteur de longueur d'onde et la cellule a également pour rôle de réduire la largeur de la raie (λ) afin d'obtenir la meilleure résolution possible.

→ Sélecteur de longueur d'onde

Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette ou visible, le sélecteur de longueur d'onde est un réseau qui est une plaque de verre munie de stries parallèles, ayant la propriété de disperser la lumière en ses diverses composantes.

→ Cuvettes

Les cuvettes contenant les échantillons en solution doivent laisser passer la lumière dans la région étudiée. Dans la région ultraviolette, des cuvettes de quartz sont utilisées, alors que dans la région du spectre visible, des cuvettes en pyrex ou en plastiques polystyrène, peuvent être utilisées. Elles peuvent avoir différentes formes: carrées, rectangulaires ou cylindriques et leur largeur qui correspond à l'épaisseur du milieu traversé par la lumière, est variable, quoique la largeur standard soit de 1cm [10].

1.8.b Principe de fonctionnement

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes et des énergies de vibration et rotation due aux mouvements internes de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement la spectroscopie, car leur énergie n'est pas quantifiée.

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible) et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [10].

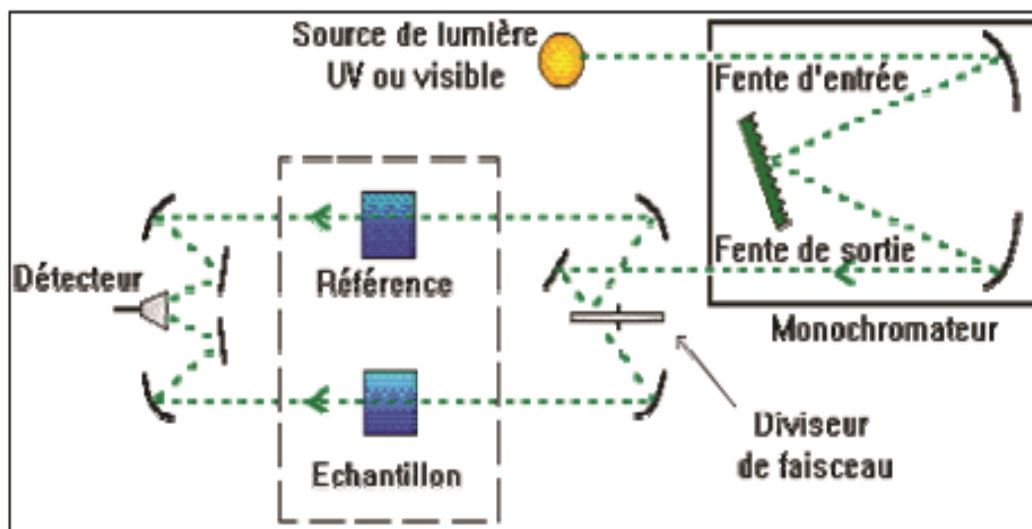


Figure IV.6 : L'appareillage d'un spectrophotomètre UV-visible [11].

1.9 La spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une technique qui s'est largement développée ces dernières années, bien que le phénomène de base fût déjà connu depuis très longtemps. Son champ d'application est considérable et son utilité est d'autant plus grande que cette méthode accepte des échantillons se présentant sous des formes très variées. Elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques [12].

Les éléments présents dans l'eau peuvent être classés, en fonction de l'analyse par absorption atomique comme suit:

- Eléments prédominants, tel que le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium, que l'on trouve dans les eaux à des concentrations largement supérieures aux limites de détection de la méthode par absorption atomique ;
- Eléments à l'état de traces, tels que le chrome, le cuivre, le fer, le manganèse, le zinc.

1.9a Principe de la méthode

La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état fondamental, et à le balayer par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celui émis par les atomes excités. L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental.

La fraction absorbée du rayonnement incident est liée à la concentration de l'élément considéré par la loi de Beer-Lambert décrite ci-dessus [12].

1.9.b Appareillage

L'application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'analyse quantitative élémentaire nécessite (voir figure IV.7) :

- Un flux de photons de longueur d'onde comprise entre deux valeurs λ_1 et λ_2 et centré sur une valeur λ_0 fonction de l'élément à analyser. Le générateur de photons le plus répandu est la lampe à cathode creuse constituée du métal à doser qui est volatilisé et excité par décharge cathodique dans une atmosphère gazeuse (néon ou argon) à de basses pressions;
- Un dispositif qui convertit l'élément à l'état d'atomes (un générateur d'atomes ou source d'atomisation), c'est un système de nébulisation suivi d'une chambre de pré mélange et de décantation, il alimente un brûleur de type laminaire muni d'une fente longitudinale pouvant atteindre 15cm ou de plusieurs séries de fentes transversales ;
- Un dispositif optique sélecteur de radiation (monochromateur)
- Un ensemble électrique de mesure qui permet d'évaluer les grandeurs des flux adsorbés (détecteur) [13].

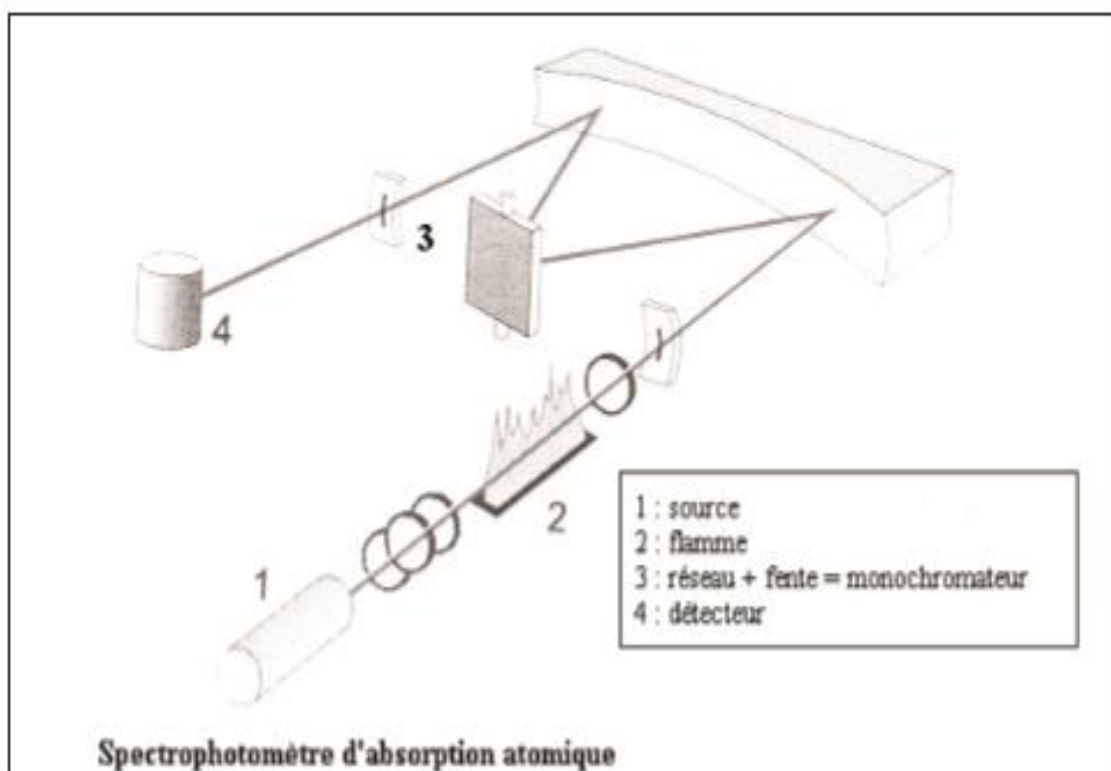


Figure IV.7 : L'appareillage de l'absorption atomique [12, 13].

1.9.c Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de l'appareil est le suivant. La source de photons émet une raie étroite de spectre de l'élément à doser. Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'échantillon où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément étudié. Elle est ensuite isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique. Le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifié. La radiation parasite émise par la flamme n'est pas modifiée et ne donne aucun signal à la sortie de l'amplificateur. C'est la mesure de ce signal amplifié qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après absorption [14].

Références bibliographiques :

- [1] A.Guinier. Théorie et technique de la radiocristallographie, Troisième édition, Tomes 1&2 Dunod, Paris, 1964.
- [2] Analyse chimique et caractérisation. VOL (P1-P4),ISTRA, Techniques de l'ingénieur, Analyse et Caractérisation 0245.9639.
- [3] M. DiBenedetto,Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation,Ecole Nationale supérieure des Mines de Saint Etienne, 1997.
- [4] C. A. Jouenne, traité de céramique et de matériaux minéraux, Ed, Septima, 100-120 .1990.
- [5] S.Brunauer, P.H Emmet ,E. Teller, Journal of The American Chemical Society, 60 (309), 1938.
- [6] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Journal of the American Chemical Society, 60 (309),1938.
- [7] M.Hesse, H.Merier, B.Zeeh, Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. Ed.,MASSON, 1-86 (1990)
- [8] D.R. Browning, Méthodes spectroscopiques , Edition Masson & Cie, Paris VI, France .1974.
- [9] R. Salghi, Cours d'analyse physico-chimique des denrées alimentaires , GPEE, ensa, Maroc.
- [10] N.L.Alligner, Chimie organique, Ediscience International, 1900.
- [11] P.Maurice, Spectrométrie d'absorption atomique , Technique de l'ingénieur, p.2825 ,1985.
- [12] J.Rodier, L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8° édition,DUNOD, Paris, France, 2005.
- [13] P.Maurice, Spectrométrie d'absorption atomique , vol. 2, édition Masson, 1971.
- [14] P.Maurice, Spectrométrie d'absorption atomique , Technique de l'ingénieur, p. 2825 ,1985.

CONCLUSION :

Dans cette partie de recherche bibliographique, Il a été question dans un premier temps, de rappeler les notions générales sur matériaux zéolithiques. De plus, les différentes méthodes de synthèse des zéolithes ont été présentées, Ainsi une étude particulière a été mise sur les procédés membranaires ainsi que les matériaux utilisés dans de tels procédés, afin de développer une connaissance fondamentale, particulièrement, sur les membranes minérales de filtration .

En particulier, en considérant seulement l'eau, elle est la substance minérale la plus répandue à la surface de la terre et elle constitue l'hydrosphère. Elle est synonyme de vie et en est le vecteur privilégié. Donc il faut admettre combien il est important de ne pas la gaspiller ou la polluer. Par conséquent, il faut la traiter quel que soit son usage, domestique ou industriel et éviter ainsi des rejets pollués dans le milieu naturel. Tous ces paramètres ont permis le développement d'un axe de recherche bien précis qu'est le « traitement des eaux » afin de la préserver.

Enfin, la présentation des principales techniques de caractérisation physico-chimiques (morphologiques et structurales).

*PARTIE
EXPERIMENTALE*

INTRODUCTION :

Cette partie est consacrée à la présentation des équipements et techniques qui ont été utilisés au cours de cette thèse. Nous commencerons, par la présentation des marques des instruments des principales techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimiques (morphologiques et structurales), dans la première partie et dans une seconde partie nous citerons la présentation des membranes zéolithiques conditionnées en décrivant notamment les protocoles de synthèse qui ont permis leur mise en oeuvre. Puis, Pour terminer, nous décrirons le dispositif et les protocoles de filtration des solutions contaminées en colorant et en ions métalliques. Enfin, les méthodes analytiques utilisées pour déterminer les concentrations des solutions échantillons synthétisées lors des tests de filtration seront précisées.

Les différentes sources de réactifs, leurs formules chimiques et leurs fournisseurs sont cités dans **l'annexe I**.

Les différents calculs et leurs représentations graphiques des différentes analyses sont mentionnés dans **l'annexe II et III**.



CHAPITRE V

Matériels Et Méthodes

I. METHODES, PROTOCOLES ET MARQUES DES INSTRUMENTS D'ANALYSES

- Les diagrammes de poudre de nos échantillons ont été enregistrés sur un diffractomètre **STOE STADI P** équipé d'un tube anticathode au cuivre (40 kV, 30 mA), d'un monochromateur avant (cristal courbe de germanium taillé selon la famille de plans (111)) permettant de sélectionner la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un détecteur linéaire PSD (Position Sensitive Detector). Les acquisitions se font en mode Debye-Scherrer à température ambiante sur l'échantillon broyé et placé dans un capillaire Hilgenberg de 0,3 mm de diamètre, *(Ces analyses ont été effectuées au Centre d'Etudes et de services Technologiques de l'Industrie des Matériaux de construction "CETIM" Algérie-Boumerdes).*

- La morphologie de nos échantillons a été observée par microscope de modèle **PHILIPS XL 30 FEG**. Quelques milligrammes de l'échantillon solide sont déposés sur une pastille adhésive fixée sur le porte-échantillon puis métallisés (10 à 20 nm d'or) par pulvérisation cathodique, *(Ces analyses ont été effectuées au laboratoire "CC-MEM" France-Lorraine et à l'Institut de Science des Matériaux (IS2M-MPC) France-Mulhouse).*

- Les analyses élémentaires qualitatives et quantitatives des zéolithes ont été réalisées par analyse dispersive en longueur d'ondes utilisant un appareil de fluorescence X **PHILIPS MagiX** équipé d'un tube de puissance 2,4 kW (anode en rhodium). Dans le cas de zéolithe en poudre, 200 mg d'échantillon sont finement broyés puis mis en forme de pastille sous une pression de 2 tonnes pendant quelques minutes. Dans les conditions d'utilisation de la technique au laboratoire, la méthode permet toutefois d'estimer le rapport molaire Si/Al des zéolithes .

- Les quantités de matière organique restant après calcination des zéolithes ont été déterminées par ATG. Les teneurs en eau des zéolithes ont été ainsi déterminées. Les mesures thermogravimétriques des échantillons ont été effectuées sur une thermo balance. **SETARAM SETSYS** a été utilisée pour étudier la stabilité thermique de nos échantillons. Les échantillons (m=20 mg), placés dans une nacelle, ont été soumis à un programme de température de 20 à 900°C (10°C/min) sous un flux atmosphérique, *(Les thermogrammes ont été réalisés au Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux Bois "LERMAB", France-Nancy)*

- Les isothermes d'adsorption et désorption de N_2 ont été réalisées avec un appareil automatique MicroActive for TriStar II Plus à la température de l'azote liquide (77K), *(Ces analyses ont été réalisées au laboratoire "LRGP" France -Lorraine).*

- L'analyse FTIR des spectres d'absorption IR en phase solide ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge de type SMART iTR en mode ATR-FTIR utilisant un spectrophotomètre de type Perkin Elmer 2000 équipé d'une cellule diamantée et les spectres ont été obtenus par 16 balayages expérimentés avec une résolution de 4cm^{-1} , (*Ces analyses ont été réalisées aussi au laboratoire "LERMAB" France -Nancy*).

- Deux méthodes d'analyse ont été considérées dans ce travail pour l'analyse des polluants :

- Pour le bleu de méthylène, l'analyse est réalisée par spectroscopie UV visible de type SHIMADSU UV-1650C, (*ces analyses ont été effectuées au laboratoire "LCATM " de l'université d'Oum El-Bouaghi*).

- Pour les ions métalliques, le spectrophotomètre d'absorption atomique de type ANALYTIK JENA a été utilisé pour la détermination des ions métalliques à faibles concentrations, (*ces analyses ont été réalisées au laboratoire des analyses physicochimiques de l'université de Laghouat*).

II . SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS

Deux méthodes de synthèse des zéolithes ont été réalisées aux cours de notre étude :

- *Synthèse par voie normale sans agent structurant.*
- *Synthèse par voie hydrothermale avec agent structurant.*

1- Synthèse de la faujasite Y par voie normale

Les sources de silicium (oxyde de silicium SiO_2) et d'aluminium (hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$) sont dissoutes, séparément, dans des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium (NaOH). Les deux solutions sont mélangées et agitées vigoureusement pendant 3 heures dans un récipient en polypropylène. Le mélange obtenu (suspension laiteuse) de composition molaire : $5 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ on le fait mûrir dans un bain ultra sons ($25+1^\circ\text{C}$) pour une durée de 3 heures (fréquence ultrasonique: 40 kHz). Le produit obtenu est récupéré par filtration, lavé avec de l'eau déminéralisée ($\text{pH}=5.59$). Il est séché ensuite à 100°C pendant 24 heures puis calciné pendant 6 heures à 600°C .

2- Synthèse de la ZSM-5 par voie hydrothermale

Les synthèses que nous avons entrepris des deux zéolithes ZSM-5 « en changeant uniquement à chaque fois les sources d'aluminium » sont de type hydrothermal à moyenne température, en phase aqueuse et sous pression autogène. Elles sont effectuées dans des réacteurs en acier inoxydable (résistance à la pression), garnis d'une chemise en téflon assurant une résistance à l'agression des réactifs chimiques (**Figure V.1**).



Figure V.1 : Photographie du corps du réacteur en acier et de sa chemise en Téflon®. Les dimensions internes du réacteur sont $h=55\text{mm}$ et $\varnothing=55\text{mm}$.

Les compositions molaires utilisées sont

0,07 TPABr : 1,00 SiO₂ : 0,012 Al(NO₃)₃.9H₂O : 80H₂O,

0,07 TPABr : 1,00 SiO₂ : 0,012 Al₂(SO₄)₃.18H₂O : 80H₂O,

Pour les synthèses de zéolithes de type ZSM-5 ou MFI en milieu fluorure. Les conditions expérimentales utilisées sont très proches de celles qui sont publiées [1,2].

Tout d'abord, le tétra propyl ammonium bromide "TPABr", le fluorure d'ammonium "NH₄F" et la source d'aluminium sont dissous dans l'eau sous agitation et à température ambiante. La silice est alors ajoutée doucement et régulièrement en pluie fine à la spatule : au fur et à mesure, un gel blanc translucide et peu liquide se forme (La solubilité de la silice est assurée par la présence de l'ion fluorure). L'homogénéisation du mélange a été réalisée après 3 heures puis le gel obtenu est transféré dans un autoclave à la température de T=443K pendant 135 heures. Le réacteur est ensuite sorti du four et refroidi sous un filet d'eau froide (pendant 15 min environ) à l'ouverture du réacteur le gel a complètement disparu pour laisser place à une phase dense agglomérée formant un film épais au fond de la chemise de téflon avec des cristaux isolés collés sur les parois. Les produits sont détachés délicatement puis lavés, filtrés et séchés à T=393K et ensuite calcinés à pendant 5 heures à et T=773K.

3- Techniques de caractérisation des échantillons

3-1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme de poudre révèle la présence d'une seule phase pure sans autres phases identifiables dans le cas des trois échantillons examinés. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [3-5] après indexation des modèles DRX (hkl) correspondant à la phase de la faujasite Y dans le cas du premier échantillon préparé par voie normale (**figure V.2 (a)**), et à la phase de la ZSM-5 dans le cas des deux autres échantillons préparés par voie hydrothermale (**figure V.2 (b) et (c)**), en changeant la source de l'aluminium (utilisant respectivement le nitrate d'aluminium et le sulfate d'aluminium avec le deuxième et le troisième échantillons).

Tableau V.1 : Formule chimique des phases présentes dans les zéolithes préparées.

Phases	Formule chimique
Faujasite-Na ou Y	$\text{Al}_2\text{H}_{16}\text{Na}_2\text{O}_{20}\text{Si}_4$
Mutinaite ou ZSM-5	$(\text{Na}_2\text{Ca}_3)(\text{Al}_{11}\text{Si}_{85})\text{O}_{192}(\text{H}_2\text{O})_{36}$

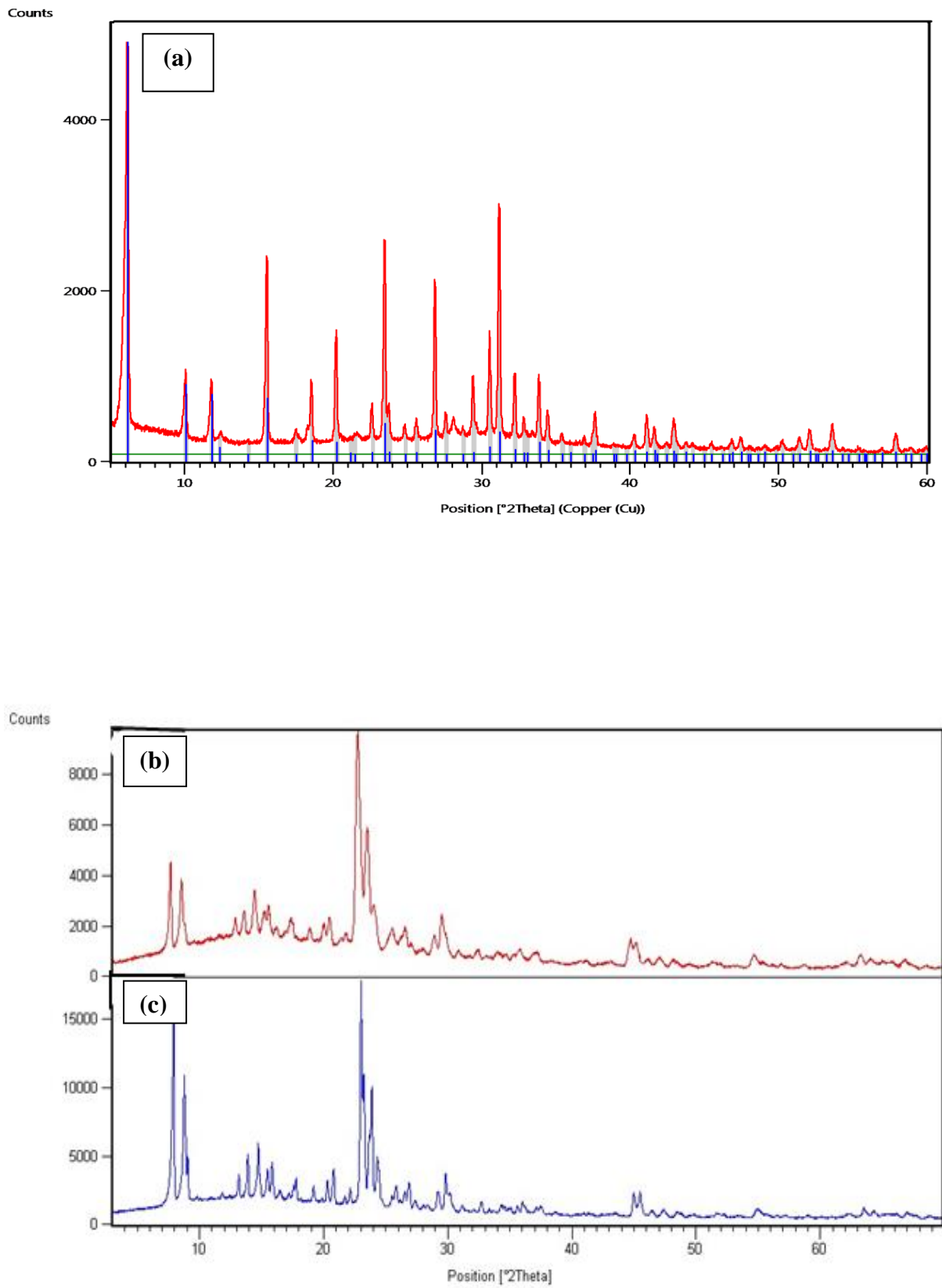


Figure V.2 : Diffractogramme RX des zéolithes : (a) : Faujasite Y, (b) et (c) : ZSM-5.

3-2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse par dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

Les photos obtenues par microscopie électronique à balayage illustrent d'une façon générale la morphologie de la surface des zéolithes préparées.

Les observations, faites au microscope électronique à balayage équipé d'un instrument EDX (analyse quantitative) sur la **faujasite Y**, montrent qu'elle présente deux types de cristaux qu'on peut observer sous forme de deux morphologies différentes : des amas de cristaux de forme octaédrique dont la taille individuelle est de l'ordre du demi μm et des amas de cristaux très petits dont la taille est inférieure à 50 nm.

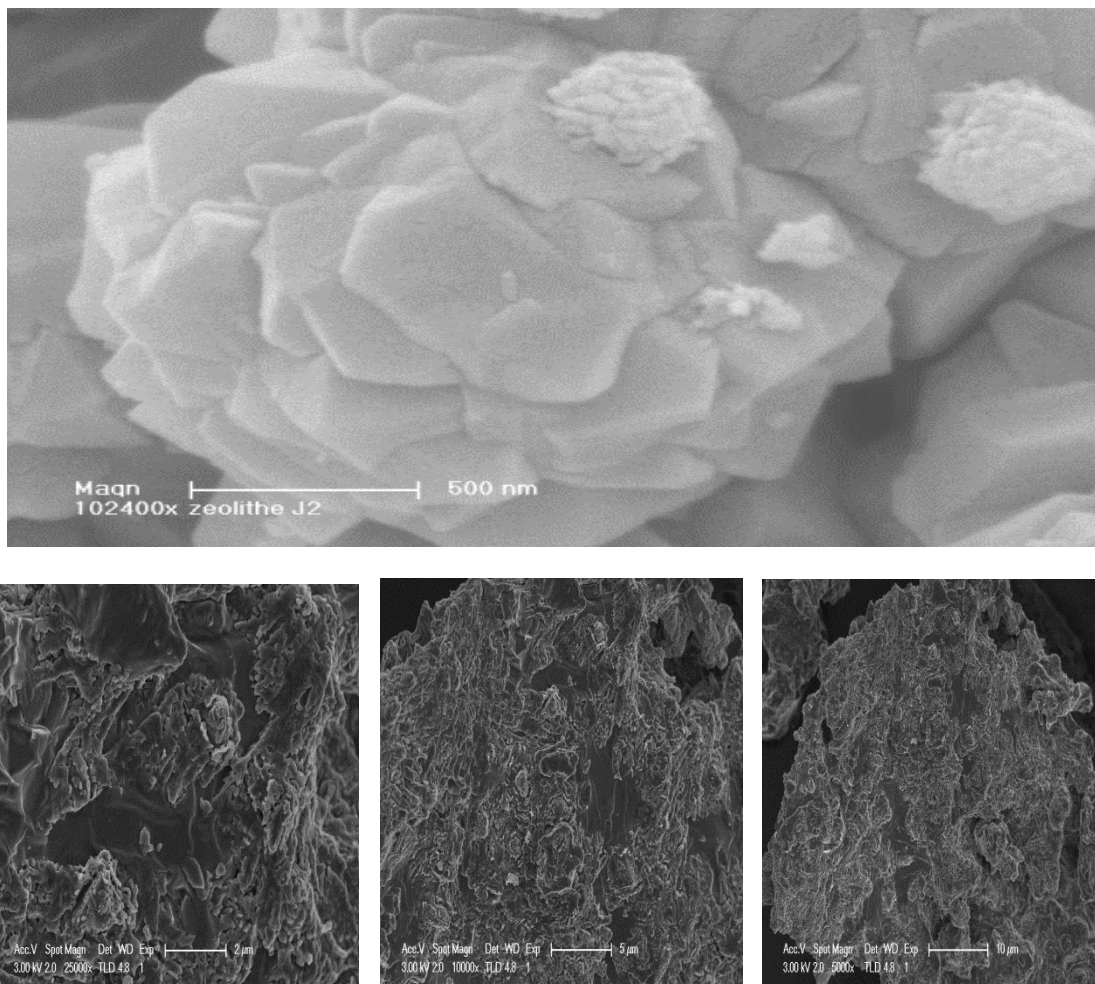


Figure V.3 : Micrographie MEB de la faujasite Y.

Les observations au microscope électronique à balayage montrent aussi la présence d'une structure tachée d'agrégats de grains de la faujasite Y de dimensions hétérogènes. Les interstices entre les grains forment des pores. Pour un grossissement plus élevé (de 2 μm à 10 μm) (**figure V.3**), nous observons de grosses cavités de forme irrégulière.

Certaines plaquettes ont été également observées, et le spectre EDX (**figure V.4**) montre que ces petites plaquettes sont constituées de : Al, Si, Na, C et O.

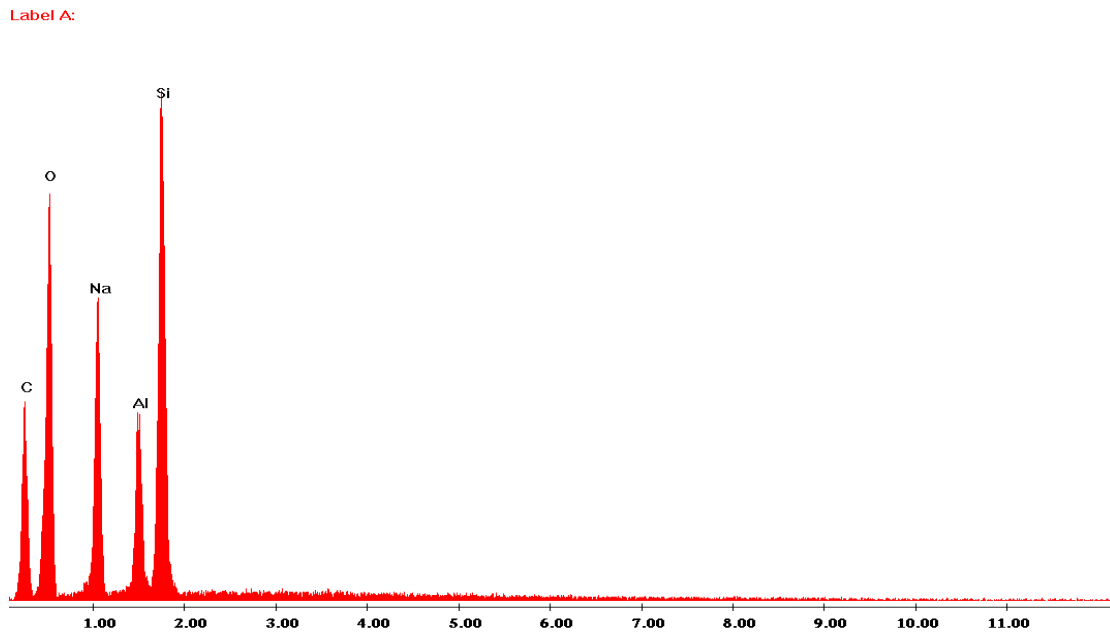


Figure V.4 : Spectre EDX (dispersion énergie des rayons) des éléments présents sur la surface externe de la faujasite Y.

Les résultats d'analyses EDX indiqués sur le **tableau V.2** montrent que la faujasite Y possède un pourcentage élevé d'oxygène, environ 44.47%, suivi par le silicium 29.22% et l'aluminium avec 9.76%.

Tableau V.2 : Pourcentage massique de la faujasite en utilisant la dispersion d'énergie de rayons X (EDX).

Elément	Poids %	Atomique %
O	44.47	56.71
Na	16.55	14.69
Al	9.76	7.23
Si	29.22	21.37
Total	100.00	100.00

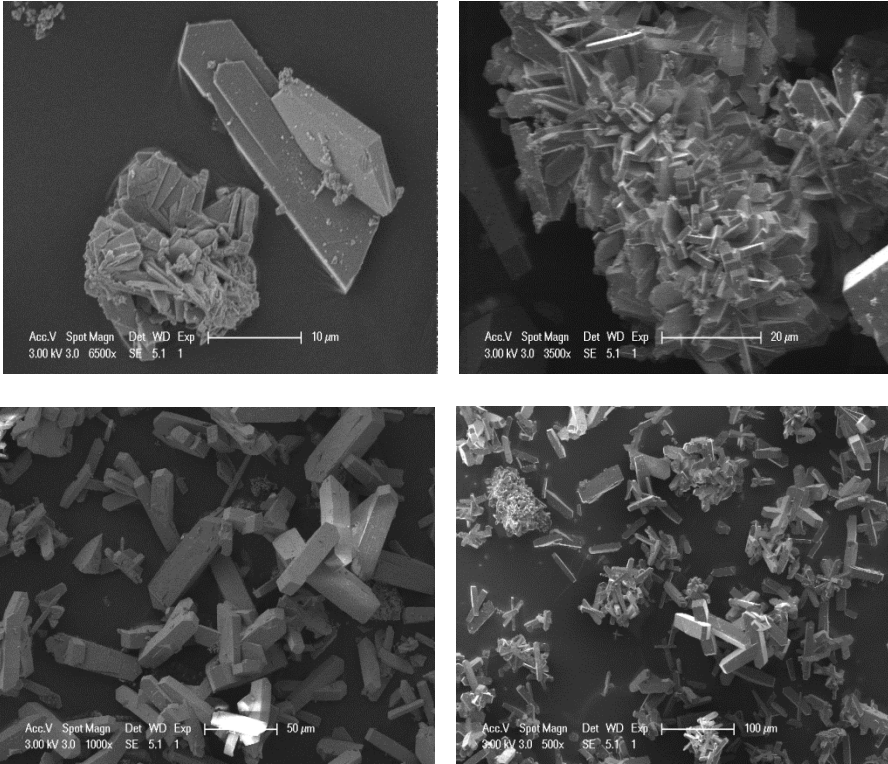
Le rapport molaire Si/Al est de 2,99 et le rapport molaire Al/Na est de 0,59. Cette analyse est en accord avec une faujasite de type Y sodique [6,7].

Ces résultats confirment ceux trouvés par l'analyse chimique par fluorescence qui ont été traités quantitativement avec le logiciel XPS qui a révélé aussi la présence de ces éléments sous forme d'oxydes et qui sont mentionnés dans le **tableau V.3** :

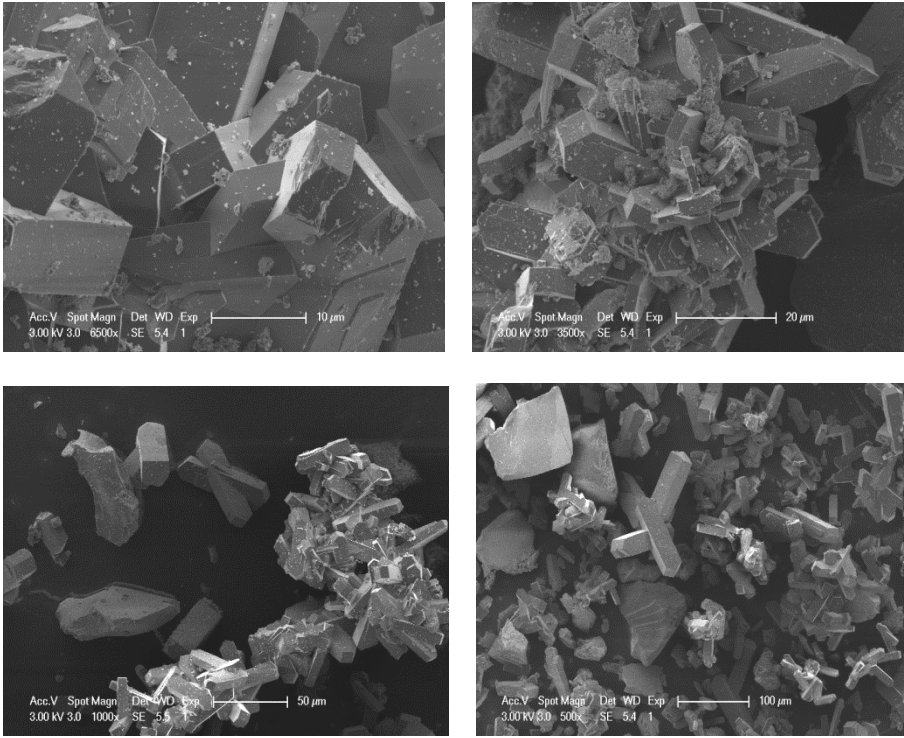
Tableau V.3 : Analyses chimiques de la faujasite (Poids %).

Elément	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl
Faujasite Y	38.21	11.36	0.36	3.05	1.19	0.31	7.87	0.05	0.02

Les observations au microscope électronique, faites sur les deux zéolithes **ZSM-5** (utilisant le nitrate ou le sulfate comme source d'aluminium) montrent qu'elles présentent une morphologie des plaquettes assez régulière. Ces particules se présentent sous forme de plaquettes hexagonales, allongées et parfois réduites à des losanges. De plus, elles sont souvent empilées les unes sur les autres (cristaux accolés face à face) pour constituer des amas et avec une symétrie écornée aux sommets.



(a)



(b)

Figure V.5 : Micrographie MEB de : (a) : ZSM-5nitrate et (b) : ZSM-5sulfate .

Les plaquettes des zéolites ZSM-5 ont été également analysées par EDX, et le spectre (**figure V.6**) montre que ces petites plaquettes sont constituées de : Al, Si et O.

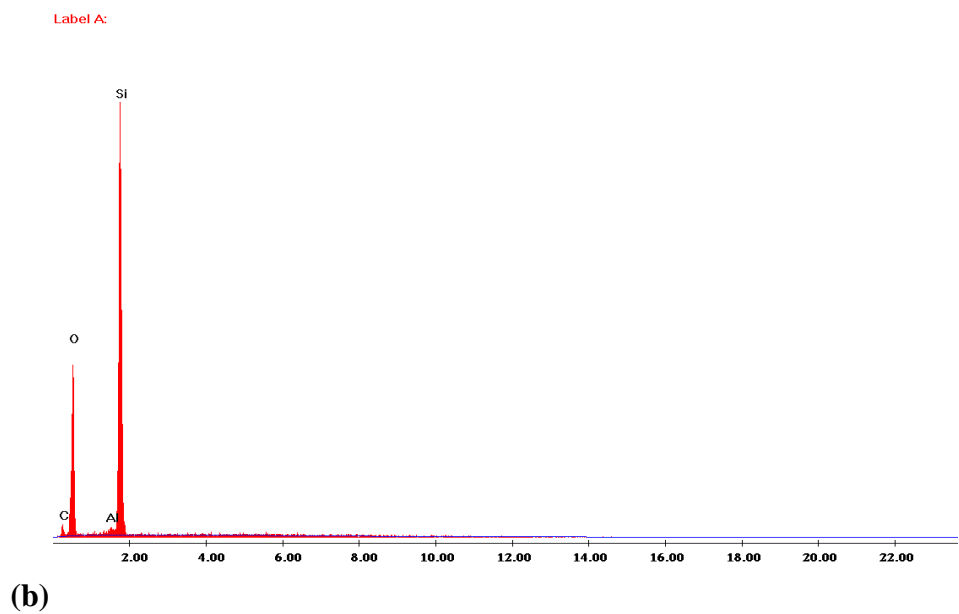
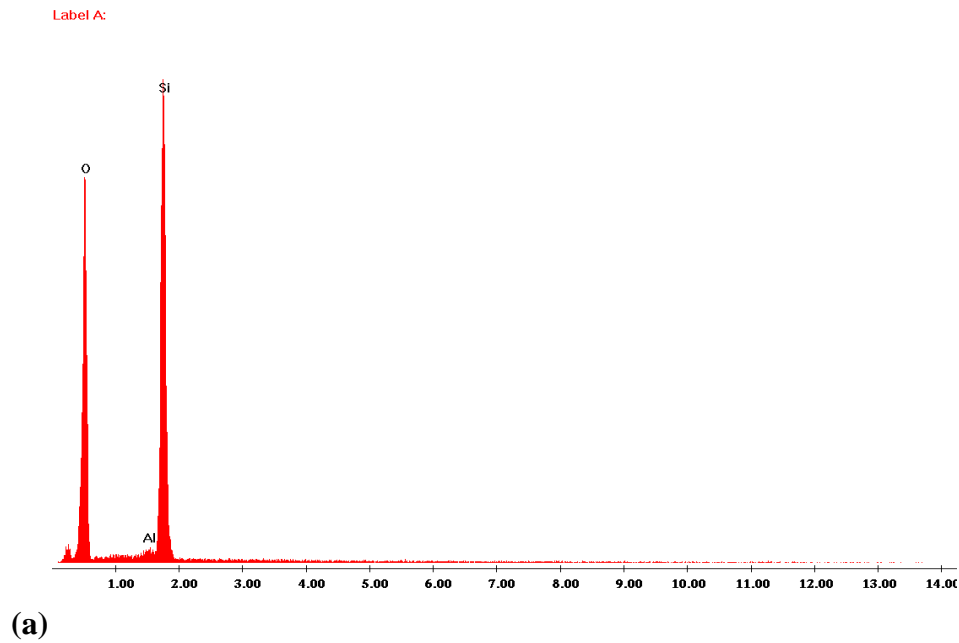


Figure V.6: Spectres EDX
(dispersion énergie des rayons) des éléments présents sur la surface externe de :
(a) : ZSM-5_{nitrate} et (b) : ZSM-5_{sulfate} .

Les résultats d'analyses par EDX indiqués sur le **tableau V.4** montrent que la ZSM-5 en milieu nitrate (a) et en milieu sulfate (b) possèdent un pourcentage élevé d'oxygène, environ (60.68% - 49.53%), suivi par le silicium (38.60% - 49.50%) et l'aluminium avec (0.72%-0.97%) respectivement.

Tableau V.4 : Pourcentage massique de la ZSM-5 en utilisant la dispersion d'énergie de rayons X (EDX) : (a) : milieu nitrate, (b) : milieu sulfate.

Élément	Poids %	Atomique %
O	60.68	73.03
Al	0.72	0.51
Si	38.60	26.46
Total	100.00	100.00

(a)

Élément	Poids %	Atomique %
O	49.53	63.26
Al	0.97	0.73
Si	49.50	36.01
Total	100.00	100.00

(b)

Le rapport molaire Si/Al est environ 50 et ce rapport concorde avec les valeurs théoriques qui correspondent au rapport de ces éléments dans la ZSM-5.

Les résultats obtenus par l'analyse chimique par fluorescence ont révélé la présence de ces éléments sous forme d'oxydes et qui sont mentionnés dans le **tableau V.5** ci- dessous :

Tableau V.5: Analyses chimique de la ZSM-5 (Poids %) :

(a) : milieu nitrate et (b) : milieu sulfate.

Elément	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl
ZSM-5 (1)	97.12	0.66	0.33	3.44	1.06	0.36	0.32	0.15	0.02

(a)

Elément	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl
ZSM-5 (2)	59.27	0.78	0.27	3.85	1.20	0.35	0.23	0.16	0.02

(b)

3-3 Analyse infrarouge à transformé de Fourier mode FTIR-ATR

La **figure V.7** montre le spectre ATR-FTIR de la zéolithe élaborée faujasite Y. Les bandes situées de 500 à 1500 cm^{-1} sont dues aux vibrations Si-O-Al, Si-O-Si, Si-O, Si-Al [8]. Les bandes situées entre 3750 et 3450 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Si-OH, Si-OH-Al et aux liaisons des groupes hydroxyle OH [9-11].

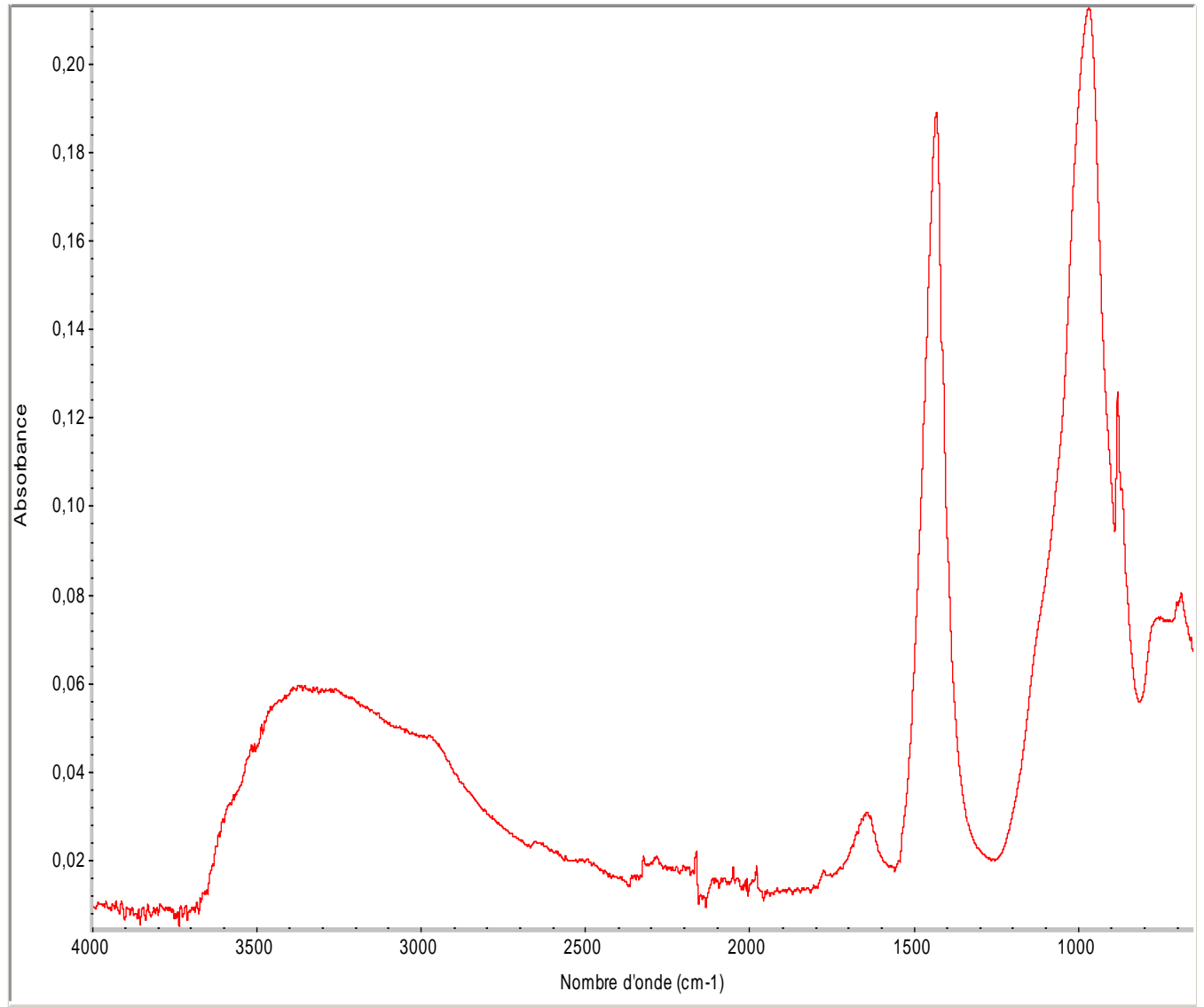


Figure V.7: spectre ATR-FTIR de la faujasite Y.

La **figure V.8** montre les spectres ATR-FTIR des zéolithes ZSM-5 élaborées.

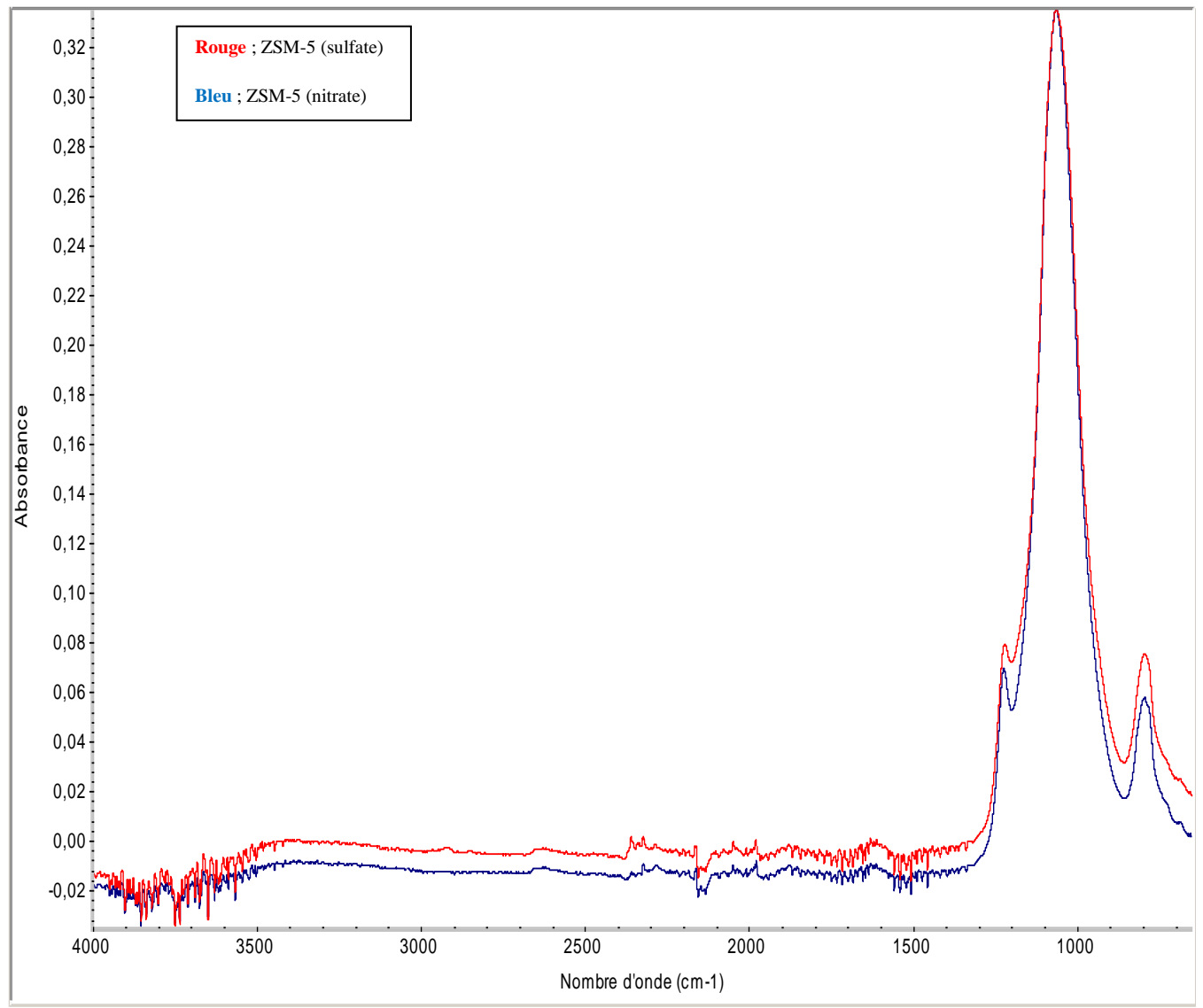


Figure V.8: spectre ATR-FTIR des ZSM-5.

Le spectre ATR-FTIR de la zéolithe ZSM-5 révèle la présence des mêmes bandes [12] dans les deux cas, sauf que l'intensité de celles-ci au milieu sulfate sont plus grandes qu'en milieu nitrate.

- Les bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H sont situées respectivement entre 3375-3775 cm^{-1} .

- La bande moyenne, qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} , est centrée vers 1631 cm^{-1} . Elle est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

- La bande d'absorption intense entre 900-1300 cm^{-1} est centrée vers 1225 cm^{-1} . Elle caractérise les vibrations de valence de la liaison Si-O.

- Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande de faible intensité aux alentours de 1065 cm^{-1} .

- La bande à 795 cm^{-1} a été affectée à Si-O (élongation symétrique).

3-4 Analyse thermogravimétrique ATG

Cette technique de caractérisation permet de suivre les variations de masse des échantillons lors d'un traitement thermique. Le traitement thermique des zéolithes entraîne l'élimination de matières organiques et la décomposition de certains minéraux souvent associés ainsi que le départ d'eau physiquement liée (déshydratation) et chimiquement liée (déshydroxylation).

Les résultats des analyses thermogravimétriques sont indiqués sur les diagrammes mentionnés dans **l'annexe II**. Nous observons qu'au-dessus de 100 °C on commence à observer le phénomène de déshydratation, et de 450 à 900 °C, il y a la déshydroxylation avec la décomposition de la matière organique.

3-5 Analyse de la surface spécifique par BET

La surface spécifique des différentes zéolithes élaborées est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale.

Les informations sont interprétées selon le modèle de **Brunauer, Emmett et Teller** (théorie BET) et ont donné des valeurs de surface spécifique estimées à :

10.7694 ± 0.0966 m²/g : pour la faujasite Y.

390.1334 ± 0.0000 m²/g : pour la ZSM-5_{nitrate}.

321.8847 ± 0.1148 m²/g : pour la ZSM-5_{sulfate}.

Ce sont donc des matériaux très poreux (masse volumique de 2 g/cm³). Elles présentent une très forte capacité d'hydratation ou de déshydratation ou encore une forte sélectivité pour retenir de nombreux polluants organiques ou minéraux.

Remarque : les différents calculs déterminant les quantités adsorbées et les pressions relatives ainsi que leurs représentations graphiques sont mentionnés dans **l'annexe III**.

4- Préparation des membranes

Après confirmation des structures des zéolithes élaborées par les différentes techniques de caractérisation, la faujasite Y est utilisée dans la dépollution organique pour l'élimination du bleu de méthylène et les zéolithes ZSM-5 sont utilisées dans la dépollution minérale pour l'élimination des ions métalliques (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}), par la technique de traitement membranaire. Les membranes sont élaborées à partir d'un polymère biodégradable, l'acétate de cellulose et d'un autre non biodégradable le polychlorure de vinyle, servant comme matrice et contenant différents pourcentages de zéolithe. Les films composites obtenus se comportent comme des filtres et les filtrats obtenus sont analysés par UV dans le cas de la dépollution organique et par SAA dans le cas de la dépollution minérale.

La méthode employée pour préparer les films de membranes composites « polymère/zéolithe » est la voie de la solvataion. Le polymère et la zéolithe sont dissous séparément dans un solvant approprié sous agitation mécanique constante et à la température ambiante. Les deux solutions sont alors mélangées sous agitation pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite étalé sur une surface en verre (20x20cm). Après évaporation du solvant, il se forme un film qu'on peut détacher facilement de la surface du verre. Les deux polymères utilisés sont le polychlorure de vinyle (PVC) et l'acétate de cellulose (AC) et leurs solvants respectifs sont le tétrahydrofurane et l'acétone.

Les pourcentages massiques en faujasite Y mélangées avec les polymères sont les suivants : 10%, 25% et 50% par rapport au poids total du polymère pour l'application de la dépollution organique. Les pourcentages massiques en ZSM-5 sont : 2%, 5% et 10% pour l'application de la dépollution minérale.

Les zéolithes utilisées dans la préparation des membranes dans tous les cas ont été broyées manuellement puis tamisées en utilisant un tamis de maille 45 μm , et l'épaisseur des membranes ainsi préparées pour l'élimination des polluants est comprise entre 0.03 et 0.04 mm (elle est déterminée à l'aide de pied de palmer).

Les membranes préparées sont ensuite testées pour leurs effets de dépollution des solutions aqueuses contenant les différents polluants organiques et minérales.

4.1. Dépollution organique

4-1.a Préparation de la solution mère du colorant

La solution mère a été préparée avec une concentration initiale égale à 2.5×10^{-5} mole/l, et à partir de cette solution stock, des solutions filles ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage du colorant (les solutions de bleu de méthylène ont un pH environ 6.15) et le tableau suivant représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration ;

Les concentrations à l'équilibre (C_e) du bleu de méthylène sont déterminées à partir de l'absorption en UV, à la longueur d'onde, $\lambda_{\max} = 663 \text{ nm}$.

Tableau V.6: Variation de l'absorbance en fonction de la concentration pour différentes solutions de bleu de méthylène.

Solutions	Concentrations des solutions filles (mole/l)	Volume prélevé de la solution mère en ml	Volume du H ₂ O pour ajuster à 50 ml	Absorbance du Bleu de méthylène
1	0	0	50	0
2	1.5×10^{-5}	30	20	1.103
3	1.75×10^{-5}	35	15	1.368
4	2×10^{-5}	40	10	1.601
5	2.25×10^{-5}	45	5	1.878
6	2.5×10^{-5}	50	0	2.107

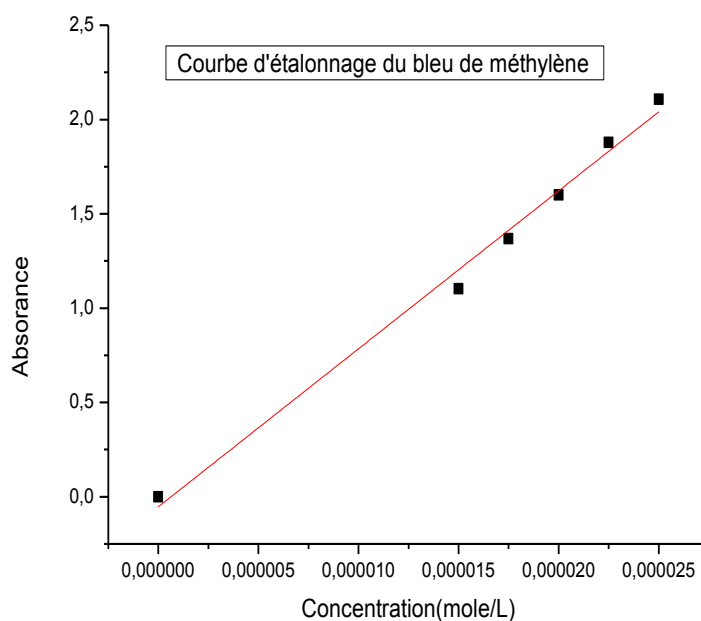


Figure V.9: courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène.

La régression linéaire de la courbe précédente ainsi que les facteurs de corrélation sont les suivants :

Tableau V.7: Les facteurs de corrélation de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

Les facteurs	Le bleu de méthylène
Interception	-0.05303
Pente	83751.57895
R ²	0.99024

4-1.b Traitement membranaire

Comme expliqué précédemment, on filtre un volume de **30 ml** de solution mère contenant le colorant à travers les membranes composites ; en polychlorure de vinyle/faujasite Y et en acétate de cellulose/faujasite Y séparément. Les filtrats obtenus sont analysés par UV pour connaître la capacité d'élimination du colorant sur les deux membranes composites. La procédure est répétée jusqu'à saturation de la membrane. La filtration est réalisée sous pression (environ 12 bars) à température ambiante (21°C) et l'absorbance de la solution mère est $A=2,107$.

Les résultats obtenus pour les concentrations finales des filtrats sont mentionnés dans les tableaux suivants :

Tableau V.8: Résultats d'adsorption du colorant sur les membranes en polychlorure de vinyle.

Membrane	Nombre de filtrations	Absorbance du bleu de méthylène	Concentration finale des filtrats en BM (mole/l)
Pvc	5	1.774	2.10×10^{-5}
pvc/faujasite 10%	5	1.665	1.975×10^{-5}
pvc/faujasite 25%	3	1.580	1.87×10^{-5}
pvc/faujasite 50%	1	1.522	1.80×10^{-5}

Tableau V.9: Résultats d'adsorption du colorant sur les membranes en acétate de cellulose.

Membrane	Nombre de filtrations	Absorbance du bleu de méthylène	Concentration finale des filtrats en BM (mole/l)
a.c	4	1.989	2.36×10^{-5}
a.c/faujasite 10%	3	1.965	2.33×10^{-5}
a.c/faujasite 25%	1	1.950	2.31×10^{-5}
a.c/faujasite 50%	/	/	/

La figure V.10 présente les graphes des concentrations finales des filtrats en fonction de nombre de filtration :

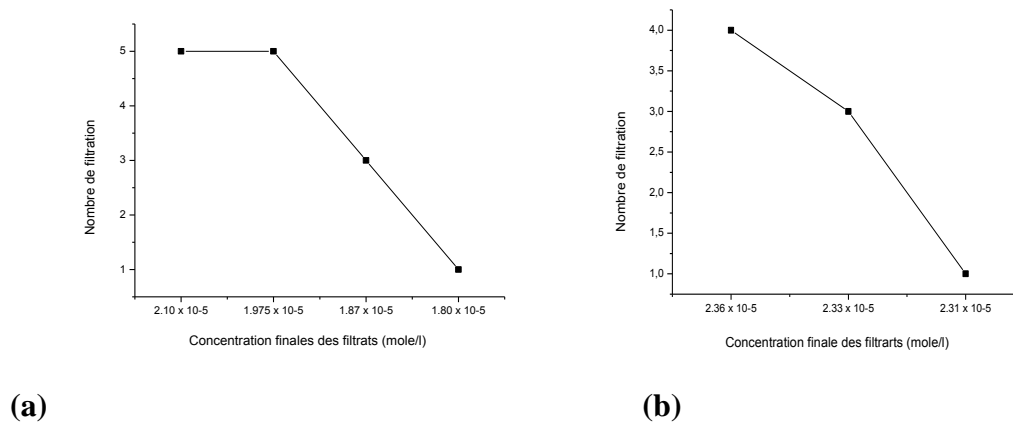


Figure V.10: graphes de nombre de filtration en fonction des concentrations finales sur les membranes (a) : en PVC (b) : en AC.

On constate d'après les deux graphes précédents une diminution progressive et rapide dans le premier cas qui atteint une concentration finale égale à 1.80×10^{-5} mole/l au dernier état de saturation de la membrane, et une même diminution lente est constatée dans le second graphique.

4-1.c Analyse par MEB des membranes

Plusieurs acquisitions d'images ont été réalisées sur la surface des échantillons dans plusieurs zones et avec plusieurs grossissements pour mettre en évidence la porosité surfacique des deux types de membranes d'abord à blanc et sans addition de la zéolithe, donc une estimation éventuelle sur les paramètres de rétention de colorant sur les deux types de membranes.

La membrane de PVC (**Figure V.11a**) à blanc montre clairement une surface homogène apparemment très lisse, alors que la membrane dans la **Figure V.11c** montre la présence de particule de zéolithes qui est ici de 10% du poids de PVC. Au fur et à mesure que l'on augmente le taux de zéolithe la densité de ces particules augmente comme le montre la **Figure V.11e** où le taux est de faujasite est de 50%. On observe le même effet pour les membranes faujasite/ AC (**fig. V.11 (b ; d ; g ; h)**).

L'ajout des différents pourcentage de la zéolithe (faujasite Y) aux membranes favorise l'occupation par les particules de ce matériau poreux dans les deux cas (films en PVC et en AC).

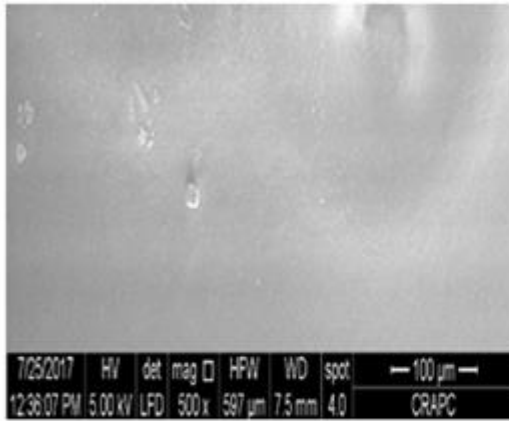


Figure V 11a

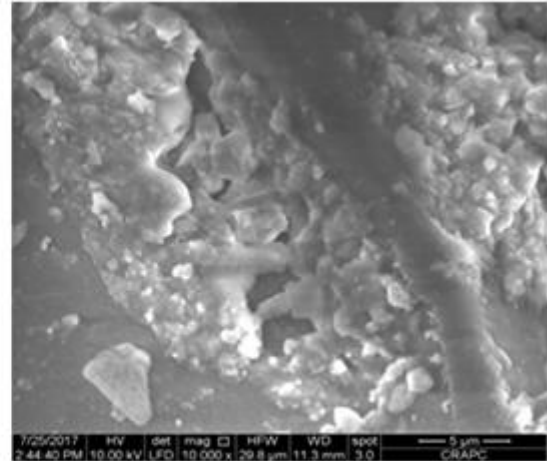
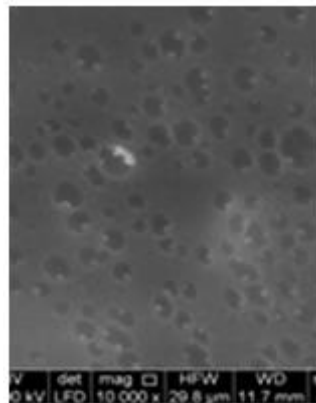


Figure V.11b

Figure V.11: Clichés MEB des membranes à blanc ; (a) : PVC ; (b) : AC.



FigureV.11c

Figure V.11c: Clichés MEB des membranes PVC /faujasite Y 25% avant l'ajout du colorants.

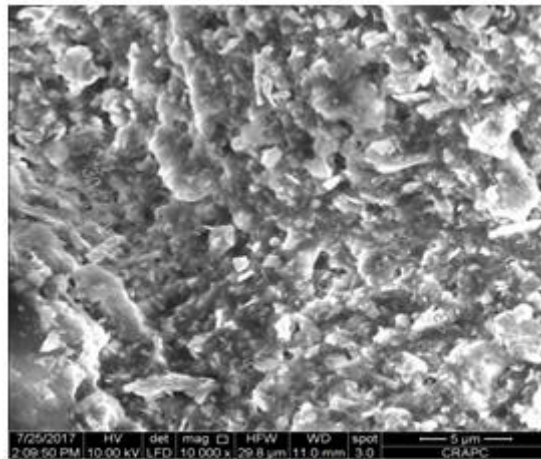
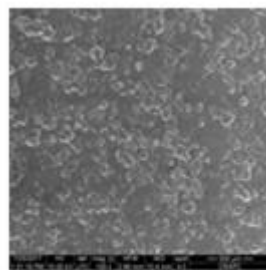
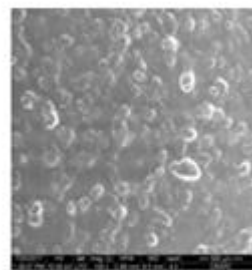


Figure V.11d

Figure V.11d: Clichés MEB des membranes AC/faujasite Y 10% avant l'ajout du colorants.

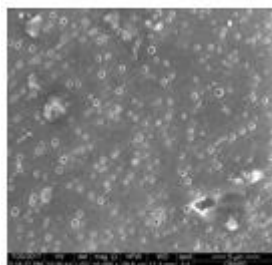


Figures V.11 (e)

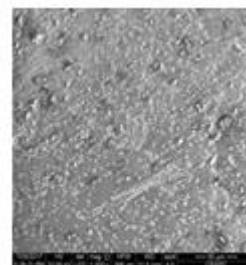


(f)

Figure V.11(e) ; (f) : Clichés MEB des membranes PVC /faujasite Y 50% à l'état de saturation avant et après élimination du colorant.



Figures V.11 (g)



(h)

Figure V.11 (g) ; (h) : Clichés MEB des membranes AC/faujasite Y 25% à l'état de saturation avant et après élimination du colorant.

- Les membranes après l'ajout de colorant montre qu'il y a un rétrécissement des pores en comparant ces derniers avec ceux qui sont distribués dans les membranes qui sont élaborées à blanc sans traitement membranaire (**Figure V.11 (a) et (b)**) ce qui peut s'expliquer par l'accumulation de ce colorant dans ces pores, sauf que la diminution de la taille des pores dans le cas où les membranes sont élaborées en PVC est plus significatif par rapport à ceux qui sont élaborées en AC vu leurs porosité surfacique (de PVC est supérieure de celle de l'AC).

- Les membranes composites élaborées en PVC/faujasite Y et en AC/faujasite Y avant leurs saturations par le colorant (25% (**11c**) et 10% (**11d**) respectivement) nous ont permis de remarquer que l'addition de certains pourcentages de zéolithe favorisent l'occupation membranaire en particules (augmentation de la distribution des particules et des pores en conséquence) dans les deux cas vu les propriétés physico-chimiques de ce matériau poreux ajouté qui conduit vers une élimination élevée du bleu de méthylène en la comparant avec le cas précédent (membranes à blanc sans addition de zéolithe).

- Les membranes composites en PVC /faujasite Y et en AC/faujasité Y à l'état de saturation avant et après élimination du colorant (50% (**11e, 11f**) et 25% (**11g, 11h**) successivement) indiquent toujours qu'il y a une fixation des particules des zéolithes laquelle est stimulée par l'augmentation du pourcentage de ce matériaux poreux , donc une augmentation du pourcentage de rétention du polluant, sauf que, l'état de saturation de ces membranes composites n'est pas le même dans les deux cas.

- Toutes ces remarques sont en accord avec les valeurs expérimentales trouvées (**Tableau V.8 et V.9**), en analysant à chaque fois les filtrats obtenus par UV pour connaitre la capacité d'élimination du colorant.

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté l'existence d'une rétention sélective pour les polymères utilisés ; cependant la rétention est plus grande avec les membranes élaborées à partir de PVC qu'avec les membranes élaborées avec l'acétate de cellulose. Il ressort que la rétention des membranes est proportionnelle à la concentration en faujasite Y et que les membranes composites sont plus efficaces pour l'élimination du colorant organique (BM). Cette efficacité est liée à la capacité d'adsorption de la faujasite Y.

Cette sélection est liée aux points suivants :

- La taille des pores de la faujasite
- Critères d'affinité entre les molécules ou les ions et la membrane
- La taille des pores de la matrice (PVC et acétate de cellulose).
- La nature de l'interaction avec la matrice (exemple le chlore dans le cas du PVC) .
- Interaction avec l'oxygène dans le cas de l'acétate de cellulose, beaucoup de groupements OH sont bloqués par les liaisons hydrogène inter-chaînes.

Finalement on peut conclure que la dépollution organique est meilleure avec les membranes élaborées en PVC du fait de leurs propriétés physicochimiques plus intéressantes par rapport à celles des membranes préparées avec l'acétate de cellulose. Les pores de l'acétate sont en effet rapidement saturés et n'ont éliminé qu'une petite quantité du colorant.

4-2 Dépollution minérale :

4-2.a Préparation des solutions mères contenant les ions métalliques :

Les solutions mères ont été préparées avec une concentration initiale égale à **5 mg/l**, et à partir des solutions stocks, des solutions filles ont été préparées pour tracer les courbes d'étalonnage des ions métalliques suivants : (**Fe²⁺**, **Co²⁺**, **Ni²⁺**, **Cu²⁺**, **Cd²⁺** et **Pb²⁺**).

Les tableaux suivants présentent la variation de la concentration en fonction de l'absorbance des différents ions métalliques :

Tableau V.10: Variation de la concentration en fonction de l'absorbance des différents ions métalliques :

(a) Fe²⁺, (b) Co²⁺, (c) Ni²⁺, (d) Cu²⁺, (e) Cd²⁺, (f) Pb²⁺.

N°	Concentration (mg/l)	Absorbance
1	0	0.02497
2	1	0.1967
3	2	0.3318
4	3	0.4316
5	5	0.6699
6	8	0.9432

(a)

N°	Concentration (mg/l)	Absorbance
1	0	0.02467
2	1	0.2151
3	2	0.3365
4	3	0.4218
5	5	0.6467
6	8	0.8799

(b)

N°	Concentration (mg/l)	Absorbance
1	0	0.07627
2	1	0.3244
3	2	0.4414
4	3	0.5363
5	5	0.7615
6	8	0.017

(c)

N°	Concentration (mg/l)	Absorbance
1	0	0.00359
2	1	0.05108
3	2	0.1101
4	3	0.1835
5	5	0.3074
6	8	0.4669

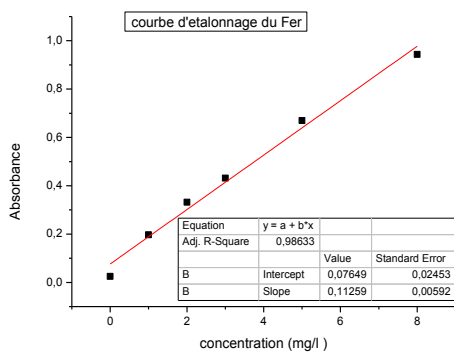
(d)

N°	Concentration (mg/l)	Absorbance
1	0	0
2	1	0.1006
3	2	0.2137
4	3	0.3001
5	5	0.4632
6	8	0.6246

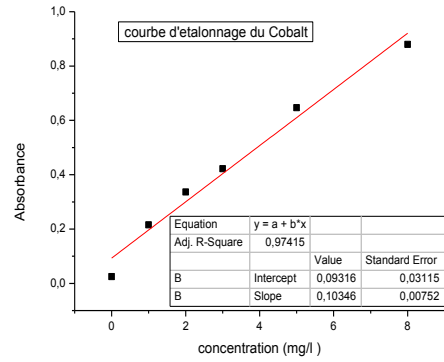
(e)

N°	Concentration (mg/l)	Absorbance
1	0	0
2	1	0.2167
3	2	0.3176
4	3	0.4108
5	5	0.575
6	8	0.8479

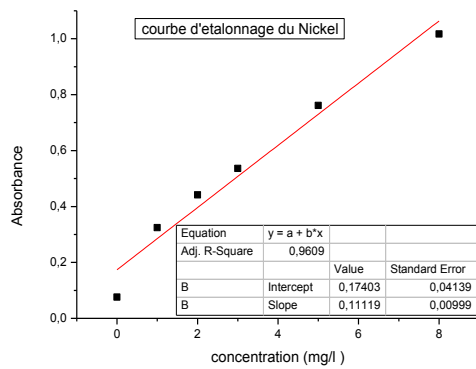
(f)



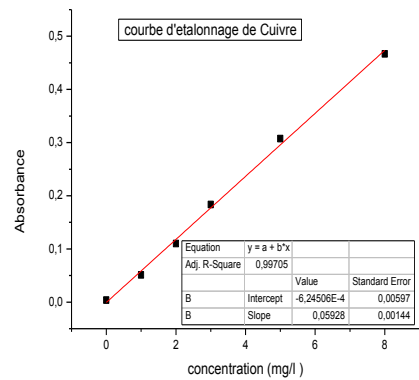
(a)



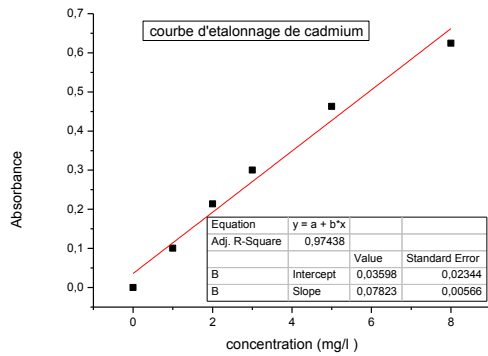
(b)



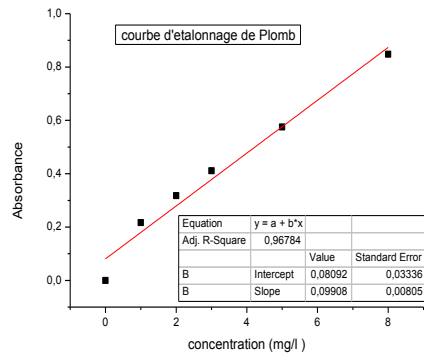
(c)



(d)



(e)



(f)

**Figure V.12 : courbes d'étalonnage des ions métalliques de :
(a) Fe²⁺, (b) Co²⁺, (c) Ni²⁺, (d) Cu²⁺, (e) Cd²⁺, (f) Pb²⁺.**

4-2.b Traitement membranaire :

Comme nous l'avons conçu précédemment, on filtre les solutions mères (de concentration initiale = 5 mg/l) contenant les ions métalliques à travers les membranes composites ; en poly chlorure de vinyle/ ZSM-5 et en acétate de cellulose/ ZSM-5 séparément (en testant la ZSM-5_{nitrate} et la ZSM-5_{sulfate} à chaque fois et séparément aussi), et les filtrats obtenus sont analysés par SAA pour connaître la capacité d'élimination sur les deux membranes composites.

Les résultats obtenus des concentrations finales des filtrats ainsi que les pourcentages de rétention sont mentionnées dans les tableaux suivants :

Tableau V.11 : Concentrations des filtrats des ions métalliques sur les membranes en poly chlorure de vinyle.

La membrane	[conc] finale des filtrats de Fe (mg/l)	[conc] finale des filtrats de Co (mg/l)	[conc] finale des filtrats de Ni (mg/l)	[conc] finale des filtrats de Cu (mg/l)	[conc] finale des filtrats de Cd (mg/l)	[conc] finale des filtrats de Pb (mg/l)
PVC	4.944	4.363	4.345	3.199	1.481	0.8209
P/Z _{nitrate} 2%	4.8	4.056	4.009	3.052	1.400	0.7519
P/Z _{sulfate} 2%	4.884	4.286	4.270	3.117	1.472	0.7973
P/Z _{nitrate} 5%	4.657	3.977	3.746	2.975	1.340	0.7272
P/Z _{sulfate} 5%	4.754	4.026	3.984	3.030	1.382	0.7439
P/Z _{nitrate} 10%	4.321	3.851	3.564	2.587	1.288	0.6294
P/Z _{sulfate} 10%	4.641	3.951	3.708	2.974	1.336	0.7117

Tableau V.12 : Concentrations des filtrats des ions métalliques sur les membranes en acétate de cellulose.

La membrane	[conc] finale des filtrats de Fe (mg/l)	[conc] finale des filtrats de Co (mg/l)	[conc] finale des filtrats de Ni (mg/l)	[conc] finale des filtrats de Cu (mg/l)	[conc] finale des filtrats de Cd (mg/l)	[conc] finale des filtrats de Pb (mg/l)
A.C	4.963	4.388	4.520	3.500	1.607	0.8975
P/Z _{nitrate} 2%	4.886	4.154	4.153	3.179	1.570	0.7952
P/Z _{sulfate} 2%	4.936	4.323	4.326	3.194	1.585	0.8348
P/Z _{nitrate} 5%	4.722	4.098	3.810	3.173	1.555	0.7322
P/Z _{sulfate} 5%	4.833	4.130	4.124	3.176	1.566	0.7826
P/Z _{nitrate} 10%	4.525	4.046	3.600	3.123	1.532	0.6631
P/Z _{sulfate} 10%	4.643	4.094	3.763	3.161	1.543	0.7289

Tableau V.13: Pourcentage de rétention sur les membranes en PVC et en Acétate de cellulose.

La membrane	% d'élimination De Fer	% d'élimination De Cobalt	% d'élimination De Nickel	% d'élimination De Cuivre	% d'élimination De Cadmium	% d'élimination De Plomb
En pvc	1.12%	12.74%	13.1%	36.02%	70.38%	83.58%
En Ac	0.74%	8.24%	9.6%	30%	67.86%	82.05%

D'après les résultats obtenus nous avons constaté l'existence d'une rétention sélective pour les ions métalliques choisis selon leurs rayon ioniques « $R_{Fe}=55$ pm, $R_{Co}=65$ pm, $R_{Ni}=69$ pm, $R_{Cu}=73$ pm, $R_{Cd}=95$ pm et $R_{Pb}=119$ pm », ainsi que pour les polymères utilisés cependant le pourcentage de rétention est plus grand avec les membranes élaborées avec le PVC que les membranes élaborées avec l'acétate de cellulose et il est a remarqué que la rétention des membranes est proportionnelle avec sa concentration en ZSM-5 et elle est plus grande dans le cas de la zéolithe élaborée utilisant le nitrate comme source d'aluminium vu sa surface spécifique en comparaison avec celle qui est préparée avec le sulfate comme source d'aluminium .

Finalement on peut conclure que la dépollution minérale est meilleure avec les membranes élaborées en PVC.

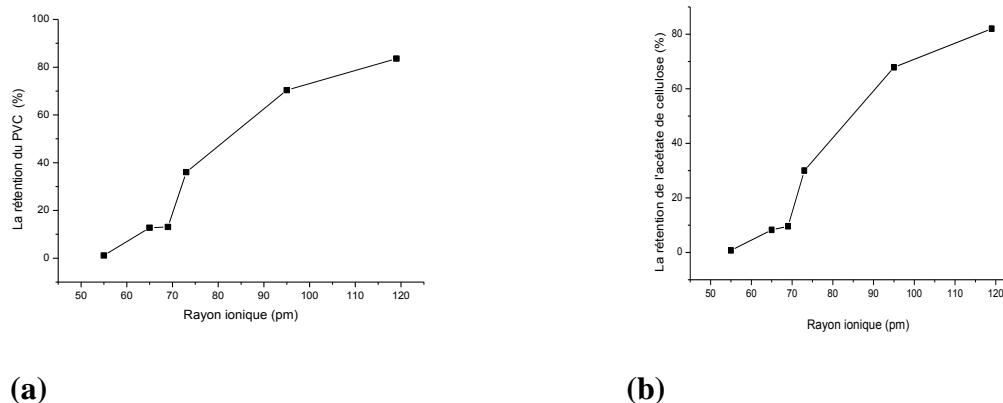


Figure V.13 : Variation de la rétention en fonction des rayons ioniques des différents ions ; (a) Sur le PVC, (b) Sur l'acétate de cellulose.

Références bibliographiques :

- [1] M. Guisnet et F. R. Ribeiro, *Les Zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*. France: EDP Sciences, 2006.
- [2] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, et J. V. Smith, « Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve », *Nature*, vol. 271, no 5645, p. 512-516, févr. 1978.
- [3] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Micropor. Mesopor. Mater.* 152 (2012) 1–8.
- [4] I. Kabalan, G. Rioland, H. Nouali, B. Lebeau, S. Rigolet, M.B. Fadlallah, J. Toufaily, T. Hamiyeh, T.J. Daou, *RSC Adv.* 4 (2014) 37353–37358.
- [5] L. Tzanis, H. Nouali, T.J. Daou, M. Soulard, J. Patarin, *Mater. Lett.* 115 (2014) 229–232.
- [6] R. M. Milton, , *Brevet US2882244*, 1959.
- [7] D.W. Breck, , *Brevet US 3130007*, 1964.
- [8] D.W. Breck, *Zeolite Molecular sieves-Structure chemistry and use*, Ed. Wiley Interscience, New York, (1974).
- [9] Z.Z. Wang, I. Kumakiri, K. Tanaka, X.S. Chen, H. Kita, NaY zeolite membranes with high performance prepared by a variable-temperature synthesis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 182 (2013) 250–258.
- [10] D. Nibou, PhD thesis, University of Science and Technology Houari Boumediene, Algiers, Algeria (1999).
- [11] *Zeolite Characterization and Catalysis*, Springer Science and Business Media, 2009, p: 200-206.
- [12] E. Galan, *Applied Clay Science.* 10 (1996) 477–90.

CONCLUSION GENERALE :

L'objectif principal de cette thèse est l'élaboration de différents types de zéolithes : faujasite Y et ZSM-5, par différentes méthodes de synthèse ; soit par cristallisation du gel, ou bien par voie hydrothermale, et leurs caractérisations par différentes techniques de caractérisation morphologiques et structurales, et leurs utilisations dans le traitement des effluents aqueux contenant des polluants organiques (colorants) et minéraux (ions métalliques). Dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés applicables à la dépollution des solutions aqueuses, on a utilisé des membranes à matrice mixte contenant ces zéolithes de synthèse comme charge microporeuse. Ces membranes se comportent comme des filtres, et elles sont utilisées dans la dépollution par la technique de traitement membranaire.

La première étape du travail accompli dans le cadre de cette thèse consistait en une recherche bibliographique des informations disponibles concernant les différentes techniques et matériaux poreux utilisés dans le traitement membranaire, la présentation sur l'origine, la synthèse et les propriétés des matériaux membranaires zéolithiques et la discussion des différents types et sources de pollution. Cette recherche bibliographique porte aussi sur les paramètres de pollution des eaux qu'on trouve notamment les métaux lourds et les colorants et leurs degrés de toxicité, ainsi qu'aux procédés conventionnels de traitement des eaux chargés par ces polluants et particulièrement la filtration membranaire.

A la lumière des résultats, il apparaît que ;

L'analyse élémentaire des différents matériaux zéolithiques est en accord avec la littérature et montre que ce sont des matériaux aluminosilicates.

La DRX révèle la présence des phases principales caractéristiques à ces types de zéolithes.

Les images de MEB montrent que la surface est toujours hétérogène, irrégulière et poreuse.

Les spectres IR montrent une distribution similaire des pics identifiés pour les zéolithes avec un changement marqué dans la section d'élongation, dont les groupes fonctionnels sont de type : T-O-T, T-O, T-O-H (où T peut être Si ou Al).

L'analyse BET montre que les matériaux sont très poreux (masse volumique de 2 g/cm³), et présentent une très forte capacité d'hydratation ou de déshydratation ou encore une forte sélectivité pour retenir de nombreux polluants organiques ou minéraux (**Annexe III**).

Les membranes composites obtenues sont utilisées comme filtres pour l'élimination des ions métalliques (Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺), des solutions aqueuses et pour l'élimination du colorant (bleu de méthylène) par la technique du traitement membranaire.

Les filtrats obtenus sont analysés, et les résultats obtenus montrent l'existence d'une rétention sélective qui augmente en générale avec l'augmentation de la concentration en zéolithe.

Cette étude ouvre certains nombres de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux poreux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques et/ ou même à la potabilisation des eaux, et ce travail a permis aussi d'approfondir les connaissances sur ce type de matériaux membranaires et leurs caractérisations et met en évidence plusieurs idées sur la réalisation future d'autres structures plus spécifiques et plus performantes de membranes zéolithiques.

Annexes

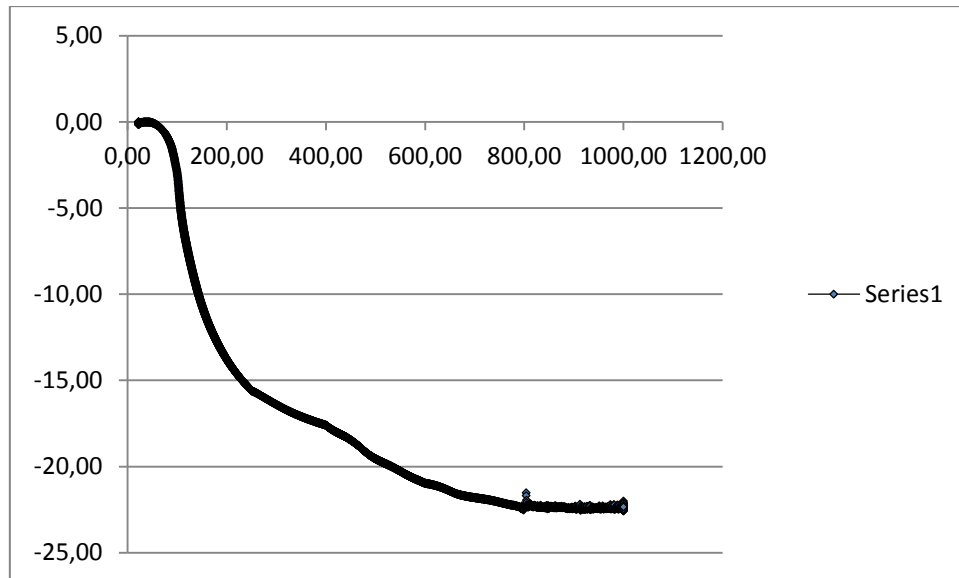
ANNEXE I

Les différentes sources de réactifs, leurs formules et leurs fournisseurs sont cités dans le tableau suivant :

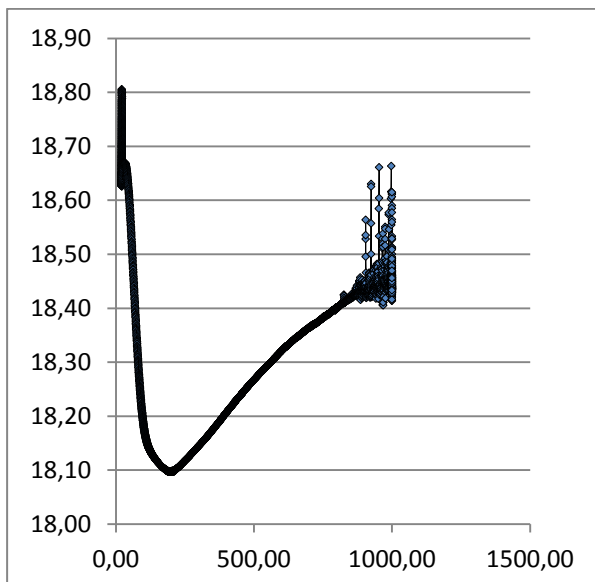
<i>Réactifs</i>	<i>Formules chimiques</i>	<i>Fournisseurs</i>	<i>Pureté</i>
Oxyde de silicium	SiO_2	Merck	98%
Hydroxyde d'aluminium	Al(OH)_3	Riedel de Haën	65%
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma Aldrich	$\geq 98\%$
Tétra propyl ammonium bromide	TPABr	Sigma Aldrich	98%
Fluorure d'ammonium	NH_4F	Sigma Aldrich	$\geq 98\%$
Nitrate d'aluminium	$\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Pan reac	98%
Sulfate d'aluminium	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Pan reac	98 - 105%
Polychlorure de vinyle	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$	TINDAL	/
Acétate de cellulose	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Aldrich Chemistry	/
Tétrahydrofurane	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Fluka	$\geq 99\%$
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Biochem chemopharma	99.78%
Bleu de Méthylène	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	Fluka Chemika	/
Chlorure de fer	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	99%
Chlorure de cobalt	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	99.0 - 102 %
Chlorure de nickel	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	$\geq 98.0 \%$
Chlorure de cuivre	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	$\geq 99.0 \%$
Chlorure de cadmium	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck Darmstadt	$\geq 99.0 \%$
Chlorure de plomb	PbCl_2	Merck	99.5%

ANNEXE II

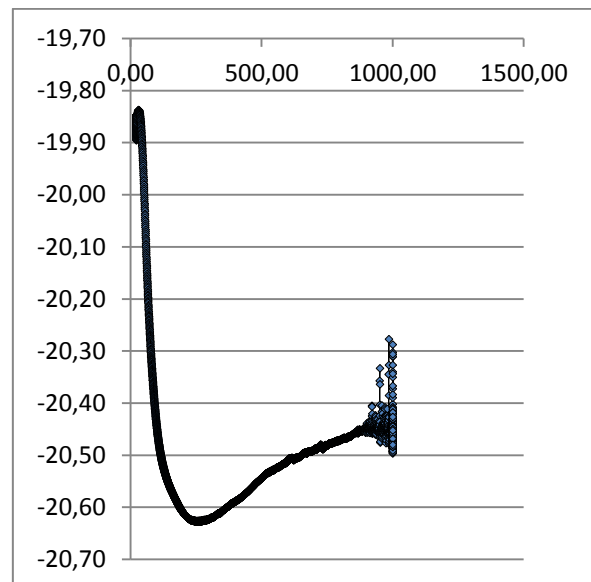
Les représentations graphiques de l'analyse thermogravimétrique des différentes zéolites sont mentionnées dans cette annexe :



ATG DE LA FAUJASITE Y



ATG DE LA ZSM-5_{Nitrate}



ATG DE LA ZSM-5_{Sulfate}

ANNEXE III

Les différents calculs déterminant les quantités adsorbées et les pressions relatives des différentes zéolithes ainsi que leurs représentations graphiques sont mentionnés dans cette annexe :

Sample: Echantillon 1
Operator: Cecile Vallieres
Submitter: Beatrice George
File: C:\MicroActive for TriStar II ...\Echantillon 1 BG.SMP

Started:	7/5/2017 3:00:45 PM	Analysis Adsorptive:	N2
Completed:	7/5/2017 9:32:32 PM	Analysis Bath Temp.:	77.350 K
Report Time:	7/6/2017 2:18:44 PM	Thermal Correction:	No
Sample Mass:	0.8645 g	Warm Free Space:	10.7615 cm ³ Measured
Cold Free Space:	26.8760 cm ³	Equilibration Interval:	5s
Low Pressure Dose:	None	Sample Density:	2.000 g/cm ³
Automatic Degas:	No		

BET Surface Area Report

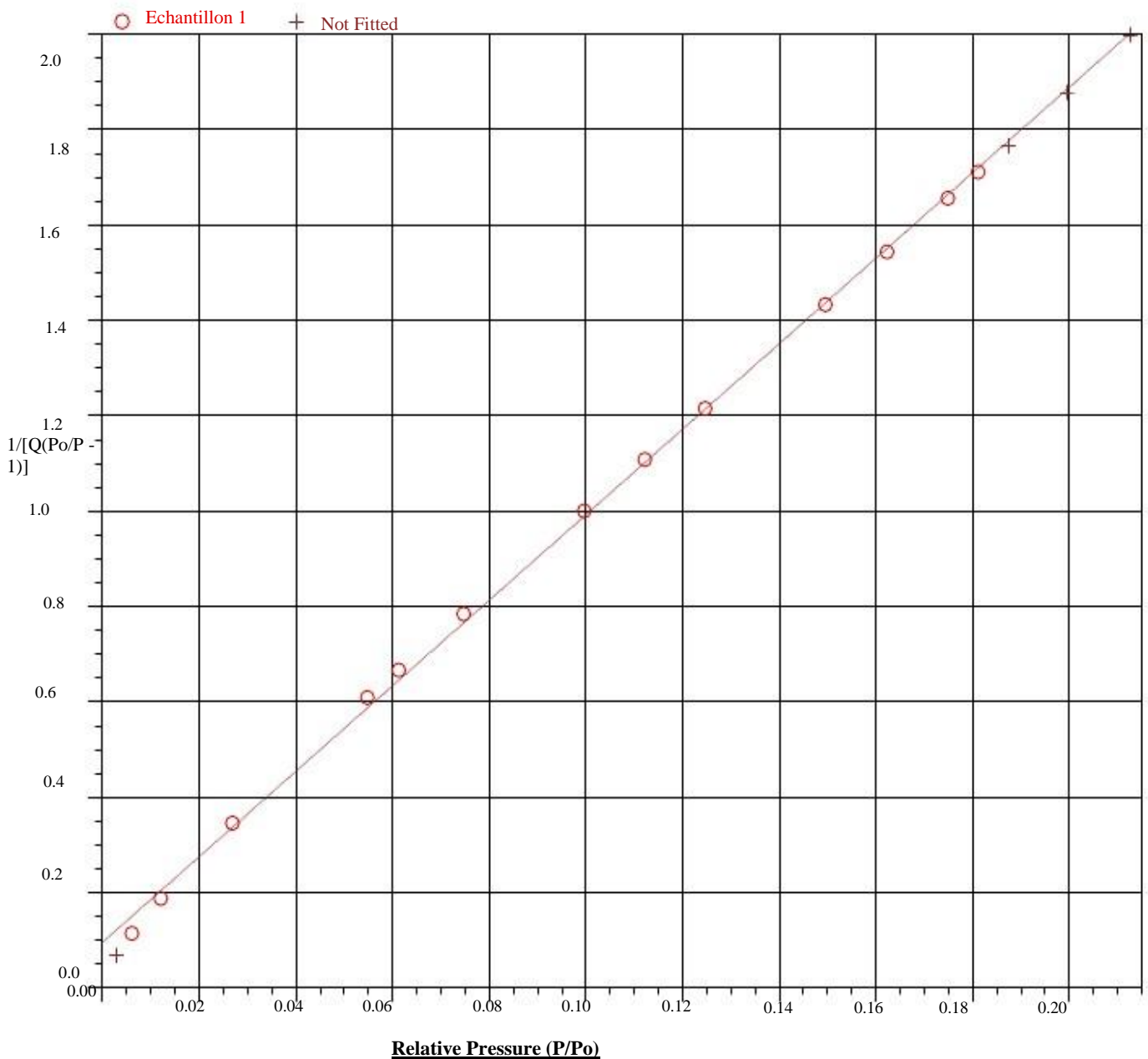
BET Surface Area: 10.7694 ± 0.0966 m²/g
Slope: 8.964943 ± 0.080731 g/mmol
Y-Intercept: 0.093951 ± 0.009060 g/mmol
C: 96.421065
Qm: 0.11039 mmol/g
Correlation Coefficient: 0.9995543
Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm²

Relative Pressure (P/Po)	Quantity Adsorbed (mmol/g)	1/[Q(Po/P - 1)]
0.006181837	0.05493	0.11324
0.012217748	0.06631	0.18653
0.027038055	0.08065	0.34457
0.054900317	0.09563	0.60746
0.061413899	0.09842	0.66485
0.074863799	0.10341	0.78255
0.099772002	0.11094	0.99897
0.112319882	0.11435	1.10650
0.124793806	0.11752	1.21332
0.149664715	0.12299	1.43111
0.162407906	0.12573	1.54215
0.175027112	0.12825	1.65425
0.181275622	0.12954	1.70923

Sample: Echantillon 1
 Operator: Cecile Vallieres
 Submitter: Beatrice George
 File: C:\MicroActive for TriStar II ...\Echantillon 1 BG.SMP

Started:	7/5/2017 3:00:45 PM	Analysis Adsorptive:	N2
Completed:	7/5/2017 9:32:32 PM	Analysis Bath Temp.:	77.350 K
Report Time:	7/6/2017 2:18:44 PM	Thermal Correction:	No
Sample Mass:	0.8645 g	Warm Free Space:	10.7615 cm ³ Measured
Cold Free Space:	26.8760 cm ³	Equilibration Interval:	5s
Low Pressure Dose:	None	Sample Density:	2.000 g/cm ³
Automatic Degas:	No		

BET Surface Area Plot



Sample: Echantillon 2
 Operator: Cecile Vallieres
 Submitter: Beatrice George
 File: C:\MicroActive for TriStar II ...\Echantillon 2 BG.SMP

Started:	7/5/2017 3:00:45 PM	Analysis Adsorptive:	N2
Completed:	7/5/2017 9:32:32 PM	Analysis Bath Temp.:	77.350 K
Report Time:	7/6/2017 2:20:27 PM	Thermal Correction:	No
Sample Mass:	0.3473 g	Warm Free Space:	11.4705 cm ³ Measured
Cold Free Space:	29.7764 cm ³	Equilibration Interval:	5s
Low Pressure Dose:	None	Sample Density:	2.000 g/cm ³
Automatic Degas:	No		

BET Surface Area Report

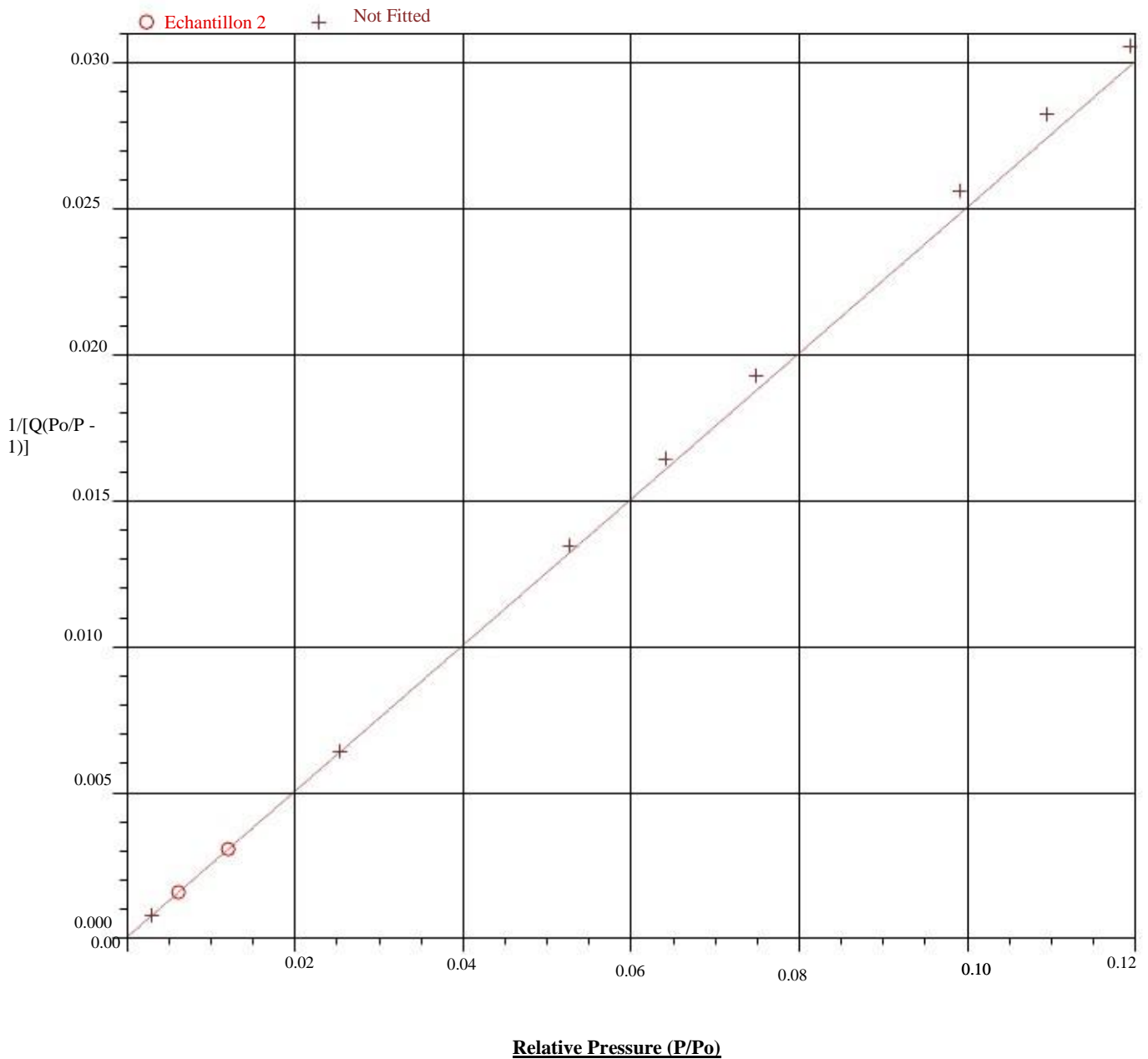
BET Surface Area: 390.1334 ± 0.0000 m²/g
 Slope: 0.250045 ± 0.000000 g/mmol
 Y-Intercept: 0.000021 ± 0.000000 g/mmol
 C: 11852.626198
 Qm: 3.99894 mmol/g
 Correlation Coefficient: 1.0000000
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm²

Relative Pressure (P/Po)	Quantity Adsorbed (mmol/g)	1/[Q(Po/P - 1)]
0.006171188	3.96984	0.00156
0.012106244	4.02027	0.00305

Sample: Echantillon 2
 Operator: Cecile Vallieres
 Submitter: Beatrice George
 File: C:\MicroActive for TriStar II ...\Echantillon 2 BG.SMP

Started:	7/5/2017 3:00:45 PM	Analysis Adsorptive:	N2
Completed:	7/5/2017 9:32:32 PM	Analysis Bath Temp.:	77.350 K
Report Time:	7/6/2017 2:20:27 PM	Thermal Correction:	No
Sample Mass:	0.3473 g	Warm Free Space:	11.4705 cm ³ Measured
Cold Free Space:	29.7764 cm ³	Equilibration Interval:	5s
Low Pressure Dose:	None	Sample Density:	2.000 g/cm ³
Automatic Degas:	No		

BET Surface Area Plot



Sample: Echantillon 3
 Operator: Cecile Vallieres
 Submitter: Beatrice George
 File: C:\MicroActive for TriStar II ...\Echantillon 3 BG.SMP

Started:	7/5/2017 3:00:45 PM	Analysis Adsorptive:	N2
Completed:	7/5/2017 9:32:32 PM	Analysis Bath Temp.:	77.350 K
Report Time:	7/6/2017 2:21:38 PM	Thermal Correction:	No
Sample Mass:	0.4149 g	Warm Free Space:	10.5057 cm ³ Measured
Cold Free Space:	27.1427 cm ³	Equilibration Interval:	5s
Low Pressure Dose:	None	Sample Density:	2.000 g/cm ³
Automatic Degas:	No		

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 321.8847 ± 0.1148 m²/g
 Slope: 0.303051 ± 0.000108 g/mmol
 Y-Intercept: 0.000036 ± 0.000002 g/mmol
 C: 8424.231912
 Qm: 3.29938 mmol/g
 Correlation Coefficient: 0.9999999
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm²

Relative Pressure (P/Po)	Quantity Adsorbed (mmol/g)	1/[Q(Po/P - 1)]
0.003084268	3.19357	0.00097
0.006001635	3.25252	0.00186
0.012424637	3.30889	0.00380
0.025959730	3.37253	0.00790

Sample: Echantillon 3
 Operator: Cecile Vallieres
 Submitter: Beatrice George
 File: C:\MicroActive for TriStar II ...\Echantillon 3 BG.SMP

Started: 7/5/2017 3:00:45 PM
 Completed: 7/5/2017 9:32:32 PM
 Report Time: 7/6/2017 2:21:38 PM
 Sample Mass: 0.4149 g
 Cold Free Space: 27.1427 cm³
 Low Pressure Dose: None
 Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N2
 Analysis Bath Temp.: 77.350 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 10.5057 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 5s
 Sample Density: 2.000 g/cm³

