

POSSIBILITÉ D'ÉLIMINATION DE CATIONS TOXIQUES CONTENUS DANS LES EAUX AU MOYEN D'UNE ZÉOLITHE SYNTHÉTIQUE NAP

Younes Karhat*, M. Maunay** et A. Kheribech***

*Université Hassan II (Maroc), **Université Rennes I, ***Université Chouaib Doukkali (Maroc)

Dans cette étude, la zéolithe NaP est utilisée pour l'élimination de certains cations contenus dans les eaux : Pb, NH₄, Cd, Fe, Cu, Zn, Mg, Mn et Ni. C'est un matériau facile à préparer et qui présente un rapport Si/Al faible, ce qui lui confère une capacité maximale d'échange importante (4,7 méq/g). Les analyses chimiques et thermogravimétriques ont conduit à la formule suivante :

$\text{Na}_5 [(\text{AlO}_2)_5 (\text{SiO}_2)_{11}] ; 11,5 \text{ H}_2\text{O}$.

Les résultats de l'élimination ont montré que la zéolithe NaP peut réduire nettement les ions Pb, NH₄, Cd, Fe, Cu et Zn. Les isothermes d'échange montrent que la zéolithe NaP fait preuve, par rapport au sodium, d'une préférence pour ces ions. En revanche, elle est particulièrement peu sélective pour les ions Mg, Mn et Ni. L'ordre de sélectivité observé est :

$\text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$

La régénération, par des solutions salines de concentration en sodium de l'ordre de 120 meq/l, fournit un matériau apte à une nouvelle utilisation.

Mots clés : Zéolithe – Synthèse – Echange d'ions – Isotherme d'échange – Régénération.

Pb, NH₄, Cd and Fe.

By plotting the isotherms of exchange, one has shown that the zeolite has made proof of the preference for these four ions. On the other hand, it is particularly not selective for the ions Mg, Mn and Ni in comparison with Na. The copper and the zinc have shown a partial saturation of the zeolite that is having to the suitable that some sites of exchange are inaccessible to these two ions. The order observed decreasing selectivity is : $\text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$

For the regeneration, we have sought to determine optimal conditions under which one can recuperate the totality of already exchanged ions.

The regeneration with solutions of concentration in sodium in the order 120 meq/l provides a material whose aptitude to a new fixing of toxic ion is analogous which the original material. The rate of regeneration exceeds 95 %. The zeolite is therefore a material that can serve in the area of ion elimination, especially for Pb, Cd, Fe and NH₄ in order that it shows a particularly great affinity .

The synthesis is realised by mixing under strong agitation a solution of hydrated sodium aluminate, a solution of sodium silicate and the water. The mixture was then transferred to a polytetrafluoroethylene bottle, which was sealed and rotated in an oven at 100°C for 18 hours. The white crystalline product was filtered off, washed thoroughly with distilled water, and dried. The chemical analysis of the crystal have shown that the zeolite possesses a typical chemical formula : $\text{Na}_5 [(\text{AlO}_2)_5 (\text{SiO}_2)_{11}] ; 11,5 \text{ H}_2\text{O}$.

the water contents were determined as % weight loss in a thermobalance. The zeolite NaP is characterised by a ratio Si / Al equal to 2,2 and a capacity of exchange of 4,7 meq/g.

All exchange were determined at 25°C in agitated thermostats (at least for 5 days). The portions of zeolite and solution were then separated for analysis of the two ions. The results of the elimination have shown that the zeolite NaP can reduce clearly the ions

INTRODUCTION

Provenant de sources de pollution diverses, les métaux se rencontrent de plus en plus dans les eaux usées. La législation en vigueur, en particulier en France, impose des teneurs limites en métaux dans les rejets^[1]. Il existe actuellement plusieurs techniques d'élimination de ces polluants : adsorption sur charbon actif, floculation basique, procédés membranaires, échange d'ions, etc.^[2]. Les zéolithes ont été étudiées par de nombreux auteurs pour leur capacité d'élimination des métaux^[3, 4 et 5]. Parmi ces échangeurs, la zéolithe NaP synthétique semble montrer un intérêt particulier. C'est une phase rencontrée fréquemment dans les systèmes hydrothermaux Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. Le taux de substitution du silicium par l'aluminium est assez important (rapport Si/Al = 2,2) ce qui se traduit par un nombre de cations compensateurs élevé. Les possibilités de fixation des ions par unité de masse de zéolithe sont donc intéressantes.

Dans la première partie de cet article, nous passons en revue les expérimentations que nous avons conduites afin de préparer, dans les conditions d'une synthèse hydrothermale simple, un matériau dont les propriétés ne présentent pas de différences observables d'une préparation à l'autre. Dans la seconde partie, nous cherchons à déterminer les conditions d'échange de quelques cations polluants et leurs teneurs résiduelles minimales observées dans les meilleures conditions d'élimination. Enfin, nous évaluons la sélectivité du matériau par le tracé des isothermes d'échange. Les conditions de la régénération de la zéolithe sont décrites en vue de sa réutilisation.

Matériel et méthodes

Synthèse de la zéolithe NaP

La synthèse est réalisée dans un tube de polytétrafluoroéthylène en conditions hydrothermales par chauffage à 100°C d'un gel obtenu à partir d'aluminate de sodium et de silicate de sodium dans les proportions :

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,55$ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 35$.

La formule du matériau a été établie par l'analyse chimique (Na, Al et Si) et thermogravimétrie (teneur en eau). Les résultats conduisent à la formule suivante :

$\text{Na}_5 [(\text{AlO}_2)_5 (\text{SiO}_2)_{11}] ; 11,5 \text{ H}_2\text{O}$.

Ce matériau est donc caractérisé par le rapport Si/Al = 2,2 et la capacité maximale d'échange (CME) égale à $5/1070 = 4,7 \cdot 10^{-3}$ équivalent par gramme de zéolithe déshydratée (CME = 4,7 meq/g).

Analyse radiocristallographique

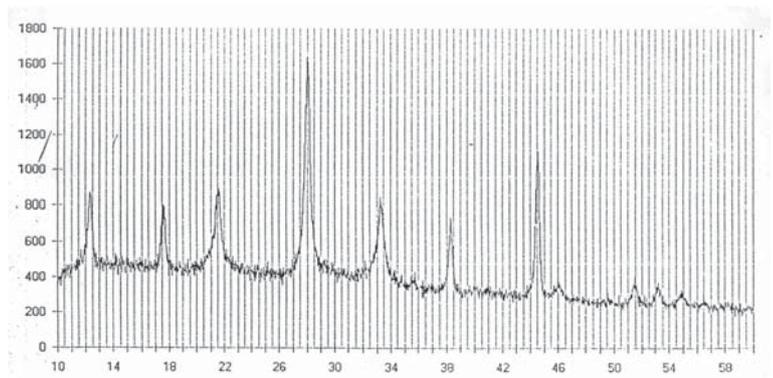
Le matériau est examiné par la méthode Debye-Scherrer au moyen d'un goniomètre équipé d'un compteur proportionnel et piloté par un micro-ordinateur. Le rayonnement X est émis par un tube à anticathode de cuivre équipé d'un filtre de nickel ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5417 \text{ \AA}$). Les calculs de paramètres de maille ont été effectués par un programme d'affinement par moindres carrés, à partir des données du diagramme de poudre. La figure 1 représente le diagramme de diffraction de la zéolithe NaP. L'affinement par moindres carrés mené avec une maille pseudo-cubique ($a = 10,035 \text{ \AA}$) est similaire à celui donné par Baerlocher^[6] (tableau I). Toutefois, on observe quelques écarts, particulièrement, pour les pics indexés (411) et (422). Cette anomalie est l'indication d'une possible déformation de la maille qui est probablement due à l'introduction de potassium présent en faible quantité comme impureté dans le silicate de sodium de départ. Taylor et Roy^[7] ont constaté la même déformation dans le cas de la zéolithe dicationique (Na, K)P. Cependant, l'affinement mené avec une maille quadratique ($a = 10,049 \text{ \AA}$, $c = 9,951 \text{ \AA}$) donne de meilleurs résultats. Le volume de la maille quadratique V_q

$= 1005 \text{ \AA}^3$ n'est pas significativement différent de celui de la maille pseudo-cubique $V_c = 1011 \text{ \AA}^3$.

Tableau I

hkl	Maille pseudo-cubique $a = c = 10,035 \text{ \AA}$			Maille pseudo-cubique Baerlocher & al $a = c = 10,035 \text{ \AA}$		Maille quadratique $a = 10,049 \text{ \AA}$ $c = 10,035 \text{ \AA}$
	l _{obs}	d _{obs}	d _{calc}	l _{obs}	d _{calc}	d _{calc}
110						7,10
101	46	7,13	7,10	52	7,10	7,07
200						5,02
002	27	5,03	5,02	31	5,02	4,98
211						4,10
112	43	4,11	4,10	56	4,10	4,08
310						3,178
301	100	3,180	3,173	100	3,176	3,175
103						3,150
321						2,684
312	35	2,684	2,682	53	2,684	2,678
213						2,669
330						2,369
303	34	2,346	2,365	8,8	2,367	2,357
411						2,367
114						2,348
422						2,048
224	64	2,032	2,048	4,6	2,050	2,038
510						1,971
501						1,970
105	6	1,969	1,968	14,8	1,967	1,972
431						1,970
413						1,964
414						1,659
440						1,776
404	7	1,774	1,774	6,9	1,775	1,768
530						1,723
503						1,719
305	7	1,720	1,721	10,8	1,722	1,711
433						1,719
334						1,715
600						1,675
006	5	1,671	1,672	10,1	1,674	1,658
442						1,673
424						1,668

Figure 1 : Diagramme de diffraction de la zéolithe NaP



Analyses complémentaires

L'enregistrement de la variation de flux de chaleur en fonction de la température (enthalpimétrie différentielle à balayage) montre la libération des molécules d'eau entre 80°C et 150°C. Ce phénomène est réversible à condition que la température ne soit pas trop élevée (250°C). Dans ces conditions, la structure de la zéolithe réhydratée ne paraît pas modifiée par rapport à celle du produit initial. Lorsque la température dépasse 420°C, l'enregistrement montre un changement de pente en relation avec l'effondrement de la structure^[8]. Le diagramme de diffraction de poudre de la zéolithe chauffée à 600°C est caractéristique d'un produit amorphe. Pour étudier le comportement acido-basique, la zéolithe NaP est mise en suspension dans des solutions dont le pH varie entre 4 et 10. Après filtration, le solide est analysé par diffractométrie. Le matériau ne subit pas de transformation structurale lorsque la valeur du pH ne descend pas au-dessous de 6. Par contre, à pH 4 le diagramme obtenu caractérise un matériau amorphe. La structure est donc détruite, très probablement par désalumination. Un test semi-quantitatif montre en effet une forte concentration en aluminium dans la solution. Dans la suite de notre travail, les échanges concernent des solutions très diluées de sels purs dont le pH est voisin de la neutralité.

Taux d'échange et taux d'abattement

Nous avons réalisé différents essais en mettant en suspension la zéolithe anhydre dans des solutions de 1 litre contenant l'ion polluant. L'ensemble est maintenu sous agitation constante 60 tours/min dans des réacteurs en polyéthylène thermostatés (T= 25°C). Les solutions sont préparées à partir d'eau distillée contenant un seul cation : Fe, Cu, Zn, Mn (sous forme de sulfate), NH₄, Mg, Ni (sous forme de chlorure), Pb ou Cd (sous forme de nitrate). Nous avons utilisé les sels disponibles. D'ailleurs, dans le but de voir l'influence du contre ion (anion), des tests quantitatifs d'échange ont été menés sur un même cation sous forme de plusieurs sels, et aucune influence significative sur le mécanisme d'échange n'a été enregistrée. Le même comportement a été observé par Townsend^[9] sur la mordénithe naturelle et la zéolithe X.

Après cinq jours de contact on dose dans chaque solution les ions sodium relargués par la zéolithe et les ions polluants restants dans cette solution. La concentration trouvée est comparée à celle de la solution de départ agitée sans zéolithe dans les mêmes conditions. Ceci permet d'éviter l'erreur due à l'adsorption du métal sur les parois du récipient. Nous avons effectué aussi un essai témoin de zéolithe avec l'eau distillée (sans cation). La zéolithe échangée est solubilisée par fusion alcaline ou par l'acide fluorhydrique dilué afin de doser les ions sodium restant dans la zéolithe et les ions polluants échangés. Ceci permet de faire le bilan entre les ions relargués et les ions fixés.

Les métaux sont dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique, les ions ammoniums sont dosés par la méthode

de Nessler^[10], le sodium est dosé par la spectrophotométrie de flamme.

Isothermes d'échange

Les isothermes d'échange ont été réalisés, pour chaque élément, en mettant en suspension pendant cinq jours des quantités de zéolithe constantes (1 g/l) dans des solutions contenant le sodium et l'élément étudié (même contre ion) à des proportions variables en maintenant constante la concentration ionique totale (8 meq/l). De la même façon, les deux cations sont dosés dans la solution et dans la zéolithe. Des études cinétiques antérieures^[11] ont montré que l'équilibre est atteint au bout de cinq jours. Cependant, pour une application pratique, il n'est pas nécessaire d'attendre aussi longtemps, car la majorité des ions se fixent sur la zéolithe pendant les 30 premières minutes, sauf pour la détermination des isothermes d'échange ou l'équilibre du système doit être atteint.

Régénération

La régénération est réalisée en préparant, pour chaque élément, un matériau échangé qui répond à la condition Co/Cz = 10. On met 1g de chaque préparation en suspension dans 1 litre de solution de sodium de concentration [Na]O = 17,1 meq/l. (Le sodium est sous forme de sulfate pour Cu, Zn, Fe et Mn, sous forme de chlorure pour Ni, Mg et NH₄ et sous forme de nitrate pour Cd et Pb). Toutes les expériences sont menées dans une enceinte thermostatée à 25°C, le temps de contact est de cinq jours.

Résultats et discussion

Taux d'échange et taux d'abattement

Dans un premier temps, et dans le but d'évaluer les possibilités de la zéolithe NaP à éliminer les espèces ioniques indésirables en milieu aqueux, nous avons réalisé diverses expériences en faisant varier la concentration des ions polluants et en maintenant constante la concentration en zéolithe 1 g/l (ceci correspond à 0,850 g/l de zéolithe anhydre). La capacité utile d'échange calculée est : $CUE = (Co - C)/Cz$ (c'est la fraction utilisée de la capacité maximale d'échange), Co et C désignent respectivement les concentrations équivalentes initiales et résiduelles de l'ion polluant exprimées en milliéquivalents par litre (meq/l), Cz est la concentration en zéolithe exprimée en gramme de zéolithe déshydratée par litre de solution. La capacité utile d'échange s'exprime donc en meq/g. Le rapport entre la capacité utile d'échange et la capacité maximale d'échange exprimé en pourcentage donne le taux d'échange (figure 2) : $TECH = (CUE/CME) \cdot 100$ (rappelons que $CME = 4,7 \text{ meq/g}$).

Dans un deuxième temps, et afin d'évaluer la diminution de la concentration des ions polluants dans la solution, nous avons fait varier la masse de la zéolithe en maintenant constante la concentration initiale des ions polluants (8 meq/l). Le taux

Tableau II : Evolution du taux d'abattement

hkl	Abattement %			Echange %		
	2,5	5	10	2,5	5	10
Co/Cz	2,5	5	10	2,5	5	10
Pb	97,6	83,3	41,8	51,9	88,6	88,9
NH ₄	89,3	60,7	34,5	47,5	64,6	73,4
Cd	86,9	67,9	39,3	46,2	72,2	83,6
Fe	71,4	54,8	34	37,9	58,3	72,4
Cu	65,5	46,4	30,9	34,8	49,4	65,7
Zn	50	39,3	27,4	26,6	41,8	58,3
Mg	47,6	31	22,6	25,3	33	48,1
Mn	52,4	37	20,2	27,9	39,4	43
Ni	41,6	28,6	11,9	22,1	30,4	25,3

d'abattement calculé est : $TABT = 100.(Co-C)/Co$ (tableau II). La zéolithe NaP échangé devient colorée avec certains cations : bleue avec Cu, verte avec Ni et brunâtre avec Fe. Des résultats similaires ont été déjà observés par Breck^[12]. Afin de prouver qu'il y a eu bien échange et non adsorption, des fractions de la zéolithe échangée ont été mises en suspension dans de l'eau distillée sous agitation pendant 24 heures. L'analyse du filtrat montre l'absence du cation prétendu être adsorbé.

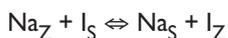
La figure 2 montre, pour chaque ion, l'évolution du taux d'échange dans la zéolithe en fonction du rapport Co/Cz. On remarque que le taux d'échange dépasse les 75 % pour le Pb, NH₄, Cd, Fe, Cu et Zn, alors qu'il reste toujours inférieur à 50 % pour Mg, Mn et Ni quel que soit leur concentration initiale. Ceci se traduit par une faible affinité de la zéolithe NaP pour ces trois cations. On constate aussi, pour tous les cations, que le taux d'échange atteint son maximum pour un rapport Co/Cz = 10.

Le tableau II représente le taux d'abattement déterminé à partir de la concentration initiale en ion polluant constante et le rapport Co/Cz variant entre 2,5 et 10. L'examen de ce tableau, montre que pour une concentration initiale en Pb de 8 méq/l et pour obtenir une élimination supérieure à 97,6 %, le rapport Co/Cz doit être inférieur à 2,5. Dans ces conditions, le taux d'échange reste inférieur à 51,9 % et la concentration résiduelle est inférieure à 0,2 méq/l. Ce qui montre que la zéolithe NaP réduit nettement ce polluant. Les mêmes constatations peuvent être faites pour NH₄, Cd et Fe avec une légère diminution d'affinité.

Le diagramme de diffraction des rayons X du matériau échangé montre, à l'exception de NH₄, une légère diminution des hauteurs des pics due probablement au fait qu'un seul ion divalent remplace deux ions Na⁺, ce qui conduit à une légère distorsion de structure. Comme nous le verrons dans la suite de cet article, l'échange inverse se traduit par une amélioration de la structure.

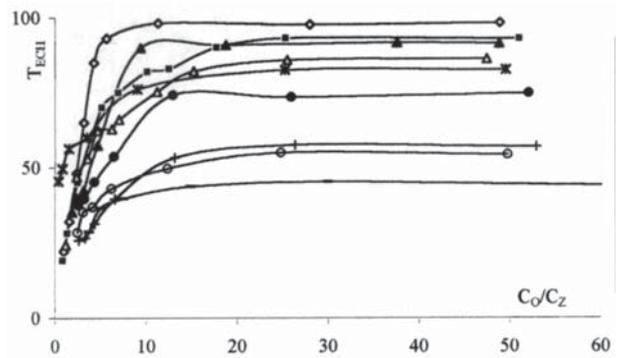
Isothermes d'échange

La réaction d'échange s'écrit simplement :



Cette équation représente l'état d'équilibre qui s'instaure à

Figure 2 : Evolution du taux d'échange



partir d'un état initial où l'ion sodium Na_Z se trouve fixé dans la zéolithe et l'ion polluant IS dans la solution. (z = zéolithe s = solution). L'échange se fait en tenant compte de la charge des ions du fait que la neutralité électrique doit toujours être respectée. C'est la raison pour laquelle les concentrations sont exprimées en milliéquivalents par litre (meq/l).

L'isotherme d'échange est une représentation graphique de la variation de la répartition de l'ion Na_Z et de l'ion I_Z dans la zéolithe en fonction de celle de Na_S et de I_S dans la solution. Ces répartitions sont exprimées par les fractions ioniques dans la solution χ^S et dans la zéolithe χ^Z . Ainsi pour l'ion I :

- la fraction ionique dans la solution est le rapport de nombre d'équivalent de l'ion I sur le nombre total d'équivalents cationiques dans la solution :

$$\chi_I^S = \frac{n_I^S}{n_I^S + n_{Na}^S} \text{ (pour Na} \Rightarrow \chi_{Na}^S = 1 - \chi_I^S)$$

- la fraction ionique dans la zéolithe c'est le rapport de nombre d'équivalent de l'ion I sur le nombre total d'équivalents cationiques dans la zéolithe :

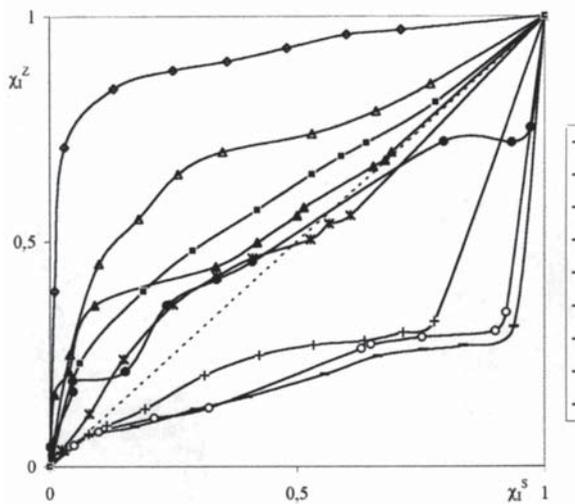
$$\chi_I^Z = \frac{n_I^Z}{n_I^Z + n_{Na}^Z} \text{ (pour Na} \Rightarrow \chi_{Na}^Z = 1 - \chi_I^Z)$$

A titre de comparaison, nous avons tracé les isothermes d'échange sur la même figure (figure 3). Ils ont été établis en portant en coordonnées les fractions ioniques de l'ion polluant χ_I :

$$\chi_I^Z = f(\chi_I^S)$$

L'isotherme d'échange permet de caractériser la sélectivité du matériau pour une espèce ionique par rapport à une autre ; si la zéolithe était indifférente, la courbe se réduirait à la diagonale principale. En réalité les points expérimentaux se placent sur les courbes qui s'écartent de cette diagonale. Les courbes de Pb, NH₄, Cd et Fe se placent à gauche de la diagonale montrant ainsi une préférence de la zéolithe NaP pour ces quatre cations par rapport au sodium, et que cette

Figure 3 : Isothermes d'échange



préférence est plus marquée pour le plomb que pour le fer. Les ions Mg, Mn et Ni présentent un comportement inverse. Cependant, le cuivre et le zinc montrent une différence de comportement (l'isotherme se place par rapport à la diagonale principale d'une part dans l'angle inférieur gauche et d'autre part dans l'angle supérieure droit). Ceci s'explique par une saturation partielle de la zéolithe due au fait que certains sites d'échange sont inaccessibles à ces deux ions. Le même comportement a été observé par Barrer^[13] lors de l'échange Na ↔ Cs sur la Chabazithe. Il ressort de ces résultats, que l'ordre de sélectivité décroissant est le suivant :

Pb > NH₄ > Cd > Fe > Cu > Zn > Mg > Mn > Ni

Cet ordre concorde avec les résultats des travaux de Semmens^[14] sur la clinoptilolithe.

Régénération

Le cation relargué et le sodium restant dans la solution régénérante sont dosés de la même façon que précédemment. Nous avons calculé la quantité totale de cation polluant relargué au cours de l'échange inverse $C^R V$ exprimée en milliéquivalents. V est le volume de la solution régénérante. C^R est la concentration du cation relargué au cours de l'échange inverse (en méq/l). A partir des résultats du tableau II (échange %, $C_O/C_Z = 10$), nous avons calculé la quantité fixée au cours de l'échange direct $(C_O - C)V$. La proportion d'ions récupérée est : $T_{REG} = [C^R V / (C_O - C)V] 100$. ($V = 1$ litre)

Les résultats montrent qu'une concentration de la solution régénérante de 17,1 meq/l de sodium est insuffisante pour récupérer la totalité du cation échangé au cours de l'échange direct. Néanmoins, on remarque que les proportions récupérées sont faibles pour le plomb et augmente progressivement pour atteindre la valeur maximale pour le nickel. Ceci confirme la préférence de la zéolithe pour le plomb plutôt que pour le nickel.

Il nous a semblé utile d'effectuer d'autres essais pour des solutions régénérantes plus concentrées en sodium. Ces essais n'ont concerné que les quatre cations pour lesquels la zéolithe présente plus d'affinité : Pb, NH₄, Cd et Fe. Le tableau IV montre que la régénération est efficace pour des concentrations en sodium de l'ordre de 120 meq/l. Dans ce cas, le taux de récupération ou de régénération atteint des valeurs maximales et assez grandes pour laisser envisager que le matériau puisse resservir pour de nouveaux échanges. Le diagramme de diffraction des rayons X du produit régénéré indique la réapparition des hauteurs des pics caractéristiques de la zéolithe non échangée obtenues juste après synthèse.

Tableau III : Taux de régénération obtenu par une solution régénérante [Na]₂O = 17.1 meq/l

	Pb	Cd	NH ₄	Fe	Cu	Zn	Mg	Mn	Ni
$(C_O - C)V$ (meq)	3,34	3,14	2,76	2,72	2,47	2,19	1,81	1,62	0,95
$(C^R C)V$ (meq)	0,56	0,58	0,55	0,59	0,62	0,67	0,6	0,51	0,37
T_{REG} (%)	16,8	18,5	19,9	21,7	25,1	30,6	33,1	31,5	38,9

Tableau IV : Evolution du taux de régénération

	Pb : $(C_O - C)V = 3,34$ meq						NH ₄ : $(C_O - C)V = 2,76$ meq					
$[Na]_0$ (meq/l)	17,1	94,1	117,6	141,2	176,3	211,8	17,1	85,5	114,7	136,8	170,9	222,2
$C^R V$ (meq)	0,56	2,60	2,98	3,07	3,09	3,08	0,55	1,41	2,28	2,34	2,34	2,35
T_{REG} (meq/l)	16,8	77,8	89,2	91,9	92,5	92,2	19,9	51,1	82,6	84,8	84,8	85,1
	Cd : $(C_O - C)V = 3,14$ meq						Fe : $(C_O - C)V = 2,72$ meq					
$[Na]_0$ (meq/l)	17,1	94,1	117,6	152,9	188,2	211,8	17,1	78,6	98,6	118,7	140,8	169
$C^R V$ (meq)	0,58	2,36	2,73	2,80	2,80	2,81	0,59	1,63	1,95	2,31	2,32	2,33
T_{REG} (meq/l)	18,5	75,2	86,9	89,2	89,2	89,5	21,7	59,9	71,7	84,9	85,3	85,7

CONCLUSION

La zéolithe NaP est un matériau facile à préparer, elle présente un rapport Si/Al faible, ce qui lui confère une capacité maximale d'échange importante. Les études d'échange ont concerné un ion monovalent NH_4^+ , et des ions divalents Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Ni^{2+} . Nous avons montré que le plomb, le cadmium, l'ammonium et le fer sont les mieux échangés et que pour parvenir à un taux d'abattement supérieur à 90 %, le rapport Co/Cz doit être inférieur à 2,5. Ce qui permet d'atteindre des concentrations résiduelles très faibles. L'ordre de sélectivité relatif déterminé par le tracé des isothermes d'échange est : $\text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

La régénération avec des solutions de concentration en sodium de l'ordre de 120 meq/l fournit un matériau dont l'appétit à une nouvelle fixation d'ion polluant est analogue à celle de la zéolithe brute. La zéolithe NaP se présente donc comme un matériau qui peut servir dans le domaine d'élimination des ions, surtout pour le plomb, l'ion ammonium, le cadmium et le fer pour lesquels elle montre une affinité particulièrement grande.

*** Y. Karhat**

Université Hassan II – Faculté des Sciences Aïn Chock – BP 5366 Maarif Casablanca (Maroc)

**** M. Maunaye**

Université Rennes I – ENSCR Rennes (France)

***** A. Kheribech**

Université Chouaïb Doukkali faculté des sciences El Jadida (Maroc)

Références

- [1] Arrêté du 1^{er} mars 1993 relatif aux prélèvements d'eau et aux rejets de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement. J. O. du 28 mars 1993.
- [2] Flores V. Sutter F. et Cabassud C., 1998 Elimination de métaux par adsorption en réacteur à membranes à lit mobile et en réacteur à lit fixe continu. Rev. Sci. Eau, 11, p 225 – 240.
- [3] Zamzov M.J., Eichbaum B.R., Sandgren K.R. and Shanks D.E., 1990. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. Sep. Sci. Technol., 25, 1555-1569.
- [4] Eydet.H., 1993. Using zeolites in the recovery of heavy metals from mining effluents. "Proceeding of the EPD Congress 1993", TMS-AIME Annual Meeting, Denver, Colorado, 383-392.
- [5] Kesraoui S., Cheesman C.R. and Perry R., 1994. Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of application to metals' effluents. Tech. Biotechnol., 59, 121-126.
- [6] Baerlocher CH. et Meier W. M., 1972. Zeitschrift für Kristallographie, 135, p 359-354.
- [7] Taylor A. M. et Roy R., 1965. J. Chim. Soc., p 4028-4043.
- [8] Bami L., 1988. Rapport de stage E.N.S.C.Rennes (France).
- [9] Townsend R. P., Fletcher P. et Loizidou M., 1983. Proceeding of the Sixth International Zeolite Conference, London, p 110-121.
- [10] Rodier J., 1991. L'analyse de l'eau, Ed. Dunod, p 114.
- [11] Karhat Y., 1994. Etude de l'élimination de polluants par échange d'ions au moyen de la zéolithe NaP. Th. Doct. Univ. Rennes I, n° 1198, pp.76-80.
- [12] Breck D. W., 1974. Zeolite Molecular sieves, Ed. J. Wiley, New York.
- [13] Barr R. M. et Munday B. M., 1971. J. Chem. Soc., A, p 2909-2916.
- [14] Semmens M. J. et Seyfarth M., 1978. Natural zeolite, Occurrence, properties and use, Ed. Pergamon Press, Oxford, pp.517-526.

DÉCHETS SCIENCES & TECHNIQUES

SAP - 7, chemin de Gordes - 38100 Grenoble - Tél. : 04 76 43 28 64 - Fax : 04 76 56 94 09 - Mél : dst@pro-environnement.com

Service abonnement : Joséphine Sambito/SAP (téléphoner du lundi au vendredi de 9 H à 12 H et de 13 H à 15H30).

N° de commission paritaire : 76929 - N° ISSN : 0753-3454. Dépôt légal : 417 juin 2001 - Imprimerie Louis Jean/Gap - Photocomposition SAP

Principaux associés : Groupe Reed Exposition France.