

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université Abderrahmane MIRA-Bejaïa

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

MÉMOIRE

Présenté par

M. CHAOUATI Nourrdine

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En Chimie

Option : Chimie et l'Environnement

**Élimination des polluants organiques par des zéolithes
modifiées**

Soutenu : 04/07/2011

Devant le jury composé de :

M. M. BERKANI	Maître de conférences A	U. A. M.	Bejaïa	Président
Mme. F. AISSANI	Professeur	U. A. M.	Bejaïa	Examineur
M. N. BEZZI	Maître de conférences A	U. A. M.	Bejaïa	Examineur
M. A. SOUALAH	Maître de conférences A	U. A. M.	Bejaïa	Rapporteur

Résumé :

Ce présent travail consiste à étudier l'adsorption du phénol sur différentes zéolithes de type Faujasites modifiées par silylation. Cette opération a été effectuée en utilisant le triméthylechlorosilane (TMCS) afin d'accroître l'affinité entre adsorbat-adsorbant. L'étude de l'effet de certains paramètres comme: le temps de contact, la concentration initiale, le pH, la vitesse d'agitation, la taille des particules, la dose de l'adsorbant et l'effet du rapport Si/Al sur la capacité d'adsorption a été effectué.

L'évaluation du taux d'adsorption a été suivie par spectroscopie UV-visible. Les différentes zéolithes utilisées ont été caractérisées par différentes techniques à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'adsorption de l'azote à 77K.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du phénol sur différentes zéolithes augmente avec l'hydrophobicité de celles-ci et que la modification par silylation améliore nettement le taux d'adsorption. L'équilibre d'adsorption a été modélisé par 3 modèles : Langmuir, Freundlich et Dubinin-Raduskevich. Les calculs ont été faits par des régressions linéaires et non linéaires. Les résultats obtenus montrent que l'équilibre d'adsorption dans le domaine de concentration étudié suit le modèle d'Henry. La constante de l'équilibre d'adsorption (K_H) augmente avec l'augmentation du caractère hydrophobe de la zéolithe.

Mots clés : Adsorption, zéolithes, silylation, phénol

Abstract:

This present work consists in studying the adsorption of phenol on various zeolites of Faujasite type modified by silylation. This operation was carried out by using trimethylchlorosilane (TMCS) in order to increase affinity between adsorbate-adsorbent. The study of the effect of certain parameters like: contact time, initial concentration, pH, agitation, particles size, adsorbent dosage and the effect of the Si/Al ratio on the capacity of adsorption was conducted.

The evaluation of the rate of adsorption was followed by UV-visible spectroscopy. Various zeolites used were characterized by various techniques namely: the XRD, IRTF, SEM and adsorption of nitrogen at 77K.

The results obtained show that the adsorption of phenol on various zeolites increases with the hydrophobicity and that the modification by silylation improves the percentage of adsorption. The modeling of the adsorption equilibrium was effectuated, by the models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Raduskevich calculated by the linear and nonlinear regressions. The results obtained show that the adsorption equilibrium for the domain of concentration studied follows the Henry's model. The constant of the adsorption equilibrium (K_H) increases with the increase in the hydrophobic character of zeolite.

Key words: Adsorption, zeolites, silylation, phenol

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier le seigneur tout puissant de m'avoir permis de mener à bien ce travail, de m'avoir donné la force et le courage.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude à mon directeur de thèse Monsieur SOUALAH Ahcène, pour m'avoir permis de préparer mon Magister dans de meilleures conditions. Tous ses efforts, le savoir qu'il m'a transmis, sa disponibilité permanente, son soutien moral et surtout sa grande générosité ont permis à ce travail d'aboutir.

Mes vifs remerciements à Mr BERKANI Madjid, Maître de conférences à l'université de Bejaia, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ma soutenance.

Je remercie vivement Mme AISSANI Farida, professeur à l'université A/MIRA - Bejaia, et Mr BEZZI Nacer, Maître de conférences à l'université A/MIRA –Béjaia, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier mes parents, mes deux frères et ma petite sœur, qui ont été à mes côtés et m'ont encouragé tout au long de cette étude.

Mes remerciements s'adressent également aux personnes qui ont apporté leur aide pour la réalisation de ce mémoire. Je pense en particulier à mesdames BRADAI et BENAMOR et Mr MAMMASSE de l'université de Bejaia pour leurs contributions dans la réalisation des techniques de BET, MEB et DRX.

Je désire également remercier Mr AZOUZ L'Hachmi, Melle AHOUARI Hania, Melle FOURA Ghania, Melle YATAGHANE Farida, Melle MENDIL Fatiha, Melle KASMI Rima ainsi que tous mes collègues de travail, qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire

Je tiens à remercier aussi mes amis, mes camarades de chambre et tous les gens de mon quartier.

Je dédie ce travail

A mes parents,

Ma famille

Et tous mes amis.

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités

I. Introduction 4

II. Les différentes méthodes de traitement 5

II.1. Traitements biologiques 5

II.1.1. Traitements aérobiques 5

II.1.2. Traitements anaérobiques 6

II.2. Méthodes d'oxydation chimiques 6

II.2.1. Ozonolyse 6

II.2.2. Peroxyde d'hydrogène 6

II.2.3. Chloration 7

II.2.4. Permanganate de potassium 7

II.2.5. Procédés d'oxydation hydrothermale 7

II.3. Traitements physicochimiques 8

II.3.1. Coagulation-floculation 8

II.3.2. Procédés membranaires 9

III. Adsorption	10
III.1. Isothermes d'adsorption	13
III.1.1. Physisorption	13
III.1.2. Chimisorption	16
III.1.3. Adsorption des solutions en phase liquide	16
III.2. Modélisation de l'adsorption	20
III.2.1. Modèle d'Henry	20
III.2.2. Modèle de Langmuir	20
III.2.3. Modèle de Freundlich	21
III.2.4. Modèle de Dubinin-Raduskevich (D-R)	22
III.2.5. Modèle de Temkin	23
III.2.6. Autres modèles d'adsorption	23
III.3. Réacteurs utilisés pour l'adsorption	24
III.3.1. Adsorption en mode statique (réacteur batch)	24
III.3.2. Adsorption en mode continu (réacteur dynamique)	25
IV. Zéolithes	26
IV.1. Définition	26
IV.2. Structure	27
IV.3. Structure poreuse	29
IV.4. Structure de la Faujasite	30
IV.5. Application des zéolithes	31
IV.5.1. L'adsorption	32
IV.5.2. Catalyse	32
IV.5.3. L'échange d'ions	32
IV.6. Propriétés des zéolithes	33
IV.6.1. Propriétés acido-basiques	33

IV.6.2. Hydrophobicité-hydrophilicité	34
IV.7. Modification des zéolithes	35
IV.7.1. Désalumination	35
IV.7.2. Echange cationique	36
IV.7.3. Silylation	37
V. Adsorption des composés organiques	39
VI. Adsorption des composés organiques sur la zéolithe de type Faujasite	41

Chapitre II : Partie expérimentale

I. Matériels et réactifs utilisés	44
I.1. Réactifs	44
I.1.1. Phénol	44
I.1.2. Réactif de silylation	45
I.2. Matériels	45
I.3. Zéolithes	46
II. Techniques de caractérisation	46
II.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	46
II.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	47
II.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)	47
II.4. Caractérisation par adsorption-désorption d'azote à 77 K	47
II.4.1. Méthode Brunauer-Emett-Teller (BET)	48
II.4.2. Méthode De boer ou la méthode t-plot	49
II.4.3. Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R)	50
II.4.4. Méthode Baret-Joyner-Halenda (BJH)	51
III. Etude de l'adsorption	52

III.1. Adsorption en mode statique	52
III.2. Analyse de la concentration du phénol	53
III.3. Modification des zéolithes	53
III.3.1. Dispositif utilisé	53
III.3.2. Conditions expérimentales	54

Chapitre III : Caractérisation des zéolithes

I. Structure et morphologie	55
I.1. Structure	55
I.2. Morphologie	57
II. Bandes des groupes fonctionnels des zéolithes	58
II.1. Caractérisation des zéolithes avant modification	58
II.2. Caractérisation des zéolithes après modification	61
III. Surface et volume poreux	62

Chapitre IV : Adsorption du phénol sur différentes zéolithes en conditions statique

I. Cinétique de l'adsorption	65
II. Effet des paramètres expérimentaux	66
II.1. Effet de la masse de la zéolithe	66
II.2. Effet de la granulométrie	67
II.3. Effet de la vitesse d'agitation	67
II.4. Effet du pH	68
II.5. Effet de la force ionique	69

II.6. Effet de la concentration initiale sur l'équilibre d'adsorption	70
III. Influence de l'hydrophobicité sur la capacité d'adsorption	71
IV. Effet de la silylation	72
IV.2. Effet de la silylation sur la capacité d'adsorption	73
IV.2. Effet de la silylation sur la cinétique d'adsorption	74
V. Isothermes d'adsorption	74
VI. Modélisation de l'équilibre d'adsorption	75
VI.1. Méthodes linéaires (ML)	76
VI.2. Méthodes non linéaires (MNL)	78
VI.3. Comparaison entre la méthode linéaire et non linéaire	80
Conclusion générale	85
Références bibliographiques	87

Liste des abréviations :

BET	Brunauer-Emett-Teller
BJH	Barett–Joyner–Halenda
CLD	Déposition Chimique en phase Liquide (en anglais : Chemical Liquid Deposition)
CMA	Concentration Maximale Admise
CVD	Déposition Chimique en phase Vapeur (en anglais : Chemical Vapor Deposition)
D-R	Dubinín-Raduskevich
DRX	Diffraction des Rayons X
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
IRTF	Infrarouge à Transformé de Fourier
IUPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MF	Microfiltration
ML	Méthodes Linéaires
MNL	Méthodes Non Linéaires
MON	Matière Organique Naturelle
NF	Nanofiltration
OI	Osmose Inverse
UF	Ultrafiltration
UV	Ultra-Violet
WAO	Wet Air Oxydation

Liste des figures :

Figure 1	Classification des isothermes de physisorption	14
Figure 2	Différentes boucles d'Hystérésis	16
Figure 3	Classification de Giles des isothermes	17
Figure 4	Les sous-groupes de chaque classe	18
Figure 5	Classification de Lyklema des isothermes d'adsorption en phase liquide	18
Figure 6	Adsorption dans un réacteur batch	25
Figure 7	Réacteur à lit fixe	25
Figure 8	Structure générale des zéolithes	27
Figure 9	Tétraèdre TO_4 représentant la cellule de base dans la charpente des zéolithes, avec $T=Si, Al$	27
Figure 10	Zéolithes constituées à partir du bloc sodalite	28
Figure 11	Représentation de la structure de quelques zéolithes synthétiques	29
Figure 12	Représentation des ouvertures de pores des zéolithes	30
Figure 13	Structure de la Faujasite	31
Figure 14	Sites cationiques	31
Figure 15	Consommation annuelle des zéolithes	33
Figure 16	Représentation des différents sites acides dans les zéolithes	34
Figure 17	Représentation du processus de désalumination par voie humide	36
Figure 18	Silylation	37

Figure 19	Structure de la molécule du phénol	45
Figure 20	Transformée linéaire BET	49
Figure 21	Représentation du t-plot (Volume poreux en fonction de l'épaisseur)	50
Figure 22	Transformée linéaire de Dubinin-Raduskevich	51
Figure 23	Schéma représentatif du mode opératoire (Réacteur parfaitement agité)	52
Figure 24	Schéma du dispositif utilisé pour la silylation	54
Figure 25	Spectres de diffractions des rayons X différentes zéolithes de type Faujasite	55
Figure 26	Effet de la silylation sur la structure	57
Figure 27	Micrographie des différentes zéolithes	58
Figure 28	Spectres IRTF des zéolithes	59
Figure 29	Spectre IRTF de la HFAU(60)	60
Figure 30	Spectre IRTF de la HFAU(60) avant et après silylation	61
Figure 31	Isothermes d'adsorption d'Azote à 77 K de la HFAU(5), HFAU(30) et HFAU(60)	62
Figure 32	Isothermes d'adsorption et de désorption d'Azote à 77K des zéolithes modifiées	63
Figure 33	Evolution du pourcentage d'adsorption en fonction du temps pour la HFAU(60)	65
Figure 34	Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la dose de l'adsorbant	66
Figure 35	Effet de la granulométrie sur HFAU(60)	67
Figure 36	Effet de la vitesse d'agitation sur l'équilibre d'adsorption de la	68

	HFAU(60)	
Figure 37	Effet du pH sur l'équilibre d'adsorption de la HFAU(60)	69
Figure 38	Effet de la force ionique sur l'équilibre d'adsorption de la zéolithe HFAU(60)	70
Figure 39	Effet de la concentration initiale sur le pourcentage d'adsorption	71
Figure 40	Effet du rapport Si/Al sur l'équilibre de l'adsorption	72
Figure 41	Effet de la modification sur la capacité d'adsorption des trois zéolithes HFAU.	73
Figure 42	Effet de la silylation sur la cinétique d'adsorption	74
Figure 43	Isothermes d'adsorption. vitesse d'agitation	75
Figure 44	Modélisation de l'équilibre d'adsorption par les modèles Langmuir, Freundlich et D-R calculés par la méthode linéaires	77
Figure 45	Modélisation de l'équilibre d'adsorption par les modèles Langmuir, Freundlich et D-R calculés par la méthode non linéaires	79
Figure 46	Comparaison entre les deux méthodes linéaires est non linéaire pour la HFAU(60) avant et après modification	81
Figure 47	Comparaison entre les deux méthodes linéaires est non linéaire pour la HFAU(30) avant et après modification et la HFAU (5,2) modifiée	82

Liste des tableaux

Tableau 1	Concentration du phénol contenue dans les effluents aqueux de certaines industries	5
Tableau 2	Résumé des procédés courants de décomposition des polluants	11
Tableau 3	Caractéristiques physico-chimiques du phénol	38
Tableau 4	Caractéristiques du réactif de silylation	44
Tableau 5	Principales caractéristiques des zéolithes utilisées	45
Tableau 6	Caractéristiques du réactif de silylation	46
Tableau 7	Comparaison des positions des pics de diffraction des rayons X de la zéolithe HFAU (30) avec un spectre de référence	56
Tableau 8	Caractéristiques texturales des zéolithes	64
Tableau 9	Effet du rapport Si/Al sur l'équilibre d'adsorption	72
Tableau 10	Paramètres des différents modèles calculées par la méthode linéaire	76
Tableau 11	Paramètres des différents modèles calculées par la méthode non linéaire	78
Tableau 12	Comparaison entre la méthode linéaire et non linéaire	80
Tableau 13	Valeurs de la constante d'Henry calculé par les modèles de Langmuir et Freundlich	83

Introduction générale :

La pollution accidentelle des eaux et des sols par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. La prise de conscience à l'échelle planétaire de la fragilité de l'équilibre de notre écosystème, conduit à la mise en place d'une réglementation de plus en plus sévère par rapport aux utilisateurs mais de plus en plus juste et nécessaire si on souhaite conserver l'équilibre cité ci- dessus.

L'importance de plus en plus grande que l'on donne aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, comme l'Agence de Protection de l'Environnement, ou certaines organisations non gouvernementales, sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

L'Organisation Mondiale de la Santé et l'Union Européenne quand à elles ne fixent pas de lois mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA). Elles donnent des recommandations qui tiennent compte de risques et fixent alors un seuil de tolérance et une CMA.

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollutions impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les composés aromatiques en général et les phénols en particulier, qui ont une toxicité certaine, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants cancérogènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. Ils ont pour source généralement les industries chimiques et pétrochimiques et sont à l'origine dans la plupart des cas de la contamination de différents endroits de notre planète. A cela, s'ajoute l'utilisation abusive et parfois sauvage de certains pesticides très toxiques qui posent un problème majeur et complexe. En effet, en plus de leur rémanence dans les sols, ils génèrent des produits de dégradation qui peuvent être parfois encore plus toxiques.

Pour éliminer les polluants organiques présents dans l'eau, plusieurs techniques peuvent être utilisées, parmi celles-ci on peut noter l'oxydation, catalytique ou non, et l'adsorption.

Compte tenu de la qualité variable de ces eaux et de la prise en compte d'autres paramètres comme la concentration en matière organique d'origine naturelle (MON) ou celle issue de la pollution (pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), phénols, colorants), la réduction de ces micropollutions organiques par adsorption sur charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace. En effet, l'introduction discontinue de charbon actif en poudre en tête de la filière de traitement a été alors complétée par la mise en oeuvre des procédés de traitement par adsorption sur lit de charbon actif en grains.

Bien que le charbon actif présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), la remise en cause de la pré-oxydation chimique par le chlore ainsi que le coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit, depuis les années 1980, de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels. C'est ainsi qu'ont été utilisés des matériaux comme les argiles, les tufs, les cendres volcaniques et surtout les zéolithes naturelles ou synthétiques dans certains domaines comme la catalyse et le traitement des effluents.

De nos jours, une nouvelle famille de solides inorganiques microporeux à porosité contrôlée, appelés communément zéolithe (aluminosilicates) est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse. Dans le domaine de l'adsorption c'est surtout l'application en phase gazeuse qui a été développée. Par contre l'utilisation de zéolithes pour l'adsorption de molécules organiques présentes dans un milieu aqueux n'a que très peu été abordée dans la littérature.

L'objectif de ce travail est d'utiliser des zéolithes pour éliminer, par adsorption, des polluants organiques présents dans l'eau. L'avantage de ces zéolithes est leur grand pouvoir d'adsorption et surtout leur régénération. Le polluant étudié est le phénol.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique concernant les zéolithes et les phénomènes d'adsorption.

Dans la deuxième partie (chapitre II), sont présentés les matériels et méthodes de caractérisation.

La troisième partie (chapitre III et IV) est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus concernant :

- Caractérisation des zéolithes
- Adsorption en réacteur statique du composé organique : Phénol.
- Influence de la modification des zéolithes par silylation sur la capacité d'adsorption du phénol.

Chapitre I :

Généralités

I. Introduction

A la suite de l'accroissement de la population, des besoins en eau et des activités humaines (artisanales, industrielles, agriculture etc.), le cycle de l'eau est perturbé et les milieux récepteurs pollués. Il était donc nécessaire, d'agir pour préserver les ressources en eau, afin qu'une eau de qualité soit accessible à toute l'humanité et qu'elle soit en quantité suffisante. Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent, de plus en plus, à l'identification et à l'élimination des pollutions impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme. La plupart des produits chimiques sont rejetés directement dans les cours d'eau sous forme de déchets mais un grand nombre de composés se trouvent présent dans l'eau à la suite de leur utilisation régulière, en agriculture et dans l'industrie, ces produits contribuent à l'augmentation de la toxicité des eaux.

De nos jours, la pollution des eaux par les composés organiques constitue un redoutable problème de l'environnement. Les effets les plus néfastes de ces produits sur l'homme sont liés à des intoxications accidentelles aiguës ou chroniques, dues à l'inhalation ou au contact cutané de ces substances par les travailleurs de l'industrie chimique ou les agriculteurs. Par ailleurs, l'incorporation dans la chaîne alimentaire peut conduire au phénomène de bioamplification. Au plan toxicologique, l'exposition chronique aux résidus de ces produits peut entraîner des maladies cancérogènes, des effets néfastes sur le système nerveux et immunitaire, ainsi que des conséquences en terme de reproduction.

Le phénol et ces dérivés sont l'une des classes de contaminants organiques les plus répandus en milieu aqueux, responsables de la pollution des eaux de surfaces et souterraines. Le phénol est un intermédiaire de plusieurs produits comme : les détergents, adhésifs, pesticides, colorants, résines, plastifiants et additifs chimiques pour le caoutchouc [1, 2]. Il est déversé par plusieurs industries : l'industrie du pétrole, l'industrie pharmaceutique, la conversion du charbon, les peintures, l'industrie du papier, des polymères et la production du phénol [3]. Le tableau 1 donne la quantité de phénol contenue dans les effluents de certaines industries.

Tableau 1. Concentration du phénol contenue dans les effluents aqueux de certaines industries.

Industrie	Concentration du phénol dans les effluents (mg/L)
Gazéification du charbon	463
Raffinerie de pétrole	6-88
Industrie pétrochimique	50-600
Production de pesticides	210
Production de matières plastiques	600-2000

Une exposition chronique au phénol peut provoquer chez les humains : des vomissements, des difficultés d’ingestion, l’anorexie, des dommages dans le foie et les reins, des maux de têtes, des évanouissements ainsi que d'autres dommages mentaux [4, 5].

II. Les différentes méthodes de traitement

La diversité des polluants organiques présents dans les eaux et leur degré de toxicité, ont amené le développement de plusieurs techniques d’élimination afin de répondre à chaque type de polluant. Ces différentes voies de traitement peuvent être classées selon plusieurs critères : le type d’effluent à traiter, le volume, le coût et l’efficacité du traitement recherché.

II .1. Traitements biologiques

Le traitement biologique est un moyen de décomposition des substances organiques dissoutes dans l’eau par des microorganismes. On distingue deux grandes catégories de traitement à savoir : les traitements aérobiques et anaérobiques [6].

II.1.1. Traitements aérobiques

Les traitements aérobiques constituent une méthode d’oxydation et de dégradation de la matière organique dissoute dans l’eau par des bactéries aérobiques. Les substances organiques sont oxydées et décomposées par les réactions enzymatiques mises en jeu par les microorganismes en présence d’oxygène pour produire de l’énergie. Ils utilisent une portion de cette énergie ainsi qu’une portion de la matière organique pour se multiplier [6].

II.1.2. Traitements anaérobiques

Ce type de traitement est aussi appelé aussi digestion anaérobie ou fermentation méthanique. Dans ce cas on utilise des bactéries anaérobiques pour décomposer les substances organiques. La dépollution s'effectue en introduisant les effluents à traiter dans un réservoir contenant les microorganismes, qui sont sous conditions anaérobiques (absence d'oxygène). Ce genre de procédés est employé pour traiter des effluents ou des eaux usées très chargées en composés organiques [6].

II.2. Méthodes d'oxydation chimiques

C'est une classe de procédés chimiques qui impliquent l'utilisation d'agents oxydants, comme : l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le permanganate de potassium ($KMnO_4$) et les agents de chloration (Cl_2 et $HOCl$) pour décomposer les polluants. L'oxydation par ces agents requiert fréquemment l'emploi de catalyseurs pour augmenter les vitesses de réactions à des niveaux acceptables. Ces catalyseurs peuvent être : un simple ajustement du pH, des rayonnements UV, des métaux de transition, des enzymes ou une variété d'autres catalyseurs [7].

L'oxydation chimique est typiquement utilisée dans les situations où les composés organiques sont non biodégradables, toxiques ou inhibiteurs de l'activité microbienne. Elle est également utilisée pour la destruction des composés inorganiques comme les sulfures responsables des mauvaises odeurs [7].

II.2.1. Ozonolyse

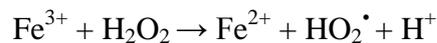
L'ozone (O_3) est un oxydant très fort ($E_H > 2,0$ V), utilisé pour la désinfection et le traitement des effluents aqueux. L'ozone est un gaz métastable à des pressions et températures normales et doit être généré sur site de traitement. À pressions élevées sa décomposition est très rapide, elle a lieu en milieu aqueux à des pH élevés produisant des radicaux libres très réactifs ($O_3 \rightarrow O^\bullet + O_2$), responsables de l'oxydation des différentes espèces présentes en solution. En présence d'UV la réaction de l'ozone avec l'eau génère du peroxyde d'hydrogène qui est aussi un autre agent oxydant [7].

II.2.2. Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est commercialement disponible sous plusieurs pourcentages (30 et 50 % en masse). Il est également utilisé pour la désinfection des effluents

aqueux. Des inhibiteurs comme les phosphates sont ajoutés aux solutions de H₂O₂ pour prolonger leur temps de stockage.

Les vitesses de réactions de H₂O₂ sont très lentes. L'utilisation de catalyseurs comme : l'EDTA, un pH basique, des cations métalliques comme Fe²⁺ (réactif de Fenton) ou des enzymes naturelles comme la peroxydase est nécessaire pour augmenter les vitesses des réactions. Le catalyseur le plus utilisé est le réactif de Fenton (FeSO₄) qui génère des radicaux libres (OH[•] et HO₂[•]), responsables de la dégradation des différents micropolluants [7].



II.2.3. Chloration

La chloration est utilisée depuis longtemps pour l'oxydation des polluants présents dans les effluents aqueux. Elle est spécialement efficace pour l'élimination des colorants organiques. Dernièrement, des études ont pu montrer que l'oxydation par des agents chlorés conduit à la formation de sous-produits comme le chloroforme, conduisant ainsi à une réduction de leur utilisation pour le traitement des effluents aqueux. Les agents de chloration les plus employés sont : Cl₂, ClO₂ et ClO⁻ [7].

II.2.4. Permanganate de potassium

L'ion permanganate MnO₄⁻ est aussi un agent oxydant très fort (E_H= 1,68 V), réactif dans une gamme très large de pH (les vitesses sont plus élevées à des pH basiques) et avec une grande variété de composés organiques et inorganiques. Traditionnellement, il est utilisé pour l'élimination des odeurs (oxydation des sulfides organiques et inorganiques) et pour le traitement des effluents issus de l'industrie des textiles, tanneries, traitement de l'acier, colorants, papier et raffineries de pétrole. L'oxydation par le KMnO₄ génère du MnO₂ qui s'accumule sous forme de boues [7].

II.2.5. Procédés d'oxydation hydrothermale

Les procédés d'oxydation hydrothermale sont des traitements aqueux des effluents à des températures et pressions élevées. Il y a trois types de procédés testés au laboratoire ou utilisés dans l'industrie :

a. Oxydation par l'oxygène de l'air par voie humide (wet air oxydation ou WAO)

Le procédé WAO est utilisé pour le traitement des effluents très chargés en composés toxique biologiquement réfractaires. Dans ce procédé, l'oxygène de l'air est employé comme oxydant pour l'oxydation partielle des composés organiques, pour former des composés de faible poids molaire comme les acides organiques biologiquement dégradables. Les conditions utilisées sont une température comprise entre 150 et 320 °C et une pression de 20,7 MPa [7].

b. Hydrolyse hydrothermale

L'hydrolyse des composés organiques peut avoir lieu à des températures et pression élevées. Elle se produit à des températures comprises entre 200 et 374 °C et pressions comprises entre 2 et 21 MPa. Ce procédé est encore au stade expérimental [7].

c. Oxydation par l'eau supercritique

L'oxydation aqueuse des composés organiques a lieu à des pressions et températures plus élevées que celles nécessaires pour l'oxydation par le procédé WAO. Elle a lieu au delà du point critique de l'eau (374 °C et 28,1 MPa). Les conditions opératoires typiques de ce procédé sont : 400 à 650 °C et 21,4 et 35,5 MPa, de telles conditions provoquent l'encrassement des matériaux de construction [7].

Seul le procédé WAO connaît des utilisations à l'échelle industrielle, tandis que les deux autres procédés ne sont qu'au stade expérimental [7].

II.3. Traitements physicochimiques

Il existe une gamme très variée de traitements physicochimiques, nous nous sommes particulièrement intéressés à ceux utilisés pour l'élimination des polluants organiques.

II.3.1. Coagulation-floculation

a. Coagulation

C'est un procédé dans lequel des produits chimiques sont additionnés à l'eau pour réduire les forces qui stabilisent les particules en suspension. Le procédé consiste à déstabiliser ces particules, ce qui leur donne la possibilité de former des liaisons entre elles, permettant ainsi leur élimination par le procédé de floculation. La coagulation est utilisée pour réduire la turbidité et pour la clarification de l'eau en éliminant les matières colloïdales

(particules d'argiles, Verus, bactéries, acides humiques et autres matières organiques et inorganiques). Les agents de coagulation peuvent être inorganiques (sulfate ou chlorures de fer, des sulfates ou chlorures d'aluminium) ou des polymères organiques [8].

b. Flocculation

La flocculation est de l'agglomération de petites particules et colloïdes pour former des floccs (des agrégats plus gros). Elle se produit immédiatement après la déstabilisation provoquée par les coagulants. On utilise une agitation lente pour faciliter le contact entre les particules déstabilisées, permettant ainsi la formation de floccs plus gros et plus denses, plus faciles à éliminer par filtration ou décantation. Pour augmenter la taille et la densité des floccs des agents de flocculation sont utilisés. Ils peuvent-être des polymères cationiques, anioniques ou neutres, utilisés à des concentrations inférieures à 1 mg/L [8].

II.3.2. Procédés membranaires

Une membrane est une barrière semi-perméable entre deux phases. Si un composé d'un mélange passe à travers la membrane plus rapidement que les autres, une séparation peut être accomplie. Les procédés membranaires ne consomment pas beaucoup d'énergie et ont des répercutions positives sur l'environnement. Les membranes peuvent être des polymères organiques ou inorganiques, elles peuvent être utilisées en phase gaz ou liquide [9].

Les procédés membranaires sont classés en fonction de la force motrice qui fait promouvoir le fluide (pression, température, un potentiel électrique ou un gradient de concentration). Si cette force est la pression, on a essentiellement quatre types de procédés [8]:

- L'osmose inverse (OI) ;
- La nanofiltration (NF) ;
- L'ultrafiltration (UF) ;
- La microfiltration (MF).

Seule l'osmose inverse peut être utilisée pour l'élimination des polluants de petites tailles puisqu'elle ne laisse passer que le solvant.

Osmose inverse (OI)

L'osmose inverse peut éliminer plus de 99 % de toutes les matières minérales et organiques dissoutes dans l'eau ainsi que les particules en suspension. L'OI est très utile pour

le traitement des effluents car elle peut être appliquée à une très grande variété de procédés industriels et pour chaque problème individuel de séparation. En plus, les coûts de maintenances sont plus au moins acceptables [10].

L'OI est un procédé où l'écoulement du fluide à travers une membrane semi-perméable est inversé par l'application d'une pression à la solution concentrée. Lorsque celle-ci est supérieure à la pression osmotique naturelle, le solvant va traverser la membrane pour passer du compartiment le plus concentré vers le compartiment le moins concentré, ce qui conduit à sa séparation du soluté [10].

III. Adsorption

Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif demeure la seule voie d'élimination efficace des polluants organiques à grande échelle. Ce procédé a le double avantage de ne pas former de sous-produits potentiellement toxiques, sujets à réglementation et de ne pas générer de rejets secondaires, tels que les boues dues à l'utilisation du charbon actif en poudre ou les rétentats issus des procédés membranaires. Toutefois, les charbons actifs sont difficilement régénérables et ne peuvent être réutilisés. Ils doivent être détruits par incinération, ce qui peut provoquer d'autres sources de pollutions dans l'air. Les zéolithes qui sont des polymères cristallins inorganiques peuvent remplacer les charbons actifs puisque ces solides ont une grande capacité d'adsorption. Ils peuvent être modulés à façon (variation de la taille des pores, de l'hydrophobicité, de l'acido-basicité...) et surtout sont facilement régénérables sous air et peuvent être ainsi recyclés et réutilisés.

Tableau 2. Résumé des procédés courants d'élimination des polluants organiques.

Procédés	Conditions	Avantages	Inconvénients
Traitements biologiques	T ambiante et P atmosphérique	Economique et ne génère pas de sous produits toxiques	Limité par l'activité microbienne et inutilisable dans le cas des polluants biologiquement réfractaires
Ozonolyse	T ambiante et P élevé	Elimination d'une large gamme de polluants	Couteux, génère du O ₃ qui un polluant atmosphérique
Oxydation par peroxyde d'hydrogène	T ambiante	Elimination d'une large gamme de polluants	Nécessite l'utilisation de catalyseurs pour augmenter les vitesses de réactions
Chloration	T ambiante	Efficace pour la désinfection	Génération de produits toxiques
Oxydation par le KMnO ₄	T ambiante	Réactif avec une large variété des composés organiques et inorganiques	Génère des sous produits comme les boues de MnO ₂
Oxydation hydrothermale	T et P élevé	Efficace pour l'élimination des composés de poids molaires élevés	Consomme beaucoup d'énergie et génère une pollution atmosphérique
Osmose inverse	P élevé	Efficace pour l'élimination de 99 % des contaminants	Génère des rétentas et nécessite un prétraitement des effluents
Adsorption	P atmosphérique et T ambiante	Respectueux de l'environnement, rentable sur le plan économique et simple à mettre en œuvre	Ne permet pas de décomposer les polluants, donc peut générer une autre forme de pollution

La surface d'un solide est caractérisée par le fait que la valence des atomes qui se trouvent en surface n'est pas saturée, induisant la formation d'un champ d'adsorption crée par sa surface. Ce champ provoque l'accumulation des molécules des fluides qui se trouvent à proximité. L'adsorption est une tendance générale de la matière, puisqu'elle se produit pour faire diminuer les forces de tensions superficielles. Le processus inverse est appelé désorption [11].

L'adsorption est divisée en deux types : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption. Dans le cas de l'adsorption physique, l'adsorbat est lié à la surface par des forces relativement faibles (forces de Van Der Waals), identiques aux interactions intermoléculaires mises en jeu lors de la condensation d'une vapeur. Dans le cas de la chimisorption, l'interaction s'effectue par échange ou partage d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant, donnant lieu à une réaction chimique [12].

Les deux types d'adsorptions présentent plusieurs différences, la plus importante est la chaleur d'adsorption. Dans le cas de l'adsorption physique, la chaleur d'adsorption est du même ordre que celle nécessaire pour la condensation qui n'excède pas 10 à 20kJ/mole, alors que celle mise en jeu lors de la chimisorption est de 40 à 400kJ/mole [12].

La physisorption ne possède pas d'énergie d'activation, ce qui a pour conséquence des vitesses très élevées même à basses températures. Par contre, l'adsorption chimique est un phénomène activé, donc les vitesses d'adsorption sont lentes et dépendent de la température. Toutefois, la vitesse de la chimisorption peut être très rapide lorsque la surface est très réactive. À noter également que, dans le cas de la physisorption par les adsorbants microporeux, la vitesse d'adsorption peut-être retardée par des contraintes diffusionnelles et donc peut avoir une énergie d'activation [12].

L'adsorption physique n'est pas spécifique, elle peut avoir lieu sur n'importe quel système adsorbant-adsorbat, alors que la chimisorption est spécifique. Par exemple, le monoxyde de carbone ne peut pas être chimisorbé sur un catalyseur à base de fer à 450 °C, alors que l'azote est chimisorbé dans les mêmes conditions. Un autre point de différence est la couche adsorbée, elle est toujours monocouche dans le cas de l'adsorption chimique et souvent multicouche dans le cas de la physisorption [12].

Le type d'adsorption qui se produit sur un système adsorbant-adsorbat dépend : de la réactivité de la surface, la nature de l'adsorbat, la nature de l'adsorbant et de la température d'adsorption [12].

L'adsorption d'un gaz ou d'un liquide sur un solide est un processus spontané, il est donc accompagné par une diminution de l'enthalpie libre du système. L'adsorption des molécules d'un gaz provoque la diminution de leur degré de liberté, ce qui conduit à la diminution de l'entropie du système. La relation qui permet de calculer la variation de l'enthalpie libre (ou l'énergie de Gibbs) est $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, sachant que $\Delta G < 0$ (l'adsorption est un phénomène spontané) et que $\Delta S < 0$ (diminution du degré de liberté des molécules adsorbées), donc ΔH est négative. C'est ce qui explique le fait que le processus

d'adsorption est exothermique. Néanmoins, il existe des adsorptions endothermiques comme : l'adsorption de l'hydrogène sur le verre, l'adsorption de l'oxygène sur l'argent et l'adsorption de l'hydrogène sur le fer. Cela est attribué à l'augmentation de l'entropie de l'adsorbat à cause de la dissociation des molécules durant leur adsorption ou à l'augmentation de l'entropie de l'adsorbant [12].

III.1. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour la caractérisation de la surface et la porosité des adsorbants. Un léger changement dans le tracé de ces isothermes est indicateur de propriétés bien particulières. Il existe différentes formes d'isothermes d'adsorption, elles sont tracées en représentant la quantité adsorbée par gramme de solide en fonction de la pression relative (P/P_0) ou encore en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) de la phase adsorbée dans le cas de l'adsorption en phase liquide [13].

III.1.1. Physisorption

Les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement pour une multitude de systèmes gaz-solide possèdent une grande variété de formes. Cependant, la majorité de ces isothermes résultant de l'adsorption physique des gaz sont regroupées en six types selon la classification de l'IUPAC (Figure 1). Les cinq premiers types (I à V), ont été proposés par S. Brunauer, L.S. Deming et E. Teller en 1940. Le type VI, a été observé récemment [14]. Les isothermes de physisorption sont très utilisées pour la caractérisation texturale des solides poreux. Des informations comme la surface, la distribution moyenne de la taille des pores, la mésoporosité, la microporosité ainsi que le volume poreux totale sont obtenus à partir des ces isothermes.

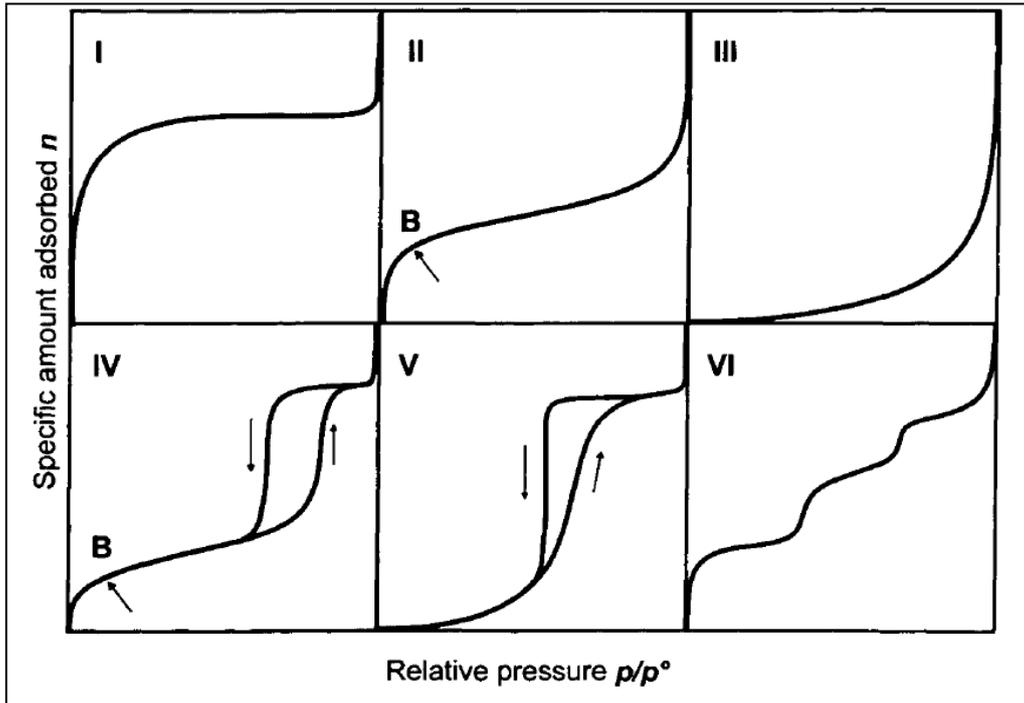


Figure 1. Classification des isothermes de physisorption des gaz.

a. Type I

Ce type est concave à l'axe des abscisses (pressions relatives). La quantité adsorbée augmente très fortement aux basses pressions relatives et s'approche d'une valeur limite lorsque P/P_0 tend vers 1, indiquant la saturation de la surface par une monocouche. Ce plateau montre aussi qu'il y'a remplissage complet des micropores dans le cas des solides microporeux [14].

b. Type II

La partie initiale de la courbe est aussi concave à l'axe des abscisses aux faibles pressions relatives puis elle devient parallèle à cet axe, indiquant la saturation de la surface par une monocouche moléculaire. En suite, l'allure devient convexe à l'axe de P/P_0 , indiquant de la formation d'une multicouche d'épaisseur t qui augmente avec l'augmentation de P/P_0 . Ce type d'isotherme est observé dans le cas des adsorbants non poreux ou macroporeux [14].

c. Type III

L'isotherme est convexe à l'axe de P/P_0 sur toute la gamme des pressions relatives. Ce genre d'isotherme est observé dans le cas où les interactions adsorbant-adsorbant sont faibles

(inférieures aux interactions adsorbant-adsorbant), ayant pour conséquence la formation de la multicouche avant la saturation de la monocouche [14].

d. Type IV

Le type IV est similaire au type II, la différence réside dans le fait que les courbes d'adsorption et de désorption ne coïncident pas lorsque P/P_0 est supérieure à 0,35 environ. Ce qui fait apparaître une boucle dite boucle d'Hystérésis, la présence de cette boucle est due à la condensation capillaire du gaz adsorbé dans les mésopores de l'adsorbant. Les boucles d'Hystérésis sont exploitées pour sonder la mésoporosité d'un solide [14].

e. Type V

Le type V ressemble au type III, caractéristique des faibles interactions adsorbant-adsorbant. La différence est également la présence d'une boucle d'hystérésis, due à la présence des mésopores [14].

f. Type VI

Ce type d'isotherme est très rare, observé lorsque l'adsorption s'effectue couche par couche sur une surface très uniforme [14].

Boucles d'Hystérésis

Il est largement accepté qu'il y a un rapport entre la forme de la boucle d'hystérésis et la géométrie des mésopores. Une classification empirique des boucles d'Hystérésis a été proposée par l'IUPAC, basée sur la classification de Deboer (Figure 2) [15].

La boucle d'Hystérésis de type H1 est associée aux matériaux poreux dont les mésopores sont de forme cylindrique ou dans le cas des solides formés par empilement compacte de sphères uniformes. Le type H2 est rencontré dans le cas des solides qui présentent une distribution hétérogène de la taille et de la forme des mésopores. Le type H3 est observé lorsque le système adsorbant-adsorbant n'admet pas de limite d'adsorption même à pressions relatives très élevées, comme dans le cas des solides constitués d'agrégats non rigides de particules en feuillets. En fin, le type H4 est attribué aux solides ayant des pores sous forme de fentes, mais aussi il inclue des pores dans la région des micropores [15].

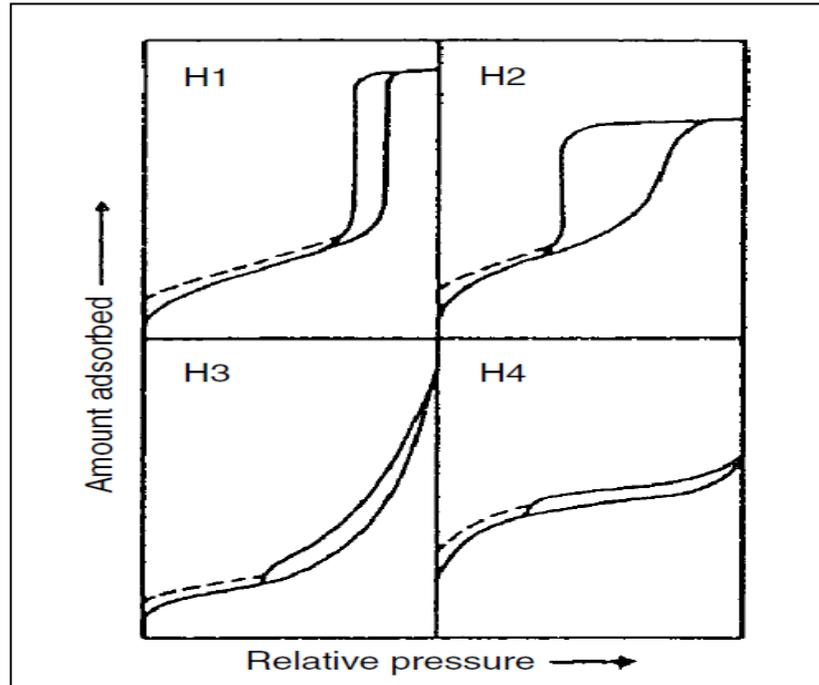


Figure 2. Différentes boucles d'Hystérésis.

III.1.2. Chimisorption

Les isothermes de chimisorption sont caractérisées par la présence d'un plateau à partir de P/P_0 plus basses que celles observées lors du remplissage des micropores. Cette limite d'adsorption est due à la formation d'une monocouche monomoléculaire liée par liaisons chimiques aux atomes de la surface du solide. Ce genre d'isotherme peut être assimilé aux isothermes de Langmuir même si le mécanisme de la chimisorption ne correspond pas strictement à celui-ci. Avec certains systèmes et sous certaines conditions, les faibles vitesses de la chimisorption rendent difficiles la récolte de données pour la construction des isothermes. En plus, les réactions de chimisorption sont difficiles à déceler à basses températures et pressions, elles deviennent plus significatives lorsque les conditions expérimentales sont modifiées [14].

III.1.3. Adsorption de solutés en phase liquide

L'adsorption en phase liquide se distingue par le fait qu'il y a toujours compétition entre le solvant et le soluté qui doit être prise en considération. L'adsorption d'un soluté à partir de l'interface liquide-solide est toujours évaluée par la mesure de la concentration du soluté avant et à l'équilibre pour déterminer la quantité adsorbée. L'isotherme d'adsorption est ensuite

construit en représentant la quantité adsorbée par gramme en fonction de la concentration à l'équilibre ($q_{\text{adsorbé}} = f(C_{\text{équilibre}})$) [14].

Isothermes de Giles

Il est admis que la forme de l'isotherme peut fournir une information quasi-quantitative sur la nature des interactions entre le soluté et l'adsorbant. La classification la plus utilisée pour l'adsorption d'un soluté dans une solution aqueuse est celle proposée par Giles et al [16] publiée en 1974 (Figure 3). On distingue quatre classes caractéristiques, basées sur la configuration de la partie initiale de la courbe (les classes S, L, H, C), les sous-groupes sont reliés au comportement à des concentrations élevées (Figure 4) [17, 18]. J. Lyklema [19], a proposé une autre classification basée sur celle de Giles (Figure 5).

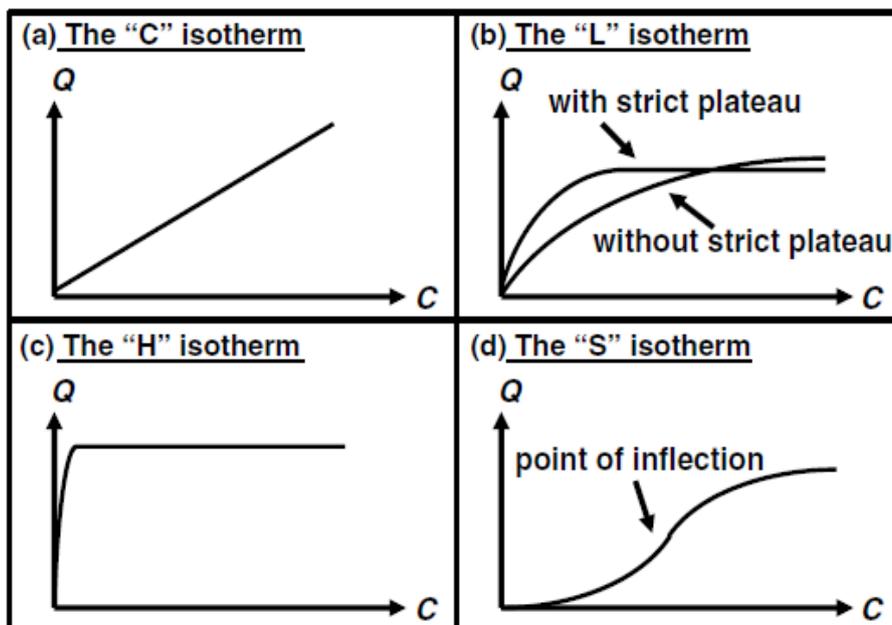


Figure 3. Classification de Giles des isothermes.

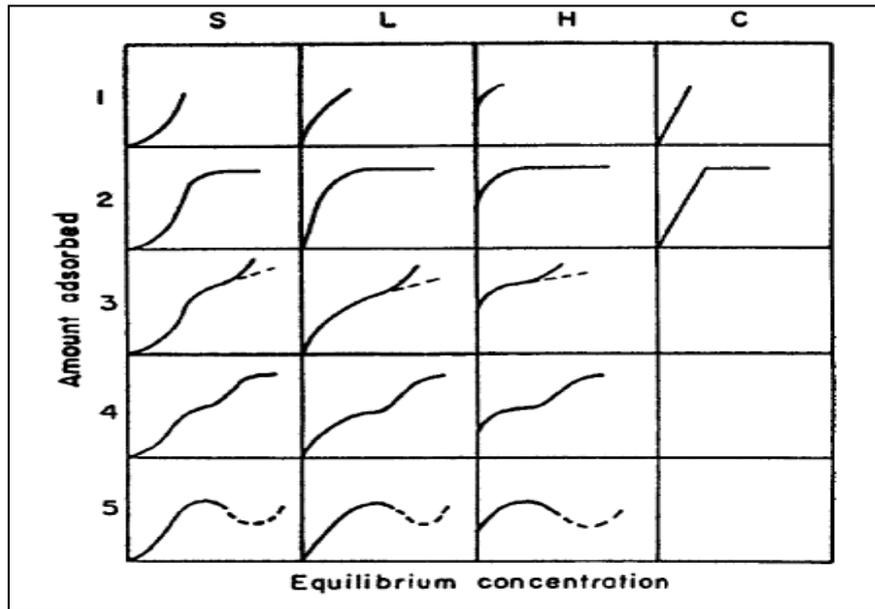


Figure 4. Les sous-groupes de chaque classe.

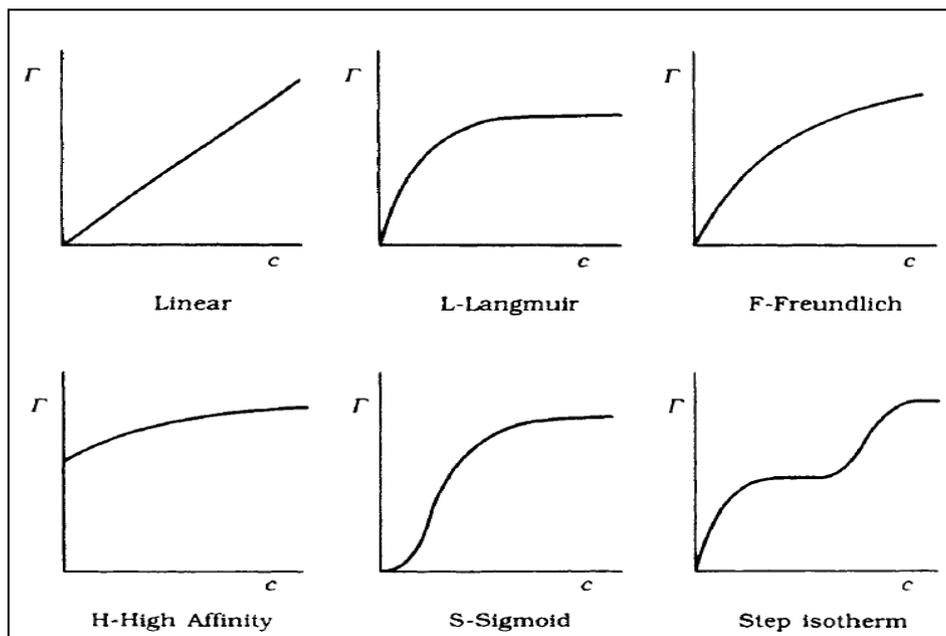


Figure 5. Classification de Lyklema des isothermes d'adsorption en phase liquide.

a. Type C

La courbe est une droite qui passe par l'origine, indiquant que le rapport entre la concentration du soluté dans la solution et la quantité adsorbée par le solide reste constante à n'importe quelle concentration. Ce rapport est souvent appelé coefficient de distribution (K_d) [18]. Ce genre d'isotherme est observé lorsqu'il y a pénétration du soluté à l'intérieur des micropores du solide. Cette linéarité est aussi observée dans la partie initiale de toute les

isothermes décrivant l'adsorption sur une surface homogène, appelée domaine de validité de la loi d'Henry [19].

b. Type L

La courbe est concave à l'axe des concentrations, impliquant ainsi une faible compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites, engendrant une saturation progressive du solide. Le type L possède deux variantes :

- i) L'une est caractérisée par la présence d'un plateau, ce qui veut dire que le solide a une capacité d'adsorption limitée [18]. Cette variante est également appelée le type Langmuir selon la classification de Lyklema, qui décrit l'adsorption sur une surface homogène [19].
- ii) La courbe n'admet pas de plateaux, donc le solide ne montre pas clairement une limite d'adsorption [18]. Ce type est aussi appelé le type F ou Freundlich selon la classification de Lyklema, qui caractérise l'adsorption sur une surface hétérogène [19].

En pratique il est souvent difficile de distinguer entre ces deux variantes car il est difficile de savoir si l'isotherme admet ou pas de plateaux [18].

c. Type H

C'est un cas particulier du type L, où l'adsorption aux faibles concentrations est très élevée (plus élevée que le type L). Cette différence réside dans le fait que le solide possède une très grande affinité vis-à-vis du soluté [18].

d. Type S

La courbe est sigmoïdale donc possède un point d'inflexion. Ce type est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. L'adsorption des composés organiques apolaires dans un solvant polaire sur des argiles est un cas typique, où le système est caractérisé par de faibles interactions adsorbant-adsorbat. Au départ, l'adsorption est limitée par la grande concurrence avec le solvant mais lorsque la quantité adsorbée est suffisante, l'adsorption est plus facile grâce aux interactions adsorbat-adsorbat. C'est ce que l'on appelle l'adsorption coopérative (en anglais : cooperative adsorption). On observe aussi ce type dans le cas de l'adsorption des cations métalliques en présence de ligands solubles susceptibles de former des complexes qui ne s'adsorbent pas, ce qui fait qu'aux faibles concentrations l'adsorption est concurrencée par la complexation et lorsqu'il y a saturation des ligands l'adsorption se produit normalement [18].

III.2. Modélisation de l'adsorption

Plusieurs équations mathématiques permettent de modéliser les isothermes d'adsorptions, que ce soit en phase liquide ou en phase gaz. Les deux équations les plus largement utilisées sont celles de Langmuir et de Freundlich pour la description d'un grand nombre de systèmes d'adsorption en phase liquide. D'autres modèles plus complexes, ont été aussi proposés pour modéliser l'équilibre d'adsorption en phase liquide.

III.2.1. Modèle d'Henry

Les considérations thermodynamiques exigent qu'à faibles concentrations de la phase adsorbée sur une surface homogène, l'isotherme d'adsorption décrivant l'équilibre s'approche toujours d'une forme linéaire (droite qui passe par l'origine), c'est ce que l'on appelle le domaine de validité de la loi d'Henry. La pente de cette droite est appelée la constante d'Henry :

$$\lim_{C_e \rightarrow 0} (\partial q_{ads} / \partial C_e)_T = K_H ; (\lim_{P \rightarrow 0} (\partial q_{ads} / \partial P)_T = K' \text{ dans le cas de la phase gaz}).$$

L'isotherme d'Henry décrivant l'équilibre d'adsorption en phase liquide est donnée par l'équation suivante :

$$q_{ads} = K_H C_e \quad (1)$$

q_{ads} : quantité adsorbée par gramme de solide (mg/g) ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) ;

K_H : constante d'Henry.

K_H est la constante de l'équilibre thermodynamique de l'adsorption, elle dépend de la température selon l'équation de Van't Hoff :

$$K_H = K_\infty e^{-\Delta U/RT} \quad (2)$$

Où ΔU est la variation de l'énergie interne du système et K_∞ est la constante d'Henry lorsque l'adsorption est nulle (lorsque T tend vers l'infini). L'adsorption est dans la majorité des cas exothermique, donc la constante d'Henry diminue avec l'augmentation de la température [20].

III.2.2. Modèle de Langmuir

Enoncé en 1918, c'est la première théorie cohérente décrivant l'adsorption sur une surface plate. Elle est basée sur un raisonnement cinétique qui suppose qu'à l'équilibre les

vitesses d'adsorption et de désorption sur une surface énergétiquement homogène sont égales. Le modèle est fondé sur les hypothèses suivantes [21] :

- La surface est énergétiquement homogène, i.e. l'énergie d'adsorption des sites est la même ;
- L'adsorption est localisée, i.e. les molécules ou les atomes sont adsorbés sur des sites bien définis (localisés) ;
- Chaque site ne peut accommoder qu'une seule molécule.

Ce modèle représente très bien l'isotherme de type I de la classification de l'IUPAC (adsorption en monocouche). Son expansion pour la description de l'adsorption en phase liquide donne lieu à l'équation (3), qui décrit l'équilibre:

Soluté en solution + surface libre (non recouverte) \leftrightarrow soluté dans la phase adsorbé

La constante de cet équilibre est : $b = \frac{q_{ads}}{(q_{max}-q_{ads})C_e}$, ce qui nous donne l'équation (3).

$$q_{ads} = q_{max} \frac{b C_e}{1+bC_e} \quad (3)$$

Avec q_{ads} : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_{max} : capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g) ;

b : constante d'affinité ou constante de Langmuir (L/mg) ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

q_{max} représente la capacité d'adsorption du solide qui correspond à l'occupation de la totalité des sites d'adsorptions, b représente l'affinité du soluté en vers l'adsorbant (est la constante de l'équilibre les deux phases) [18].

L'équation de Langmuir peut être linéariser comme suite :

$$\frac{1}{q_{ads}} = \frac{1}{q_{max}bC_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (4)$$

III.2.3. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est l'une des équations empiriques les plus anciennes utilisées pour la description des résultats expérimentaux. Le nom de cette équation est due au fait qu'elle était beaucoup utilisée par Freundlich, mais elle est aussi utilisée par d'autres chercheurs [21]. Le modèle est vérifié dans le cas des solides dont la surface est hétérogène (les sites sont de différents potentiels d'adsorption) [22]. Cette équation est très utilisée pour la description de l'adsorption des molécules organiques sur charbon actif en solution aqueuse.

Elle est aussi applicable pour l'adsorption en phase gaz. Souvent, son domaine d'applicabilité est limité, de plus elle ne possède pas une région propre où la loi d'Henry est applicable et n'admet pas de limite [21].

$$q_{\text{ads}} = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

K_F : constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) ;

n : coefficient de Freundlich.

K_F et n sont des constantes qui dépendent de la température. Le paramètre n est toujours supérieur ou égal à 1, plus n est grand plus l'adsorption est favorable. Si n est égale à 1 on retrouve l'isotherme d'Henry ($q_{\text{ads}} = K_F C_e$) et si n est supérieur à 10 l'adsorption est irréversible [21]. La forme linéaire est:

$$\text{Ln } q_a = 1/n \text{ Ln } C_e + \text{Ln } K_F \quad (6)$$

Cette équation permet de déterminer les paramètres n et K_F qui caractérisent chaque couple adsorbant-adsorbat.

III.2.4. Modèle de Dubinin-Raduskevich (D-R)

L'équation de D-R est l'une des équations les plus simples et utiles pour la description de l'équilibre et les capacités d'adsorption des vapeurs des composés organiques sur des charbons actifs commerciaux. Ce modèle est basé sur la théorie du potentiel d'adsorption de Polanyi. Dubinin suppose que l'adsorption dans les micropores se produit par le remplissage de leur volume non pas couche par couche [23]. Pour l'adsorption en solution aqueuse, ce modèle est utilisé pour déterminer le type d'adsorption (physique ou chimique) [24] :

$$q_{\text{ads}} = q_{\text{max}} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (7)$$

$$\varepsilon = RT \text{Ln} (C_s/C_e) \quad (8)$$

q_{max} : capacité maximale d'adsorption correspondant à la saturation des micropores par une monocouche (mg/g) ;

β : constante reliée à l'énergie d'adsorption (mol^2/kJ^2) ;

R : constante des gaz parfaits $8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol K}$;

T : température (K) ;

ε : potentiel de Polanyi (kJ/mol) ;

C_s : solubilité du soluté exprimée en (mg/L) ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre.

La linéarisation de cette équation (équation 7) permet de déterminer les paramètres q_{\max} et β . Le paramètre q_{\max} représente la quantité nécessaire pour le remplissage des micropores de l'adsorbant. Le potentiel d'adsorption ε varie en fonction de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat [25]. ε est considéré comme étant le travail nécessaire pour ramener une mole de molécules de l'infini (de la solution) vers la surface du solide [12]. La constante β permet de déterminer l'énergie libre d'adsorption E (kJ/mol), sa valeur nous donne une information sur le type d'adsorption. Si $E < 8$ kJ/mol cela veut dire que l'adsorption est physique, si elle est comprise entre 8 et 16 kJ/mol l'adsorption se fait par échange ionique et si E est supérieure à 16 kJ/mol l'adsorption est chimique [24].

$$\ln q_{\text{ads}} = \ln q_{\text{max}} - \beta \varepsilon^2 \quad (9)$$

$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad (10)$$

III.2.5. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin est un modèle semi-empirique qui est beaucoup plus utilisé dans le cas de l'adsorption chimique. Dans ce modèle on considère que la chaleur d'adsorption décroît de manière linéaire avec le degré de recouvrement. L'équation pour l'adsorption en phase liquide est [26] :

$$q_{\text{ads}} = RT/b \ln A + RT/b \ln C_e \quad (11)$$

A et b sont des constantes caractéristiques des paires adsorbant-adsorbat [21].

III.2.6. Autres modèles d'adsorption

D'autres modèles pour la description de l'adsorption en phase aqueuse ont aussi été proposés. Les équations les plus répandues sont celles à trois paramètres comme :

Equation de Sips ou Langmuir-Freundlich :

$$q_{\text{ads}} = q_{\text{max}} \frac{(KC_e)^{1/n}}{1+(KC_e)^{1/n}} \quad (12)$$

K , q_{max} et n sont les paramètres de cette équation (parameters de Sips) [11]. Si $n = 1$ on retrouve l'équation de Langmuir et si $n > 1$ la surface du solide possède un caractère hétérogène [24].

Equation de Toth :

$$q_{\text{ads}} = q_{\text{max}} \frac{(KC_e)}{1+(KC_e)^{1/t}} \quad (13)$$

K, q_{max} et t sont les paramètres de Toth [11]. t est toujours inférieur ou égale à 1, plus t s'écarte de 1 plus la surface est hétérogène (si t = 1 on retrouve l'équation de Langmuir) [21].

Equation de Redlich–Peterson:

$$q_{\text{ads}} = q_{\text{max}} \frac{KC_e^\beta}{1+KC_e^\beta} \quad (14)$$

K, q_{max} et β sont les paramètres de cette équation, β est compris entre 0 et 1. Si $\beta = 1$ on retrouve l'équation de Langmuir [27].

III.3. Réacteurs utilisés pour l'adsorption

L'adsorption en phase liquide a lieu dans un système hétérogène contenant deux phases : l'adsorbant (phase solide) et la solution (phase liquide). En pratique plusieurs sortes de réacteurs sont utilisés.

III.3.1. Adsorption en mode statique (réacteur batch) :

L'adsorption dans un réacteur batch s'effectue par mise en contact d'un volume V d'une solution chargée en molécules d'adsorbat avec une masse de l'adsorbant. Le système est mis sous agitation pendant une période donnée, à une température constante. Si on admet qu'il n'y a pas de réactions chimiques ou biochimiques, seulement un transfert de matière du liquide vers la surface du solide, la quantité adsorbée (q_t) par gramme de solide peut être calculée par l'équation (15) :

$$q_t = \frac{V}{m} (C_0 - C_t) \quad (15)$$

C_0 : concentration initiale ou concentration à l'instant t = 0 (mg/L) ;

C_t : concentration à l'instant t donné (mg/L) ;

V : volume de la phase liquide (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

À l'équilibre l'équation 15 devient :

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad (16)$$

Où q_e et C_e sont respectivement la quantité adsorbée par gramme de solide et la concentration à l'équilibre [28].

Dans un réacteur batch la concentration du soluté décroît en fonction du temps en passant de sa valeur initiale C_0 jusqu'à l'équilibre C_e . De cette façon, connaissant la concentration du soluté en fonction du temps et à l'équilibre, on peut déterminer la quantité adsorbée correspondante, ce qui donne accès à la cinétique et l'équilibre d'adsorption.

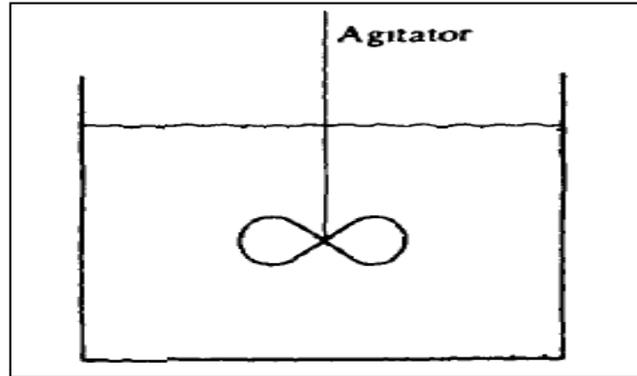


Figure 6. Adsorption dans un réacteur batch.

III.3.2. Adsorption en mode continu (réacteur dynamique)

Pour effectuer une adsorption dynamique dans la majorité des cas le procédé se fait par remplissage du réacteur avec l'adsorbant. Le réacteur est alimenté par un flux continu de débit constant du liquide à traiter (le fluide en général) [11]. Ce genre de réacteur est appelé réacteur à lit fixe, c'est le plus utilisé pour l'adsorption dynamique. Il est caractérisé par l'écoulement du fluide à travers le lit et le transfert de masse (cinétique de diffusion et équilibre) [29].

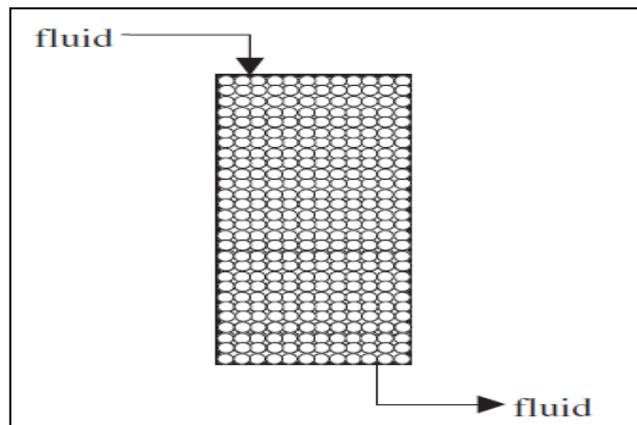


Figure 7. Réacteur à lit fixe.

Généralement le traitement des effluents aqueux dans un lit fixe est effectué en forçant le passage du fluide par gravité ou par l'application d'une pression. La région où l'adsorption se produit, est appelée zone du transfert de masse ou zone de l'adsorption. Lorsqu'on fait passer un flux de débit constant dont la concentration à l'entrée du réacteur est fixe (C_0), l'adsorbant va se saturer progressivement formant une zone de saturation, cette dernière progresse de l'entrée jusqu'à la sortie du lit. Ce phénomène est illustré par les courbes de perçage [29].

IV. Zéolithes

Les zéolithes ont été découvertes il y a plus de 250 ans par le minéralogiste suédois Cronstedt d'un minéral (la Stibillite), il leur donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs *zeo* et *lithos* qui signifient pierre qui bout. Actuellement, une quarantaine de zéolithes naturelles ont été découvertes alors que plus de 176 structures ont été synthétisées. Leur nombre ne cesse de croître grâce à la grande créativité des scientifiques spécialistes dans ce domaine. Le plus grand avantage des zéolithes synthétiques est la possibilité d'ajustement de leurs propriétés, contrairement à celles naturelles qui sont toujours hétérogènes en composition et en propriétés [30]

IV.1. Définition

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallisés, dont le diamètre des pores est inférieur à 10 Å. Leur structure résulte de l'assemblage de tétraèdres TO_4 ($T = Si$ ou Al), où chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. La microporosité est ordonnée et régulière conduisant à des canaux et des cages répartis de façon périodique dans l'espace.

D'une manière générale, la formule chimique de ces aluminosilicates peut s'écrire:

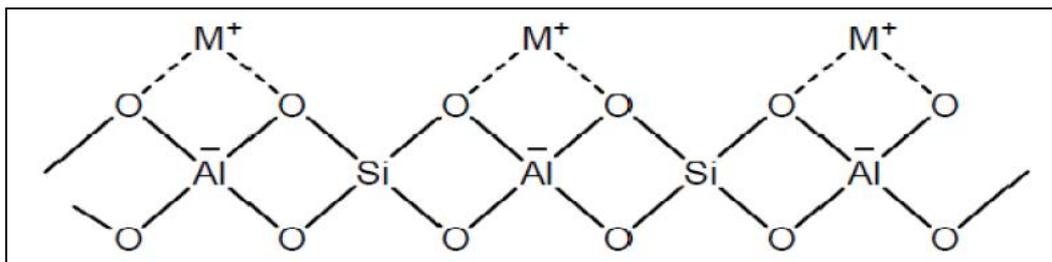


Figure 8. Structure générale des zéolithes.

M représente un cation échangeable : alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition et comme il peut être un ammonium ou un proton.

Ce cation sert à compenser la charge négative résultant de la présence de la charge négative générée par l'aluminium dans la charpente minérale. Dans le cas des synthèses industrielles, les cations Na^+ sont généralement les cations de compensation.

Aujourd'hui, le terme zéolithe n'est plus restreint aux aluminosilicates mais désigne tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substitué par d'autres éléments tels que des éléments trivalents (Al, Fe, B ...) ou tétravalents (Ge, Ti ...) [30].

IV.2. Structure

Les espèces AlO_2^- et SiO_2 , sont les cellules (unités) élémentaires qui par mise en commun de leurs atomes d'oxygène, forment les tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- qui sont les unités de base ou élémentaires de toute structure zéolithique (Figure 9).

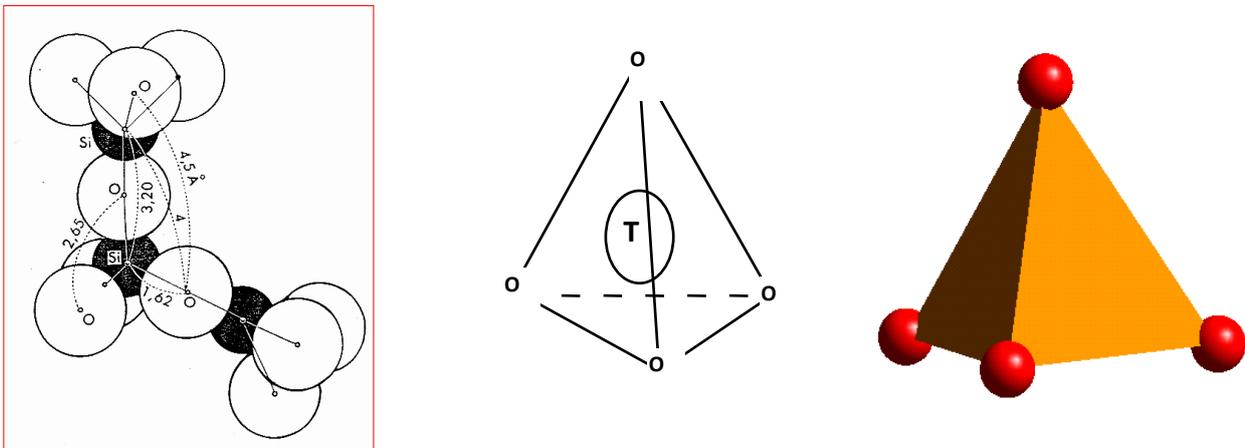


Figure 9. Tétraèdre TO_4 représentant la cellule de base dans la charpente des zéolites, avec $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$.

L'assemblage des tétraèdres SiO_4 , AlO_4^- forme les mailles ou la seconde unité de construction de la charpente zéolithique. La cage sodalite (ou cage β) est l'une de ces unités secondaires constituant un grand nombre de structure zéolithique comme la zéolithe A, la Faujasite... (Figure 10).

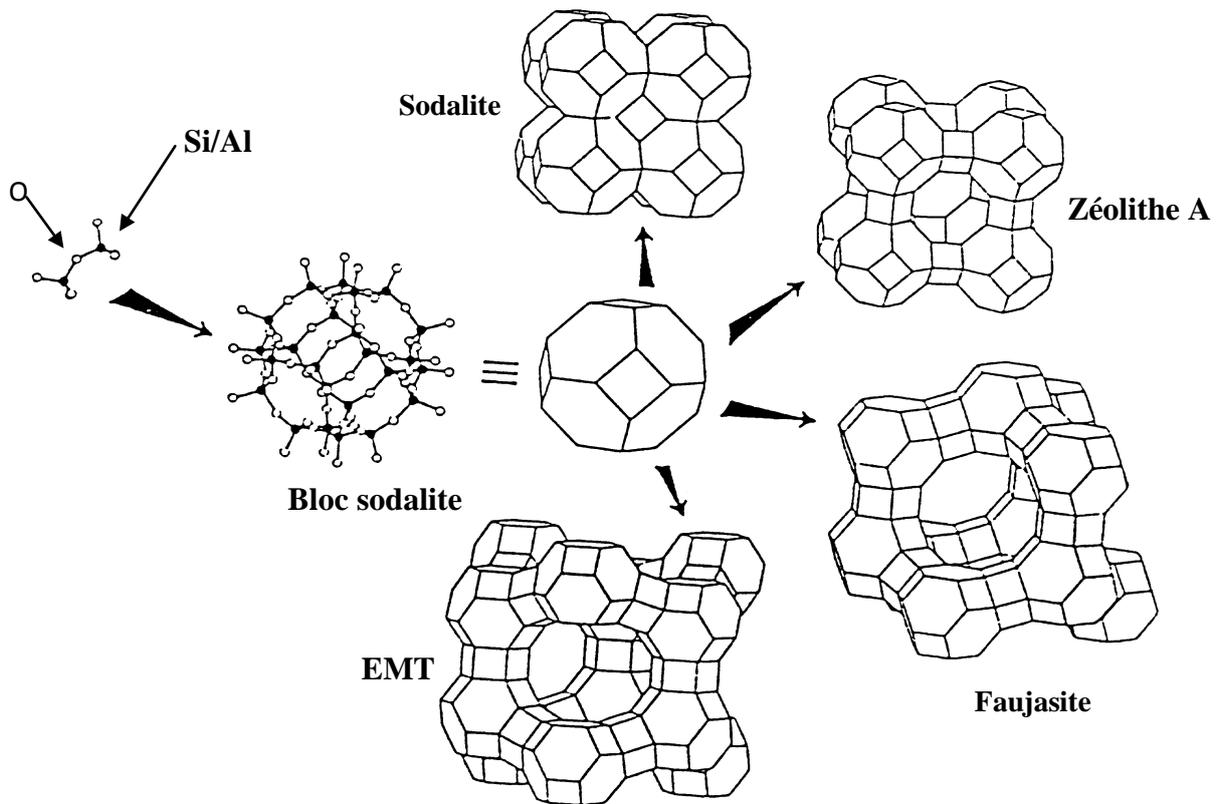


Figure 10. Zéolithes constituées à partir du bloc sodalite.

D'autres structures, comme la zéolithe ZSM-5, la mordénite, la zéolithe Beta sont obtenues lorsqu'on utilise des agents structurants (Figure 11).

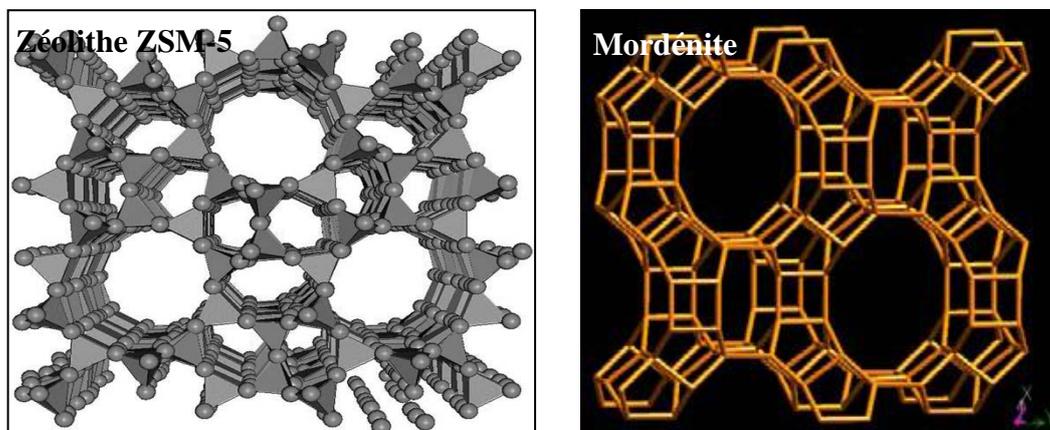


Figure 11. Représentation de la structure de quelques zéolithes synthétiques.

Pour désigner les structures zéolithiques, la commission de l'Association internationale des zéolithes (IZA) a défini un code composé de trois lettres majuscules. Par exemple, FAU correspond à la structure Faujasite à laquelle les zéolithes bien connues X et Y appartiennent [30].

IV.3. Structure poreuse

La très grande majorité des sites actifs des zéolithes sont situés dans les micropores. De ce fait, l'adsorption et les réactions catalytiques nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes. C'est pourquoi seuls les micropores ayant des ouvertures d'au moins 8 atomes T (Al et Si) et O suffisamment larges pour autoriser cette diffusion sont généralement considérés. La plupart des zéolithes sont classées en quatre catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10, 12 ou 14 atomes) dans les ouvertures de pores les plus larges [30, 31] :

- zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm (3-4,5 Å) ;
- Zéolithes de taille de pore intermédiaire : ouvertures à 10 atomes T, diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (4,5-6 Å);
- zéolithes à larges pores : ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (6 à 8 Å).
- zéolithes à pores extra-larges : ouvertures à 14 atomes T, diamètre libre de 0,7 à 1 nm (7 à 10 Å).

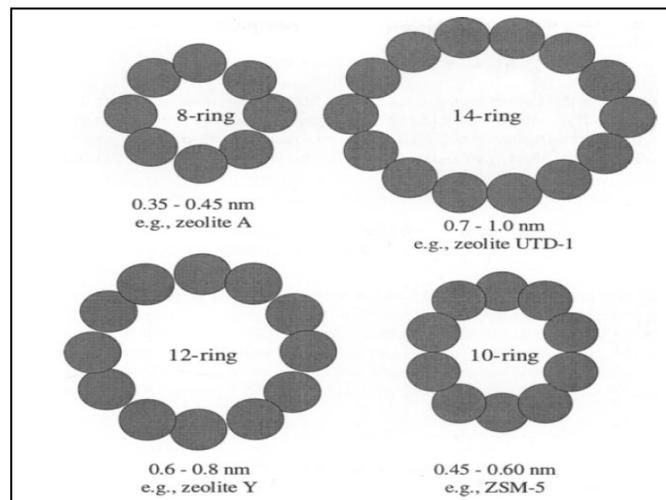


Figure 12. Représentation des ouvertures de pores des zéolithes.

IV.4. Structure de la Faujasite

La maille élémentaire est constituée par des rangées de cages formées par des tétraèdres de SiO_4 et d' AlO_4^- . Le réseau cristallin peut être décrit comme étant un empilement de cage sodalites (cages β) connectés entre elles par des prismes hexagonaux. Le diamètre interne des cages sodalites est de 6,6 Å et le diamètre des ouvertures est de 2,2 Å, seules les petites molécules comme celles de l'eau ou l'ammoniac ont la possibilité de pénétrer à l'intérieur. Cette structure est très ouverte avec de grandes cavités appelées cages α qui communiquent entre elles par des ouvertures formées par 12 atomes d'oxygènes. Les supercages formées par cet empilement, ou cages α , ont un diamètre interne de 13 Å et un diamètre d'ouverture de 7,4 Å par lesquelles elles communiquent avec quatre autres supercages. Le réseau poreux constitué est tridimensionnel et la charpente ainsi créée est très rigide. Les faujasites se situent parmi les zéolithes les plus poreuses avec un volume vide représentant environ 50 % du volume total. Une maille élémentaire de faujasite est constituée de 192 tétraèdres formant huit cages β .

La différence entre les zéolithes X et Y est le rapport Si/Al qui est de 1-1,5 pour la zéolithe X et supérieure 1,5 pour la zéolithe Y, engendrant une différence entre le nombre de cation de compensation qui résulte de la différence entre le nombre d'atomes de Al. Les différents sites cationiques sont représentés dans la figure 14. L'occupation de ces sites dépend de la charge, la taille et la coordination du cation [31].

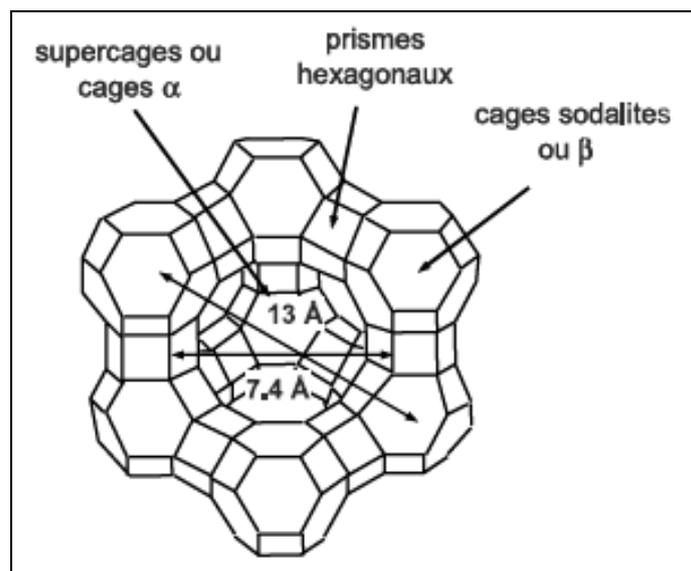


Figure 13. Structure de la Faujasite

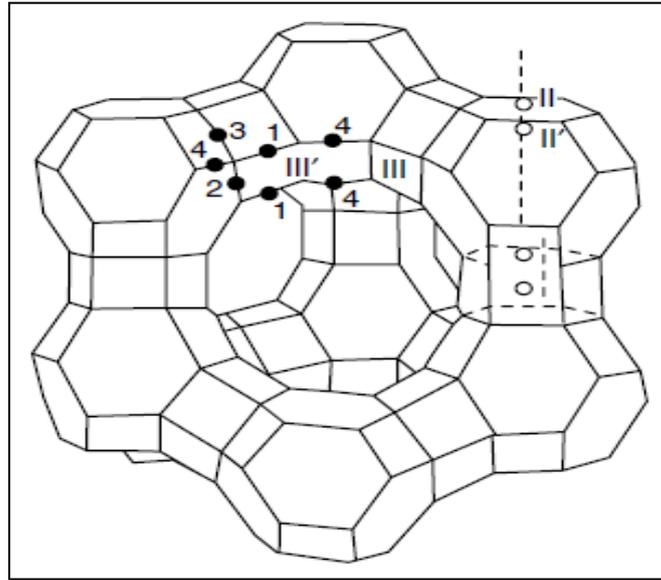


Figure 14. Sites cationiques.

IV.5. Application des zéolithes

Les plus grandes consommations des zéolithes naturelles sont liées à leur utilisation comme additifs dans les matériaux de construction [32]. Elles sont également utilisées dans l'agriculture comme agent de régulation de l'azote dans le sol par échange ionique de NH_4^+ , dans l'élevage du bétail pour la réduction des odeurs et comme régulateurs de pH dans les aquariums. Elles sont également employées pour l'élimination des cations radioactifs des effluents radioactifs [33].

Les zéolithes synthétiques trouvent des applications dans : l'adsorption, l'échange ionique et la catalyse.

IV.5.1. L'adsorption

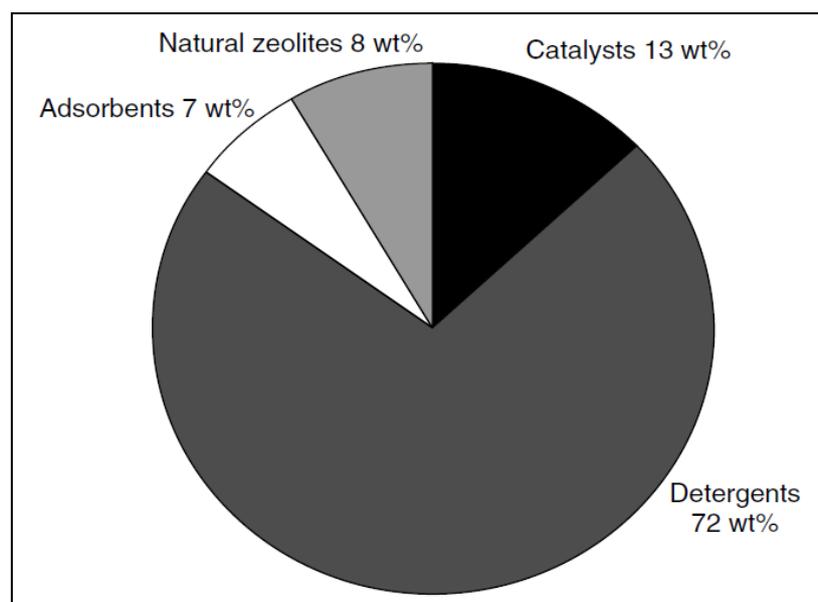
La polarité de ces matériaux due à la présence de l'atome d'oxygène ainsi que leur structure (leurs propriétés de tamis moléculaires), leur confère des propriétés d'adsorption exploitées dans plusieurs domaines d'applications (le séchage des gaz naturels et les réfrigérants, élimination du CO_2 et des sulfures des mélanges gazeux, elles sont aussi utilisées pour la séparation des paraffines et isoparaffines, séparation du xylène, oléfine, solvants organiques, séparation de O_2 de l'air, séparation du CO_2 SO_2 et NH_3 et séparation des sucres et acides aminés) [34].

IV.5.2. Catalyse

Elle n'est pas l'application qui consomme la plus grande quantité de zéolithes mais elle possède la plus grande valeur marchande [35]. Plusieurs sortes de zéolithes sont employées comme catalyseurs acides dans divers procédés catalytiques à savoir : la transformation des hydrocarbures (alkylation, craquage, isomérisation et hydrocraquage) pour la production d'essences à haut indice d'octane et autres produits de base pour l'industrie chimique (monomères et intermédiaires chimiques). Elles sont aussi utilisées pour la conversion de composés fonctionnels en paraffines linéaires (conversion du méthanol en hydrocarbures linéaires) et la synthèse de plusieurs composés chimiques pour la chimie fine [34].

IV.5.3. L'échange ionique

L'échange cationique est possible car le cation de compensation peut être facilement échangé par un autre cation. De ce fait, les zéolithes sont employées dans les lessives et le traitement des eaux comme adoucissant en substituant les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par un ion Na^+ . L'utilisation des zéolithes comme agents d'échange ionique ajoutés aux détergents est à l'origine de la consommation de 70 % des zéolithes [33]. L'élimination des radio-isotopes (Cs^+ et Sr^+), NH_4^+ et les cations métalliques des solutions aqueuses est également une autre application importante [34].



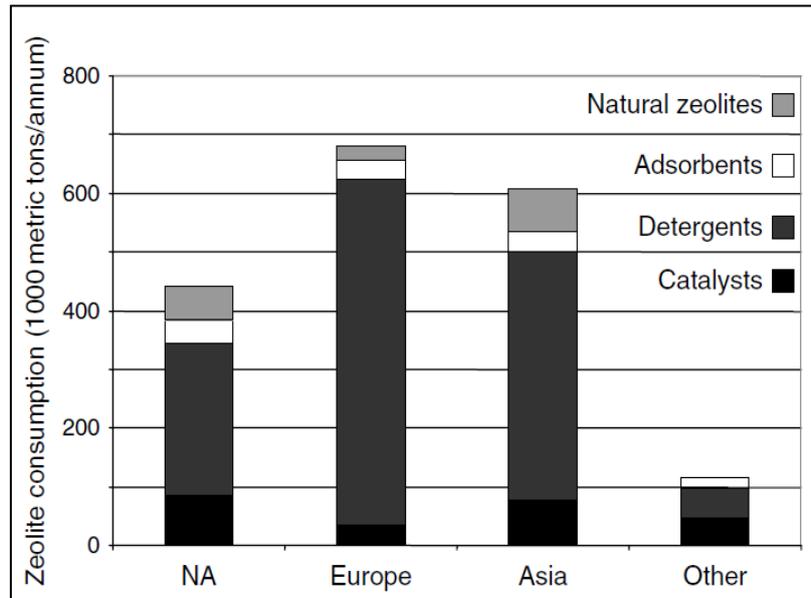


Figure 15. Consommation annuelle des zéolithes (les % sont en masse d'une masse totale de 1,8 millions de tonnes métriques).

IV.6. Propriétés des zéolithes

Nous nous sommes intéressés à deux propriétés importantes des zéolithes à savoir : leurs propriétés acido-basiques et leur caractère hydrophobe-hydrophile.

IV.6.1. Propriétés acido-basiques

C'est peut-être la propriété la plus importante des zéolithes, parce qu'elle donne lieu à une multitude d'applications en catalyse [35]. L'acidité des zéolithes est due à la présence de sites acides de Bronsted et des sites acides de Lewis [36].

a. Les sites acides de Bronsted

L'une des conséquences de la présence des atomes de l'Aluminium dans la charpente zéolithique est l'apparition de charges négatives, leur existence est due à la substitution isomorphe des cations Si^{4+} par les Al^{3+} . Cette charge est compensée par un cation métallique ou par un proton hydroxylé qui est fortement acide [35]. L'acidité protonique des zéolithes provient essentiellement de ce types de groupement appelés groupement hydroxyles pontés $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$. D'autres groupes hydroxyles sont toutefois présents, généralement créés par désalumination des zéolithes au cours de leur prétraitement : groupements silanols, espèces aluminiques extra-réseau hydroxylées, etc. Ces groupes hydroxyles présentent parfois une force acide suffisante pour catalyser certaines réactions [30].

b. L'acidité de Lewis

Les sites acides de Lewis (accepteurs des paires d'électrons) sont engendrés par la formation des oxydes chargés positivement ou à la présence des ions dans la structure zéolitique. Ces sites sont créés essentiellement par [30] :

- Extraction d'un atome d'aluminium (formation d'alumine extraréseau) ;
- Cations métalliques échangés avec le site d'acide de Bronsted.

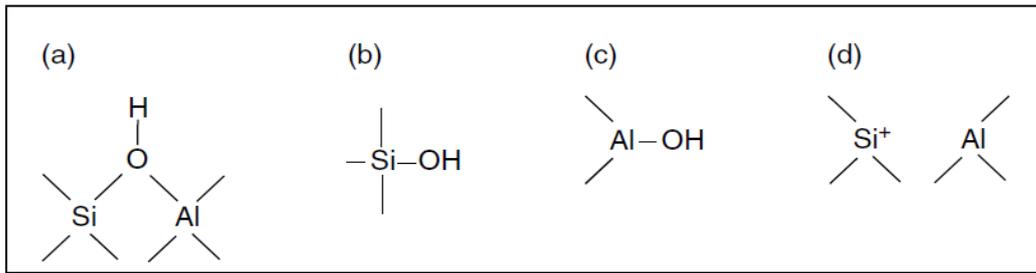


Figure 16. Représentation des différents sites acides dans les zéolithes, (a) hydroxyles pentés, (b) groupements silanols, (c) groupements aluminiques extra-réseau hydroxylés, les groupements (a), (b) et (c) sont des sites acides de Bronsted, (d) site acide de Lewis.

IV.6.2. Hydrophobicité-Hydrophilicité

L'adsorption des polluants en phase aqueuse nécessite l'utilisation d'un adsorbant possédant une faible affinité pour l'eau (hydrophobe), pour éviter qu'il y ait compétition avec les molécules d'eau pour l'occupation de la surface active. Le caractère hydrophobe des zéolithes est directement lié à la présence d'atomes d'aluminium qui sont à l'origine des charges négatives présentes dans la charpente. Ces charges doivent être contre balancées par des cations de compensation. Même en présence d'un cation compensateur de charge, les interactions avec les molécules polaires comme l'eau sont fortes. Ainsi, une zéolithe riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires, mais pour des rapports molaires Si/Al élevés, les zéolithes présentent un caractère hydrophobe.

Le caractère hydrophile des zéolithes peut aussi résulter de la présence d'autres groupements polaires susceptibles de former des liaisons hydrogènes ou autres interactions à caractère polaire avec les molécules d'eau comme :

- Les groupements silanols terminaux ou issus des défauts cristallins ;
- Les espèces aluminiques extra-réseau hydroxylés.

IV.7. Modification des zéolithes

L'un des avantages qu'ont les zéolithes est la possibilité de modifier leurs propriétés, ce qui nous assure un vaste champ d'application. Comme on l'a précisé dans le paragraphe précédent, l'hydrophobicité des zéolithes dépend de la valeur du rapport Si/Al. Pour qu'une zéolithe soit très hydrophobe il faut qu'elle soit purement silicique, mais lorsqu'il n'est pas possible de synthétiser des zéolithes avec des rapports Si/Al très élevés comme dans le cas de la structure Faujasite, une modification de celle-ci est nécessaire pour accroître son hydrophobicité. Cela peut s'effectuer en réduisant la teneur en aluminium de la zéolithe (désalumination) ou par modification de sa surface de sorte à la rendre hydrophobe.

IV.7.1. Désalumination

Les méthodes utilisées pour désaluminer les zéolithes peuvent se classer en deux grandes catégories selon l'agent utilisé : agent silicique, le silicium prenant alors la place de l'aluminium dans la charpente zéolithique (substitution isomorphique) ou agent non silicique. Notons que, selon la méthode de désalumination, l'aluminium extrait de la charpente peut rester dans la zéolithe [30].

a. Désalumination par des agents non siliciques

Ce type de désalumination, généralement réalisée par traitement par la vapeur d'eau, parfois par des acides est de loin le plus pratiqué au laboratoire comme dans l'industrie.

1. Désalumination par l'eau (traitement hydrothermique ou steaming)

Cette méthode consiste à traiter la zéolithe sous forme protonique (HZ) ou ammoniacale (NH_4Z) à température élevée ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$) en présence de vapeur d'eau. L'eau peut être introduite en continu (steaming) ou encore provenir de la déshydratation progressive de la zéolithe (self steaming). Ces méthodes ont d'abord été appliquées aux zéolithes FAU du type Y, permettant leur stabilisation thermique. Le processus a lieu en deux étapes (figure 17) : l'étape 1 consiste en l'élimination de l'aluminium ce qui conduit à la formation d'un nid hydroxyle. L'étape 2 de cicatrisation de la charpente nécessite la présence d'espèces siliciques [30].

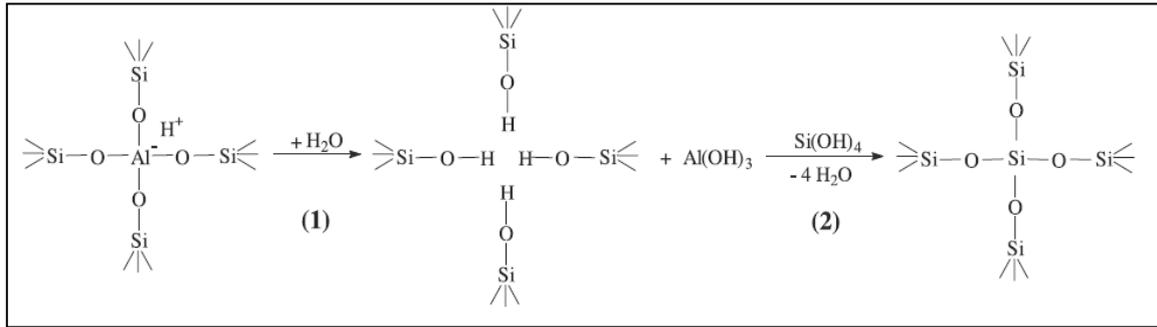


Figure 17. Représentation du processus de désalumination par voie humide.

2. Désalumination par traitement acide

Ce type de désalumination ne peut être utilisé que pour des zéolithes de rapport Si/Al déjà élevé (généralement plus grand que 10) résultant directement de la synthèse ou ayant déjà subi un traitement hydrothermique. Les acides nitrique, chlorhydrique et oxalique sont les plus utilisés [30].

b. Désalumination par les agents siliciques

Les agents siliciques les plus utilisés sont l'hexafluorosilicate d'ammonium (traitement en solution aqueuse) et le tétrachlorure de silicium (traitement en phase gaz à 350–550 °C). Dans les deux cas, la désalumination serait en fait une substitution isomorphique, c'est-à-dire correspondrait au remplacement des atomes d'Al de charpente par des atomes de silicium de l'agent silicique. Compte tenu de ceci, ces méthodes de désalumination devraient permettre d'éviter la formation de mésopores et peut-être même celles d'espèces extra-réseau [30].

IV.7.2. Echange cationique

Une autre méthode pour rendre les zéolithes hydrophobe, est l'échange cationique des cations de compensation de la surface externe par des cations organiques dotés de grandes chaînes hydrocarbonées (tensioactifs). Une telle substitution permet de greffer des groupements hydrophobes sur la surface externe augmentant ainsi l'affinité des zéolithes vis-à-vis des molécules organiques. Les tensioactifs les plus utilisés sont les sels d'ammonium quaternaires comme : bromure de (ou chlorure) hexadécyltriméthylammonium (HDTMA), bromure de phényltriméthylammonium (PTMA), chlorure du benzyltriméthyltétradécylammonium (BDTDA) et le bromure de cétyltriméthylammonium (CTMA) [2, 37, 38].

Ce genre de modification est utilisé pour des zéolithes qui possèdent un faible rapport Si/Al, donc un plus grand nombre de cations échangeables. L'échange ionique se fait par mise en contact d'une quantité de zéolithe avec une solution de tensioactif de concentration inférieure à la concentration critique de micellisation (concentration à partir de laquelle les micelles commencent à se former) qui est généralement de 1g/L, pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre [3].

IV.7.3. Silylation

La présence de groupements silanols sur la surface des matériaux comme les zéolithes, gels de silices et autres matériaux apparentés, rendent possible leur modification par greffage de groupements qui permettent de modifier les propriétés de leur surface. L'une des façons de fonctionnaliser la surface de tels matériaux est la silylation, qui consiste à substituer le H du groupement Si-OH (groupement silanol) présent en surface par un autre groupement alkoxy-silane ou alkyl-silane [30]. Cette modification peut se faire en phase liquide ou gaz [39].

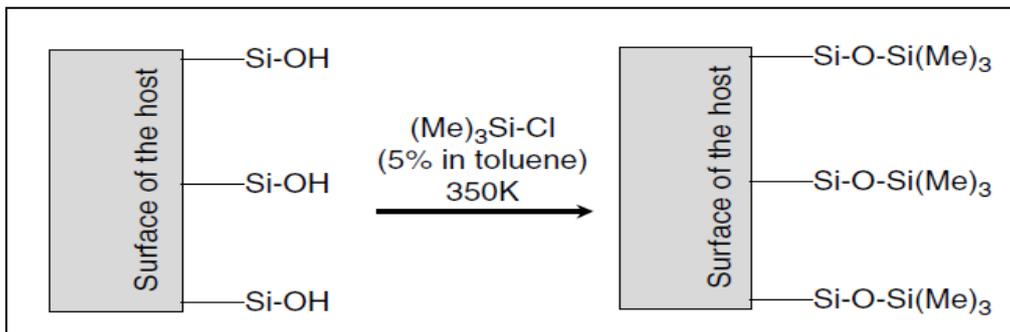


Figure 18. Silylation.

Un grand nombre d'agents de silylation (silanes) est employé, pas seulement pour rendre hydrophobe la surface mais aussi pour greffer des groupements fonctionnels qui permettent de conférer au matériau une propriété bien déterminée ou encore modifier le diamètre de ces pores. Ils doivent être volumineux de sorte à ce qu'ils ne puissent pas pénétrer à l'intérieur du matériau ce qui risque de détériorer sa structure [28]. Les réactifs utilisés pour augmenter l'hydrophobicité d'une surface, sont énumérés dans le tableau 3 :

Tableau 3. Les différents agents de silylation.

Agent de silylation	Groupement greffé
Hexamethyldisiloxane	Triméthyle
Méthylvinylchlorosilane	Méthylvinyle
Triméthylchlorosilane	Triméthyle
Diméthylallylchlorosilane	Triméthylallyle
Gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane	Méthacryle
Diméthylphényldichlorosilane	Diméthylphényle
Diméthylchlorosilane	Diméthyle

a. Silylation en phase gaz ou déposition chimique en phase gaz (CVD)

La déposition chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ou CVD) d'alkyles silanes comme méthode de modification de surface, a été appliquée pour le contrôle de la taille des ouvertures des pores des zéolithes et aussi pour rendre hydrophobe leur surface. Cette méthode a l'avantage de faciliter le contact entre la surface et le réactif qui s'adsorbe dans un premier temps puis réagit chimiquement avec les sites actifs (groupements silanols) [40]. Le transfert de masse est plus rapide, les vitesses des réactions chimiques le sont également (par rapport à la phase liquide) et le contrôle des conditions expérimentales est plus facile. C'est le procédé le plus utilisé à l'échelle industrielle même s'il est plus coûteux, mais plus respectueux de l'environnement car il ne nécessite pas l'usage de solvants organiques [41].

Le procédé s'effectue en envoyant la vapeur du réactif par un gaz vecteur (N_2 ou un gaz inerte) sur la surface du solide. Les conditions expérimentales comme la température, la pression du réactif et temps de contact sont ajustées de sorte avoir un rendement maximal. Un prétraitement du solide comme l'élimination des molécules d'eau est nécessaire, le milieu réactionnel lui aussi doit-être exempt de molécules d'eau [39].

b. Silylation en phase liquide ou déposition chimique en phase liquide (CLD)

La cherté des installations nécessaires pour mettre en œuvre une déposition chimique en phase vapeur, les pressions de vapeur limitées de certains réactifs ainsi que leur instabilité ne permettent pas l'utilisation de ce procédé même s'il est plus efficace [39]. Si l'on veut effectuer une modification chimique de ce genre dans un laboratoire qui possède de petits moyens, l'utilisation de la silylation en phase liquide s'impose.

Pour mettre en œuvre la silylation en phase liquide, également appelée déposition chimique en phase liquide ou CLD (Chemical Liquid Deposition), la procédure est plus simple. Il suffit de mettre en contact une masse du solide avec la phase liquide qui contient le réactif dissout dans un solvant organique approprié. Le tout est chauffé à reflux à température bien déterminée et avec agitation. Comme dans le cas de la CVD l'élimination des molécules d'eau est nécessaire, pour cela le solide doit-être déshydraté au préalable et le solvant doit-être anhydre tout comme le milieu réactionnel [42].

V. Adsorption des composés organiques

L'adsorption est l'une des technologies les plus utilisées pour l'élimination des polluants chimiques des effluents aqueux et le charbon actif est l'adsorbant le plus efficace pour l'élimination des polluants organiques des solutions aqueuses. Sa nature polluante ainsi que son inflammabilité ont incité les chercheurs à trouver de nouveaux matériaux alternatifs qui doivent-être plus économiques et plus respectueux de l'environnement [43].

Beaucoup de travaux de recherches ont été effectués sur des zéolithes naturelles dans le but d'une éventuelle application comme adsorbants. L'exploitation de tels matériaux est très importante car ils sont très disponibles et à bas prix. De ce fait, plusieurs chercheurs ont étudié leurs propriétés sorptives et ont tenté d'améliorer leur affinité vis-à-vis des composés organiques par toute sorte de traitement. La modification par échange cationique avec des tensioactifs est de loin celle qui a été la plus testée sur les zéolithes naturelles.

Wang et Zhu [44], ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène en milieu aqueux sur une zéolithe naturelle d'Australie dans un réacteur batch. Ils ont trouvé que celle-ci avait une bonne affinité pour le bleu de méthylène, la cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre et l'équilibre d'adsorption est bien décrit par les équations de Langmuir et de Freundlich. Des résultats similaires sur la cinétique d'adsorption ont été obtenus par Han et al. [45], avec une zéolithe naturelle de Chine, mais l'équilibre d'adsorption suit le modèle de Redlich-Peterson.

Yousef et EL-Eswad [46], ont étudié l'effet du pH sur l'adsorption du phénol et plusieurs chloro-phénols par une zéolithe naturelle de Jordanie (essentiellement constituée de philipsite). Ils ont constaté qu'il y avait deux sites d'adsorption : des sites hydrophobes indépendants de la variation du pH où les composés phénolés s'adsorbent par leur noyau aromatique et des sites hydrophiles qui dépendent fortement du pH où l'adsorption se fait par l'interaction des phénolates avec les cations métalliques des zéolithes. Ils ont également pu

démontrer que le nombre de sites hydrophobes est plus grand que celui des sites hydrophiles, ils ont également vérifié l'applicabilité du modèle de Langmuir pour deux sites d'adsorption à l'équilibre d'adsorption.

L'adsorption du phénol et composés apparentés par la clinoptillolite modifiée par des tensioactifs a été rapportée par plusieurs auteurs. Sprynskyy et al. [3], ont démontré que la modification de la clinoptillolite par le HDTMA est plus efficace pour l'adsorption du phénol qu'un traitement par une solution de NaOH et que le taux d'adsorption était de 90 % pour une concentration initiale de 5,4 mg/L en phénol et une dose d'adsorption de 10 g/L. Aramgan et al. [47] rapportent que la modification de la clinoptillolite naturelle de Turquie par le HDTMA fait augmenter la capacité d'adsorption de 2,6 à 7,2 mg/g pour l'adsorption des colorants de textiles azotés.

Kuleyin [2], a constaté que le chlorophénol s'adsorbe mieux que le phénol sur la clinoptillolite, mais aussi que la capacité d'adsorption de la clinoptillolite modifiée par le BDTDA est supérieure à celle modifiée par le HDTMA. Yapar et Yilmaz [37], ont étudié l'adsorption du phénol par la clinoptillolite modifiée par le CTBA à pH = 7, ils ont constaté que l'adsorption du phénol est principalement due aux chaînes hydrocarbonées du tensioactif alors que la fraction adsorbée sur la surface de la zéolithe est faible.

Les zéolithes synthétiques sont plus chères que les zéolithes naturelles, certaines d'entre elles sont même plus chères que les charbons actifs. Malgré cela, un grand intérêt leur a été porté parce qu'elles offrent plusieurs possibilités en terme de taille des pores, de rapport Si/Al et on peut facilement les façonner pour obtenir des caractéristiques bien déterminées. En plus, il est possible de réduire leur coût en imaginant une synthèse plus économique. On retrouve dans la littérature plusieurs travaux qui leur sont consacrés.

Dong et al. [48], ont synthétisé une zéolithe de type P1 par une synthèse hydrothermale à partir de cendres volantes comme sources de Si et Al. La zéolithe obtenue est hydrophile à cause de sa forte teneur en Al, elle ne possède pas une grande affinité vis-à-vis du bisphénol A, mais sa forme modifiée par le HDTMA s'avère être un bon adsorbant pour le bisphénol A. La même approche de synthèse a été adoptée par Chenfeng et al [49], ils ont obtenu des structures différentes en l'occurrence la Na-X et la Na-A, qui ont été testées dans un réacteur batch pour l'adsorption du bleu de méthylène et des colorants basiques. Ils ont trouvé que les taux d'adsorption étaient acceptables et que la Na-X avait une plus grande capacité d'adsorption. Tsai et al. [50], ont obtenu une zéolithe P2 de Si/Al = 5 et une surface BET de 400 m²/g par synthèse hydrothermale. Ils ont trouvé que cette zéolithe avait une bonne affinité

pour le bleu de méthylène mais son adsorption du bisphénol A est très limitée. Lee et al [51], ont étudié l'adsorption de plusieurs sortes de colorants sur une MCM-41, ils ont trouvé que leur adsorption n'induisait pas de désordre dans la structure et que cette zéolithe peut être un bon adsorbant pour ces colorants en milieu aqueux.

Mangrulkal et al. [52], ont étudié l'adsorption du o-chlorophénol par une MCM-41 synthétisés par un agent structurant (CTBA). Ils ont trouvé que la zéolithe non calcinée (en présence de l'agent structurant) possède une plus grande capacité d'adsorption même si sa surface est très petite devant celle calcinée. Ils ont conclu que le caractère hydrophobe l'emporte sur la surface spécifique. Ghiaci et al. [53], ont remarqué que la capacité d'adsorption de la MCM-41 pour le phénol, le toluène et benzène est supérieure à celles de la ZSM-5 (Si/Al = 88), ZSM-5 (Si/Al = 31) et la Clinoptillolite, même après leur modification par échange cationique avec le HDTMA ou le CPB (n-cetylpyridium bromide). Mates et al. [54], ont effectué des expériences sur une série de zéolithes synthétiques pour l'élimination des encres d'imprimeries contenues dans les effluents aqueux. Les résultats obtenus montrent que les capacités d'adsorption des ces zéolithes sont classées dans l'ordre suivant: $\text{NH}_4\text{-Beta (Si/Al = 12,5)} > \text{NH}_4\text{-ZSM-5 (Si/Al = 80)} > \text{H-ZSM-5 (Si/Al = 25)} > \text{H-ZSM-5 (Si/Al = 40)} > \text{H-Y (Si/Al = 15)} > \text{Na-Y (Si/Al = 2,5)}$.

VI. Adsorption des composés organiques sur la zéolithe Faujasite

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'adsorption des molécules organiques en phase aqueuse sur des zéolithes de types Faujasite, que ça soit dans un réacteur batch ou continu et avec différents rapports Si/Al. Cette structure est très aérée (le volume poreux représente 50 % du volume total) avec des pores sous formes de cages dotés d'ouvertures assez larges (7,4 Å) et par conséquent une bonne accessibilité aux sites internes. Il est cependant difficile d'obtenir une structure Faujasite Si/Al élevé d'où la nécessité de sa modification pour augmenter son hydrophobicité.

Koubassy et al. [55], ont étudié l'adsorption de quatre nitrophénols (NP) en solution aqueuse par une Faujasite de Si/Al = 100. Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption était fortement dépendante de l'hydrophobicité et de la largeur des pores et du pH de la solution ce qui implique que les formes neutres s'adsorbent plus facilement que les formes dissociées chargées négativement (les phénolates), repoussées par la charge négative de la zéolithe. Ils ont remarqué aussi que l'adsorption était indépendante de la polarité de la molécule. Tsai et al. [27], ont de leur coté étudié l'adsorption du bisphénol A par une zéolithe Y de Si/Al > 100

à 25 °C dans un réacteur statique. Ils ont remarqué que le temps d'équilibre était très court (< 10 min) et que la cinétique répondait au modèle cinétique du pseudo-second ordre et que celle-ci dépend de la concentration initiale ainsi que la taille des particules. Ils ont trouvé aussi que cette zéolithe avait une bonne capacité d'adsorption (38 mg/g 25 °C, pH = 7, dose de l'adsorbant de 2 g/L pour une concentration initiale de 20 mg/L) et que le modèle à trois paramètres de Redlich-Peterson est le plus approprié pour la description de l'équilibre d'adsorption.

Kamble et al [5], ont synthétisé une zéolithe Y à partir de cendres volantes, ils ont obtenu un rapport Si/Al = 2,5 qu'ils ont ensuite modifié avec le HDTMA. Ils ont trouvé que celle-ci était plus efficace (3,24 fois) qu'une zéolithe Y commerciale pour l'élimination du chlorophénol en milieu aqueux et qu'elle possède une bonne stabilité chimique même après modification. Navalon et al. [56], se sont intéressés à l'élimination des composés organiques restants après un traitement biologique des eaux usées par adsorption avec une Faujasite de Si/Al = 80. Ils ont obtenu un taux d'élimination de 60 % pour concentration initiale de 10 ppm en composés organiques à pH = 7,2. Ils ont constaté que cette zéolithe avait une grande affinité pour les acides gras et acides carboxyliques aromatiques.

Lopez et al. [1], ont étudié l'adsorption dans un réacteur continu du p-nitrophénol par une zéolithe Y (Si/Al= 20) à 300 K. Ils ont trouvé que celle-ci est plus efficace que le charbon actif granulé pour l'élimination p-nitrophenol en phase aqueuse dans un réacteur dynamique à cause des fortes interactions adsorbant-adsorbant mises en jeu par ce système. Roostaei et Tazel [4], ont aussi étudié le comportement de Na-Y de Si/Al = 20 vis-à-vis du phénol dans un réacteur batch. Ils ont trouvé que sa capacité d'adsorption est plus élevée que celle de la ZSM-5 purement silicique (Si/Al infini) qui est plus hydrophobe mais avec des pores plus petits. Ils ont constaté également que la taille des particules affecte la cinétique de l'adsorption et que la capacité d'adsorption reste inchangée après 14 cycles de régénération effectués à 360 °C pendant 16 h, ainsi qu'une faible perte de masse par cycle de régénération (2,5 à 5 %) tandis que, celle du charbon actif est plus élevées (5 à 10 %).

Khalid et al. [57], ont étudié l'effet du rapport Si/Al dans le cas de la même structure et dans le cas de structures différentes sur la capacité d'adsorption du phénol dans un domaine de concentration variant de 0,1 à 1,6 g/L en milieu aqueux. Ils ont trouvé que pour une même structure Faujasite la capacité d'adsorption augmente avec le rapport Si/Al et que pour le même rapport Si/Al cette structure s'avère plus efficace que BEA et la Mordenite qui ont des diamètres des pores comparables à celle de la Faujasite. Cependant, les zéolithes BEA et

Mordenite de Si/Al infini ont une plus grande capacité d'adsorption, ce qui veut dire que le caractère hydrophobe l'emporte sur la structure. D'autre part toujours dans le même article ils ont trouvé que la zéolithe BEA (Si/Al infini) était plus efficace que charbon actif pour l'élimination du phénol dans un réacteur continu pour des concentrations initiales inférieures à 1,6 g/L, en plus elle est plus facile à régénérer (400°C) et sa capacité d'adsorption reste inchangée après 10 cycles de régénération.

Chapitre II :

Partie expérimentale

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble du matériel utilisé, les méthodes de caractérisations ainsi que le protocole expérimental.

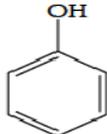
I. Matériels et réactifs utilisés

I.1 Réactifs

II.1.1 Phénol

Ces propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau 4 :

Tableau 4. Caractéristiques physico-chimiques du phénol.

Phénol	
Fournisseur	Aldrich
Pureté	99 %
Nomenclature selon l'IUPAC	Phénol
Formule chimique	C ₆ H ₆ O
Masse molaire (g/mole)	94,11
Température de fusion (°C)	40,8
Densité volumique à 20 °C (g/cm ³)	1,0576
λ (nm)	270
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20 °C	87
pKa (20 °C)	9,89

Le phénol est plus lourd que l'eau ($d : 1,0576 \text{ g/cm}^3$), il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques en raison de sa forte toxicité dans l'eau. La taille de la molécule du phénol a été estimée à partir du logiciel Cerius. L'encombrement minimum est donc représenté par la distance H2H4, le diamètre cinétique du phénol peut être estimé à environ $6,7 \text{ \AA}$ [58].

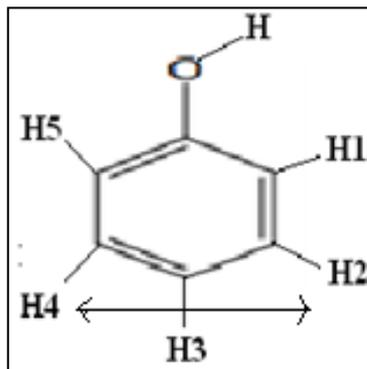


Figure 19. Structure de la molécule du phénol.

I.1.2 Réactif de silylation

La silylation a été réalisée par le triméthylchlorosilane (TMCS) fourni par la société Aldrich dont les propriétés sont résumées dans le tableau 5:

Tableau 5. Caractéristiques du réactif de silylation

TMCS	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Fournisseur	Aldrich
Pureté	99 %
Nomenclature selon l'IUPAC	Triméthylchlorosilane
Formule chimique	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$
Masse molaire (g/mole)	108,64
Pression de vapeur à 25 °C(mmHg)	100
Densité à 25 °C (g/cm ³)	0.856
Température d'ébullition (°C)	57
Température de fusion (°C)	-40

I.2. Matériels

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA pH211, munit d'une électrode au calomel.

Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision $\pm 0,001$ mg.

Le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes à agitation magnétique réglable de marque Ika Werke.

La séparation solide-liquide a été effectuée par une centrifugeuse à vitesse de rotation réglable de marque Hettich modèle D-2700 avec une vitesse maximale de rotation de 6000 rpm.

I.3 Zéolithes

Les différentes caractéristiques des différentes zéolithes utilisées sont regroupées dans le tableau 6 :

Tableau 6. Principales caractéristiques des zéolithes utilisées.

Zéolithes	Si/Al	Diamètre d'ouverture des pores (Å)	Type de zéolithe	Type de réseau
HFAU (5,2)	5,2	7,4	Large pores	3-D
HFAU(30)	30			
HFAU(60)	60			

Les lettres de la notation HFAU(X) que nous avons employée signifient :

- H : désigne le type de cation de compensation (la zéolithe est sous forme protonique) ;
- FAU : type de structure qui est la structure Faujasite (notation de l'IZA) ;
- (X) : le chiffre entre parenthèses est la valeur du rapport Si/Al.

Ces zéolithes ont la même structure cristalline (la structure Faujasite) mais des rapports Si/Al différents, elles ont été fournies par Zeolyst International. Les informations données dans ce tableau (tableau 6) sont celles données par le fournisseur. Ces zéolithes sont conservées dans l'étuve à une température de 105 °C pour éliminer l'humidité qu'elles contiennent avant leur utilisation.

II. Techniques de caractérisation

II.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La structure des zéolithes a été caractérisée par diffraction des rayons X, qui est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la structure cristalline d'un échantillon. Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil

de type X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 0° à 80° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$.

La diffraction des rayons X est la première technique employée dans la caractérisation des zéolithes car elle met en évidence soit la présence d'une structure zéolithique plus ou moins cristallisée, soit la présence d'une phase amorphe silicique provenant du gel de synthèse de la zéolithe. Les résultats obtenus par diffraction des rayons x sont confirmés par la microscopie électronique à balayage.

II .2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type Philips. Les échantillons sont dispersés sur une pastille recouverte d'une fine couche d'or dont la surface est adhésive.

II .3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Les groupements fonctionnels qui constituent les zéolithes ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres IRTF des différents échantillons ont été collectés à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu modèle IR Affinity, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les analyses ont été faites sur des échantillons pastillés, préparés après broyage et mélangés avec une poudre de bromure de potassium (KBr).

II.4. Caractérisation par adsorption-désorption d'azote à 77 K

La porosité à été sondée par la physisorption de N_2 qui permet d'obtenir plusieurs informations sur la texture du solide comme : la surface spécifique, la distribution moyenne de la taille des pores, le volume poreux total, le volume des micropores ainsi que la mésoporosité.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K ont été obtenues à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000 par injection automatique d'azote. Les échantillons sont prétraités sous vide primaire puis sous vide secondaire à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h puis à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h et sont ensuite maintenus à la température de l'azote liquide. L'injection

automatique d'azote est assistée par un ordinateur couplé au Micromeritics. Cinquante deux mesures sont généralement effectuées pour des pressions relatives d'azote variant de 0 à 1. Les calculs de surface BET et de volume poreux sont effectués à partir du logiciel ASAP 2000.

II.4.1. Méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)

L'équation BET pour l'adsorption d'un gaz (l'azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé. Rappelons que l'équation BET est utilisée en pratique sous sa forme linéaire:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \frac{P}{P_0} \quad (17)$$

P : pression de l'azote à l'équilibre (mmHg) ;

P_0 : pression de vapeur saturante de l'azote à 77 K (mmHg)

V_m : volume correspondant à la saturation de la surface par une monocouche (cm^3/g) ;

C : constante de l'équation BET.

On détermine la surface spécifique par la méthode BET en reportant sur un graphe les valeurs du premier membre de l'équation BET $\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)}$ en fonction de P/P_0 . On obtient une droite de pente α ($\alpha = \frac{C-1}{C V_m}$) et d'ordonnée à l'origine β ($\beta = \frac{1}{C V_m}$) permettant de déterminer les constantes V_m et C , et donc la surface spécifique (Figure 20). Le tracé de la courbe BET dans le domaine de pression 0,05 – 0,35 nous a donné une valeur négative de C . Pour lever cette équivoque (valeur de C positive). On doit appliquer la loi BET sur le domaine restreint des pressions relatives $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,20$.

La surface BET est calculée par la relation suivante :

$$S_{BET} = n_m N_a \sigma \quad (18)$$

Avec :

S_{BET} : surface spécifique BET (m^2/g)

N_a : nombre d'Avogadro ;

σ : Surface occupée par une molécule de vapeur (pour N_2 $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$)

n_m : nombre de moles nécessaire à la formation d'une monocouche (mol/g)

$$n_m = V_m / V_M \quad (19)$$

V_M : volume molaire de l'azote ($V_M = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ dans les conditions CNPT)

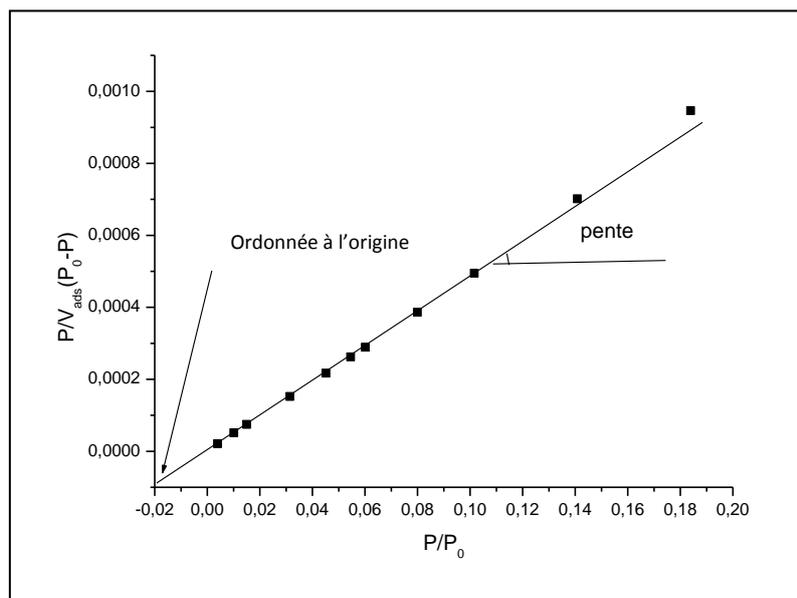


Figure 20. Transformée linéaire BET.

II.4.2. Méthode Deboer ou la méthode t-plot

La méthode t-plot, développée par Lippens et DeBoer permet de déterminer le volume microporeux et la surface externe des matériaux microporeux de type zéolithe. Cette méthode est basée sur le concept introduit par Frenckel-Halsay-Hill, qui stipule qu'il est possible de calculer l'épaisseur statistique de la couche adsorbée t , cette dernière est assimilée à un film liquide qui adhère à la surface du solide. Différentes équations ont été proposées pour le calcul de t (épaisseur statistique de la couche adsorbée). Le logiciel utilise l'équation de Harkins-Jura dont l'expression est la suivante :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}} \text{ (\AA)} \quad (20)$$

En traçant le volume poreux en fonction de t , l'extrapolation à $t = 0$ de la partie linéaire du t-plot donnera la valeur du volume microporeux de la zéolithe tandis que la pente permettra d'accéder à la valeur de la surface externe (Figure 21).

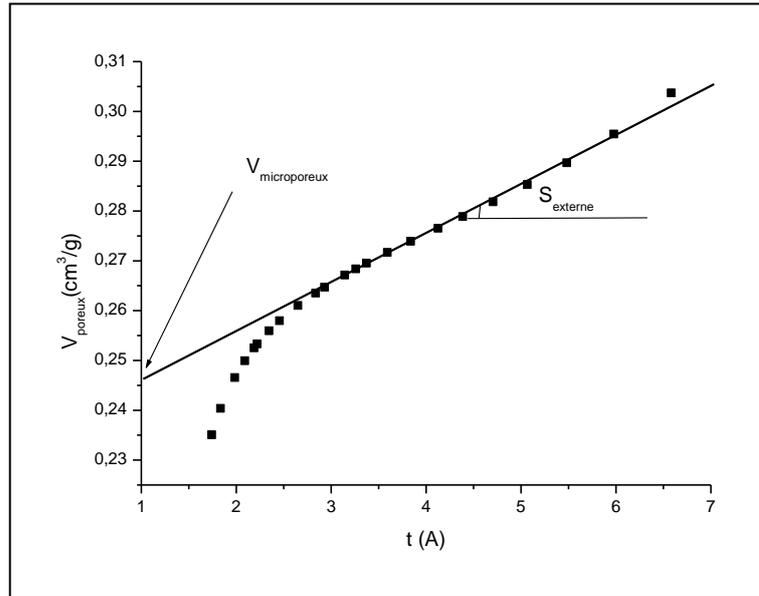


Figure 21. Représentation du t-plot (Volume poreux en fonction de l'épaisseur).

II.4.3. Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R)

Le volume microporeux peut aussi être calculé par l'équation de Dubinin-Raduskevich, qui suppose que la variation de $\log(V_p)$ en fonction de $(\ln P_0/P)^2$ est linéaire sur l'intervalle $0,04 < P/P_0 < 0,06$. L'extrapolation à $(\ln P_0/P)^2 = 0$ permet de calculer le volume microporeux total ($V_{\text{microporeux}}$) qui correspond à la somme des volumes microporeux et ultramicroporeux (Figure 22).

$$\ln(V_p) = \ln(V_{D-R}) - D \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (21)$$

Où

V_p : Volume poreux correspondant à P/P_0 donné (cm^3/g) ; il est donné par l'équation suivante :

$$V_p = \frac{V_{\text{ads}} M}{V_M \rho} \quad (22)$$

V_{ads} : Volume du gaz adsorbé pour P/P_0 donné ;

M : Masse molaire de l'azote (28,0134 g/mol) ;

V_M : Volume molaire de l'adsorbat dans les CNPT (22414 cm^3/mol) ;

ρ : Masse volumique de l'azote (0,808 g/cm^3) ;

V_{D-R} : Volume microporeux total en cm^3/g (ramené aux conditions normales) ;

D : Facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié.

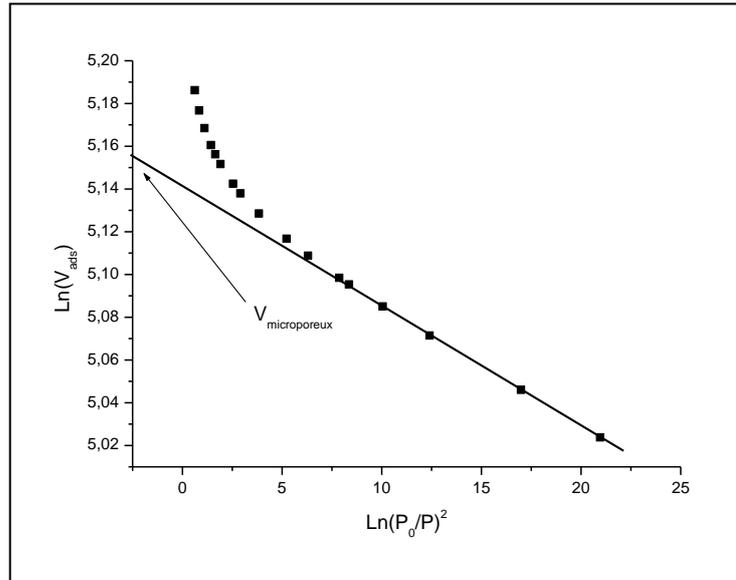


Figure 22. Transformée linéaire de Dubinin-Raduskevich.

Le volume poreux total (V_{total}) est déterminé à $P/P_0 = 0,97$. La différence entre V_{total} et volume microporeux permet de déterminer le volume mésoporeux.

II.4.4. Méthode Barrett–Joyner–Halenda (BJH)

La distribution de la taille moyenne des mésopores est déterminée par la méthode BJH (Barrett–Joyner–Halenda), le principe de cette méthode se base sur l'équation de Kelvin (équation 23) utilisée pour la description du déplacement de l'équilibre liquide-vapeur dans un espace confiné. Le calcul est effectué par le logiciel ASAP 2000 qui nous donne la distribution de la taille moyenne des mésopores.

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{2 \gamma \cos \theta V_M^L}{r_K RT} \quad (23)$$

Avec : r_K : rayon de courbure du ménisque ;

γ : tension superficielle de l'adsorbant ;

θ : angle de contact ;

V_M^L : volume molaire liquide de l'adsorbant.

$$r_K \text{ est calculé par la relation suivante : } r_K = \frac{0,415}{\text{Log}_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (24)$$

III. Etude de l'adsorption

III.1. Adsorption en mode statique

En conditions statiques, l'adsorption est réalisée à température ambiante et sous pression atmosphérique dans un réacteur (Erlen Meyer).

Tous les essais d'adsorption, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisés dans un réacteur batch avec agitation (Figure 23). Une masse de zéolithe est introduite dans un erlenmeyer en verre de 100 ml, contenant 50 ml d'une solution aqueuse de phénol à la concentration désirée. Le mélange est déposé sur une plaque chauffante muni d'une agitation magnétique réglée à la vitesse d'agitation désirée. Par la suite, le contenu des erlenmeyers est centrifugé à 6000 rpm pour séparer les deux phases (zéolithe et solution). Le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV-visible pour déterminer la concentration du polluant suivant la loi de Beer-Lambert, à une longueur d'onde maximale de 270 nm.

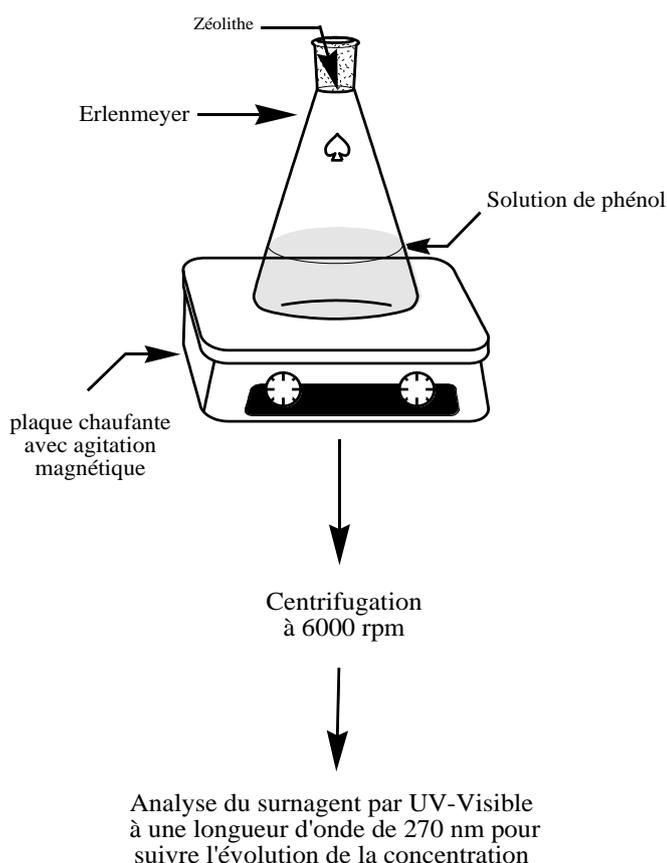


Figure 23. Schéma représentatif du mode opératoire (Réacteur parfaitement agité).

III.2. Analyse de la concentration du phénol

Nous avons utilisé est un spectrophotomètre à double faisceaux de marque UV-SCAN Spectroscan 50, piloté par un ordinateur à lecture directe des densités optiques. L'absorbance (A) de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon Cl = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (25)$$

A : absorbance ou densité optique (sans dimension) ;

l : épaisseur de la cellule de mesure (cm) ;

C : concentration de la substance à l'équilibre (mol/L) ;

ϵ : coefficient d'adsorption molaire (1/cm.mole) ;

I_0 : l'intensité du faisceau de référence ;

I : l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{\max} correspondant au maximum d'absorption du phénol. λ_{\max} est déterminée après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800 nm sur un échantillon de solution du phénol. Les concentrations résiduelles du phénol sont obtenues grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage. Les échantillons les plus concentrés sont dilués avant leur dosage. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Les mesures de la concentration du phénol sont effectuées par le logiciel de l'appareil d'analyse après sont étalonnage.

Comme on l'a explicité dans le chapitre I, le calcul de la quantité adsorbée dans un réacteur batch se fait par la relation suivante (équation 16) :

$$q_t = \frac{V}{m} (C_0 - C_t)$$

Le taux d'adsorption ou pourcentage d'adsorption se calcule comme suite :

$$\% \text{ d'adsorption} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (26)$$

III.3. Modification des zéolithes

La réaction de silylation à été effectuée en phase liquide (CLD).

III.3.1. Dispositif utilisé

On utilise un ballon tricol muni d'un réfrigérant relié à une pompe à reflux. Le ballon est plongé dans un bain d'huile déposé sur la plaque chauffante munie d'une agitation magnétique. La température est fixée à l'aide d'un moniteur électronique.

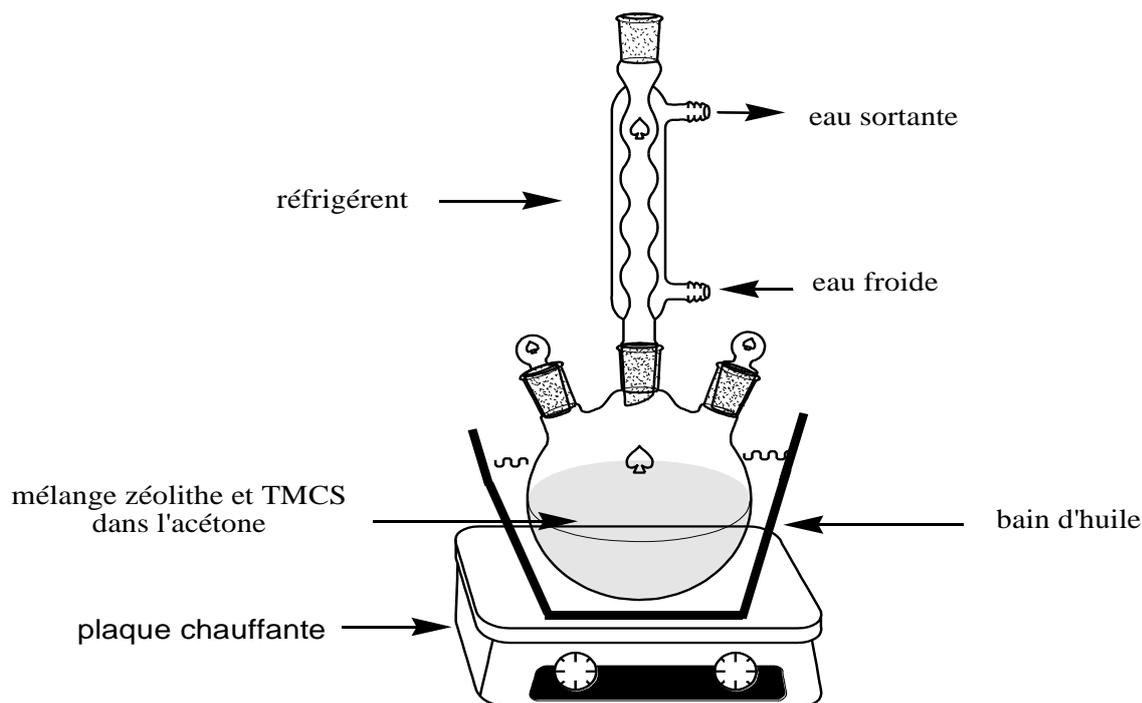


Figure 24. Schéma du dispositif utilisé pour la silylation.

III.3.2. Conditions expérimentales

On introduit dans le ballon 300 ml d'acétone anhydre, puis on lui ajoute 10 g de zéolithe qui a été mise dans un dessiccateur. La température est réglée à 120 °C. Le dispositif à reflux est sous agitation magnétique avec une vitesse de 300 rpm. Lorsque la température atteint 120 °C on ajoute au milieu réactionnel 5 ml de triméthylchlorosilane, on répète la même opération après chaque 60 min. La réaction est laissée pendant 4 h, puis on arrête le chauffage. Enfin, on laisse décanter la solution. La zéolithe modifiée est récupérée puis lavée avec de l'acétone ensuite avec de l'eau distillée. Elle est séchée et conservée dans l'étuve avant son éventuelle utilisation pour les expériences d'adsorption.

Chapitre III :

Caractérisation des zéolithes

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation ainsi que leur discussion.

I. Structure et morphologie

I.1. Structure

La caractérisation structurale des zéolithes est essentielle, car les propriétés d'adsorption sont étroitement liées à la taille et la configuration des cavités ou canaux qui constituent les pores des zéolithes. Ainsi, une première caractérisation a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX) : les résultats obtenus sont ensuite confirmés par ceux obtenus par microscopie électronique à balayage.

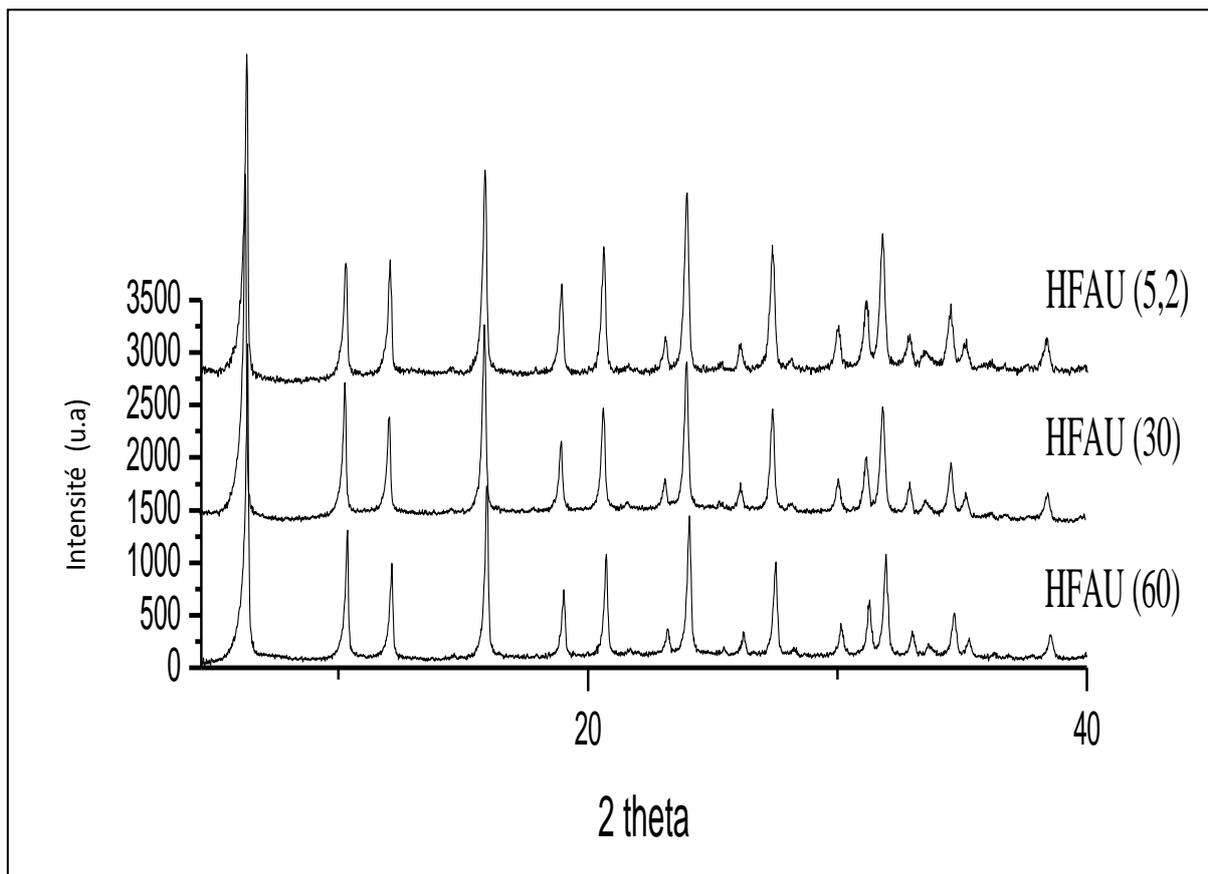


Figure 25. Spectres de diffractions des rayons X des différentes zéolithes de type Faujasite.

Bien que ces zéolithes ayant respectivement des rapports Si/Al 5,2, 30 et 60 différents, elles présentent cependant la même phase cristalline HFAU pure (Figure 25). La comparaison

de l'un de ces spectres avec un spectre de référence établi par Parise et al. [59], confirme qu'il s'agit de la structure Faujasite et qu'aucune autre phase n'est détectée.

Tableau 7. Comparaison des positions des pics de diffraction des rayons X de la zéolithe HFAU (30) avec un spectre de référence.

Indices de Miller (hkl)	2θ référence (°)	2θ échantillon (°)	I référence (%)	I échantillon (%)
111	6.33	6.34	100.0	100
220	10.34	10.34	8.7	23
311	12.14	12.11	5.8	15
400	14.65	15.23	9.0	22
511	19.07	19.00	4.4	7
440	20.77	20.70	3.8	9
533	24.13	24.02	7.1	11
642	27.60	27.48	4.1	7
555	32.04	31.89	2.5	6
664	34.79	34.63	1.4	3

Le diffractogramme de la zéolithe HFAU(60) modifiée est représenté sur la figure 26. Cette figure montre que la silylation n'a pas affecté la structure. Aucune autre phase n'est détectée, ni de changement dans la position des pics.

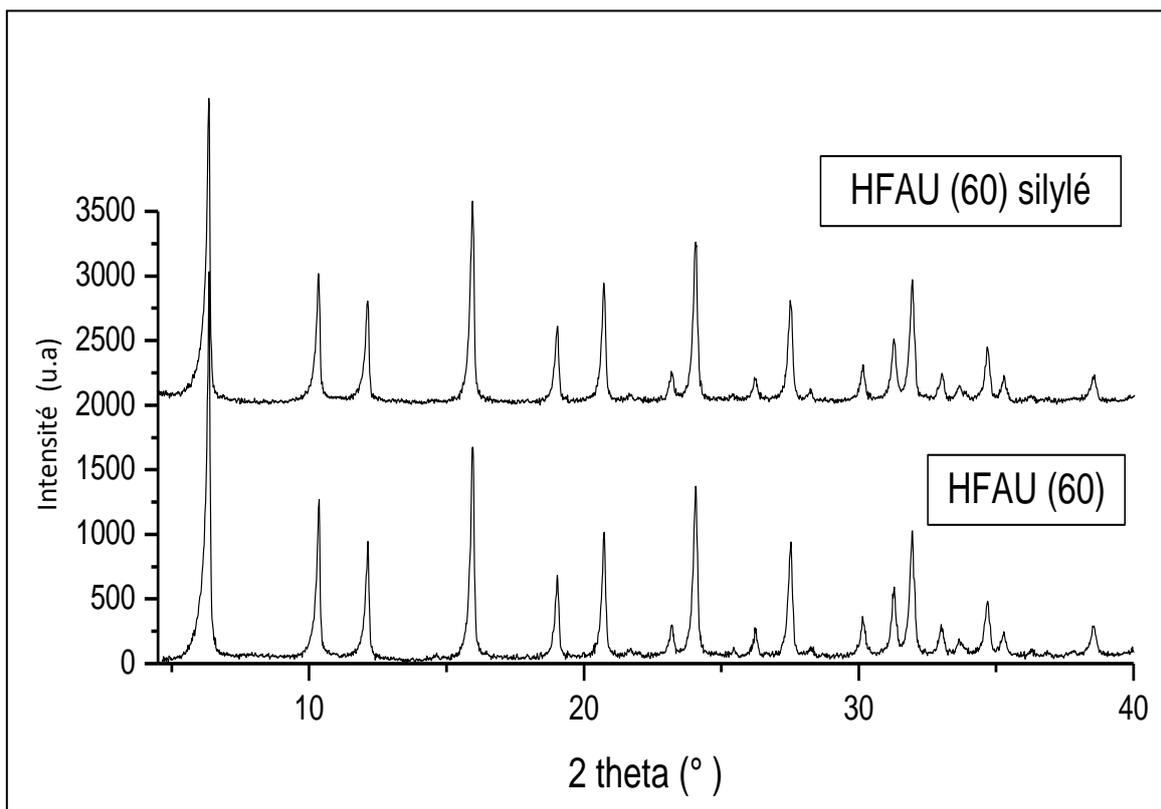


Figure 26. Effet de la silylation sur la structure.

I.2. Morphologie

L'examen des micrographies des différentes zéolithes confirme les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. Les micrographies des zéolithes HFAU (Figure 27) sont très similaires à celles rapportées dans la littérature [60]. On observe des cristallites de formes cubiques typiques de la structure Faujasite. Les cristaux présentent une seule phase avec des formes géométriques régulières et bien définies. Les différentes zéolithes possèdent des cristallites dont la taille varie entre 0,2 et 0,7 μm .

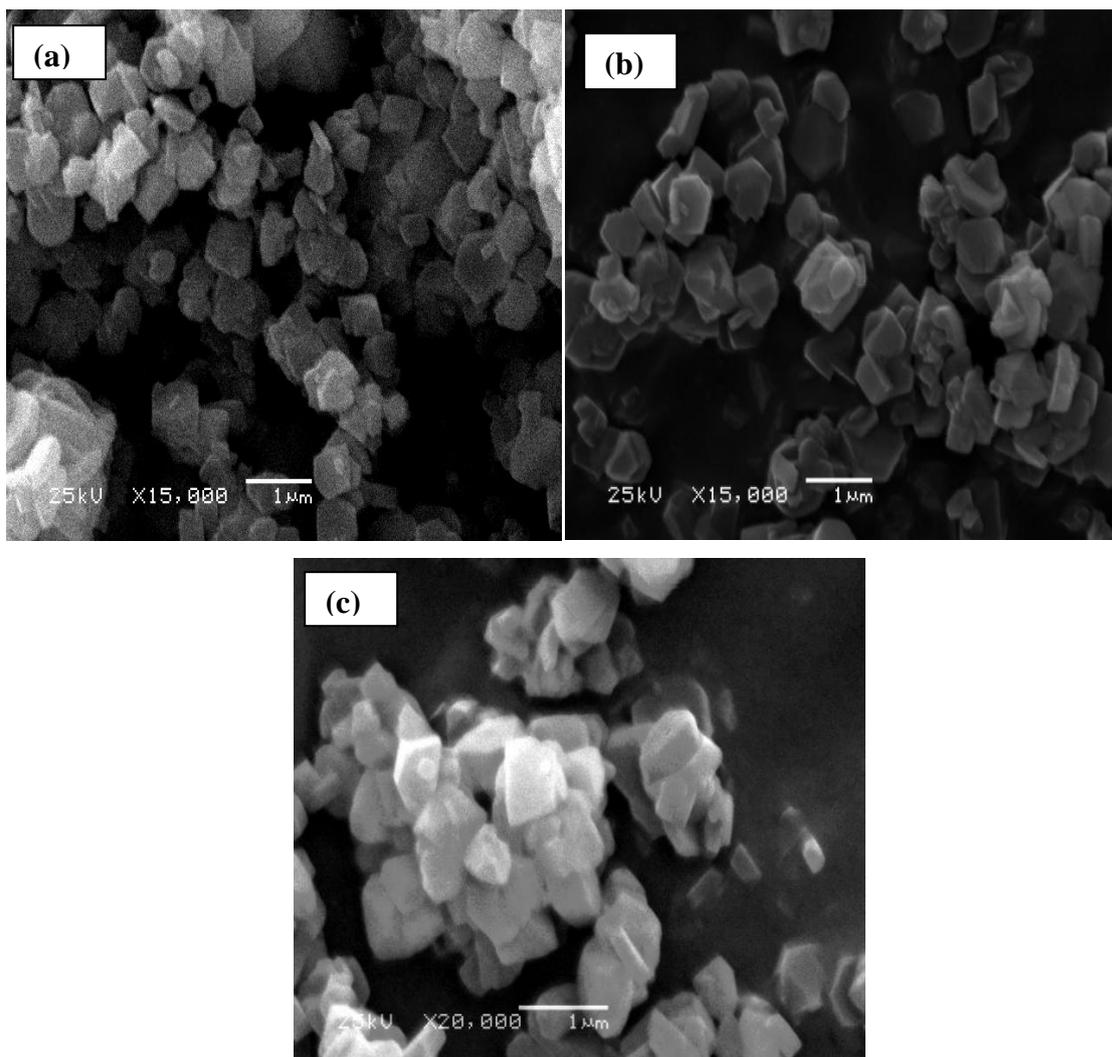


Figure 27. Micrographies des différentes zéolithes ; (a) : HFAU(5,2), (b) : HFAU (30) et HFAU(60).

II. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

II.1. Caractérisation des zéolithes avant modification

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à été effectuée pour mettre en évidence les différents groupements fonctionnels qui constituent les zéolithes, ainsi que les groupements greffés après leur modification par silylation.

Les spectres infrarouges des différentes zéolithes dans la gamme $400-4000\text{ cm}^{-1}$, sont représentés sur la figure 28:

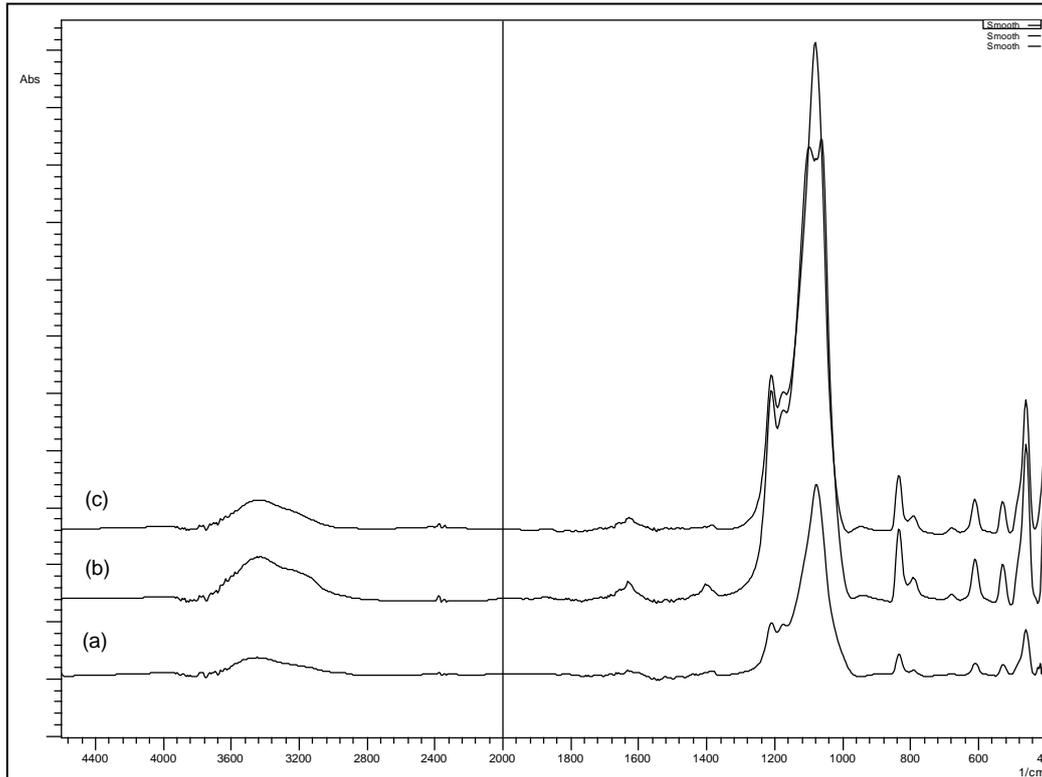


Figure 28. Spectres IRTF des zéolithes, (a) : HFAU(5,2) ; (b) : HFAU(30) ; (c) : HFAU(60).

Cette figure montre que les différentes zéolithes possèdent des spectres identiques. On distingue principalement deux régions relatives aux groupements de structure et aux groupements hydroxyles des zéolithes :

- **Groupements de structures**

La 1^{ère} région située entre 400 et 1300 cm^{-1} , caractérise les vibrations des groupements fonctionnels du réseau zéolithique. Ces groupements sont classés en deux types de vibrations [31, 30, 36, 61] :

- Les bandes insensibles : 788, 1080 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons internes des motifs TO_4 et 457 cm^{-1} caractéristique des vibrations de déformations des motifs TO_4 ;
- Les bandes sensibles : 835, 1209 cm^{-1} sont respectivement due aux vibrations d'élongations symétriques et asymétriques des liaisons entre les TO_4 ainsi que les bandes situées à 611 et 528 cm^{-1} attribuées aux vibrations des liaisons des prismes hexagonaux de la structure Faujasite. Ces résultats sont comparables à ceux qu'on trouve dans la littérature.

• Bandes OH des zéolithes

La deuxième région située entre 3000 et 3800 cm^{-1} , contient une bande très large due aux vibrations d'élongations de la liaison O-H des différents groupements hydroxyles. Un autre pic est observé aux environ de 1627 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformations de la liaison O-H.

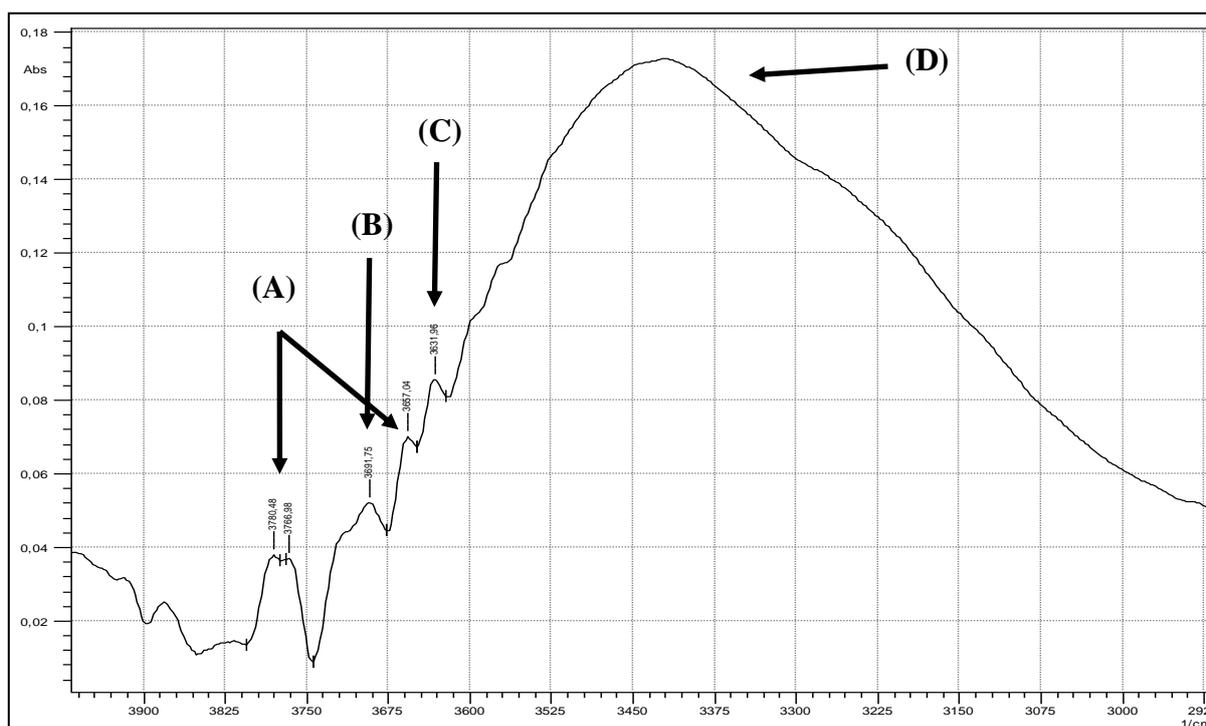


Figure 29. Spectre IRTF de la HFAU(60).

Si on examine avec attention la bande large du spectre (Figure 29) caractéristique des groupements hydroxyles, on constate qu'il y a présence de plusieurs pics de faibles intensités attribués aux vibrations d'élongations de la liaison O-H des différents groupements de la zéolithe. On constate un pic à 3691 cm^{-1} (B) qui caractérise les groupements silanols externes. Les pics à 3657, 3780 et 3766 cm^{-1} (A) correspondent aux groupements hydroxyles liés aux espèces extra-réseau. Celui à 3631 cm^{-1} (C) est due aux sites acides des zéolithes (les groupements hydroxyles pentés). La bande à 3400 cm^{-1} (D) environ, indique la présence de molécules d'eau. Ces valeurs sont légèrement décalées par rapport à celles qu'on trouve habituellement dans la littérature [61]. Cela peut s'expliquer par la présence des molécules d'eau qui interagissent avec ces groupements par liaisons hydrogène, conduisant ainsi au déplacement des nombres d'ondes vers des valeurs plus petites.

II.2. Caractérisation des zéolithes après modification

Nous avons comparé le spectre de la zéolithe HFAU(60) avant et après modification (Figure 30).

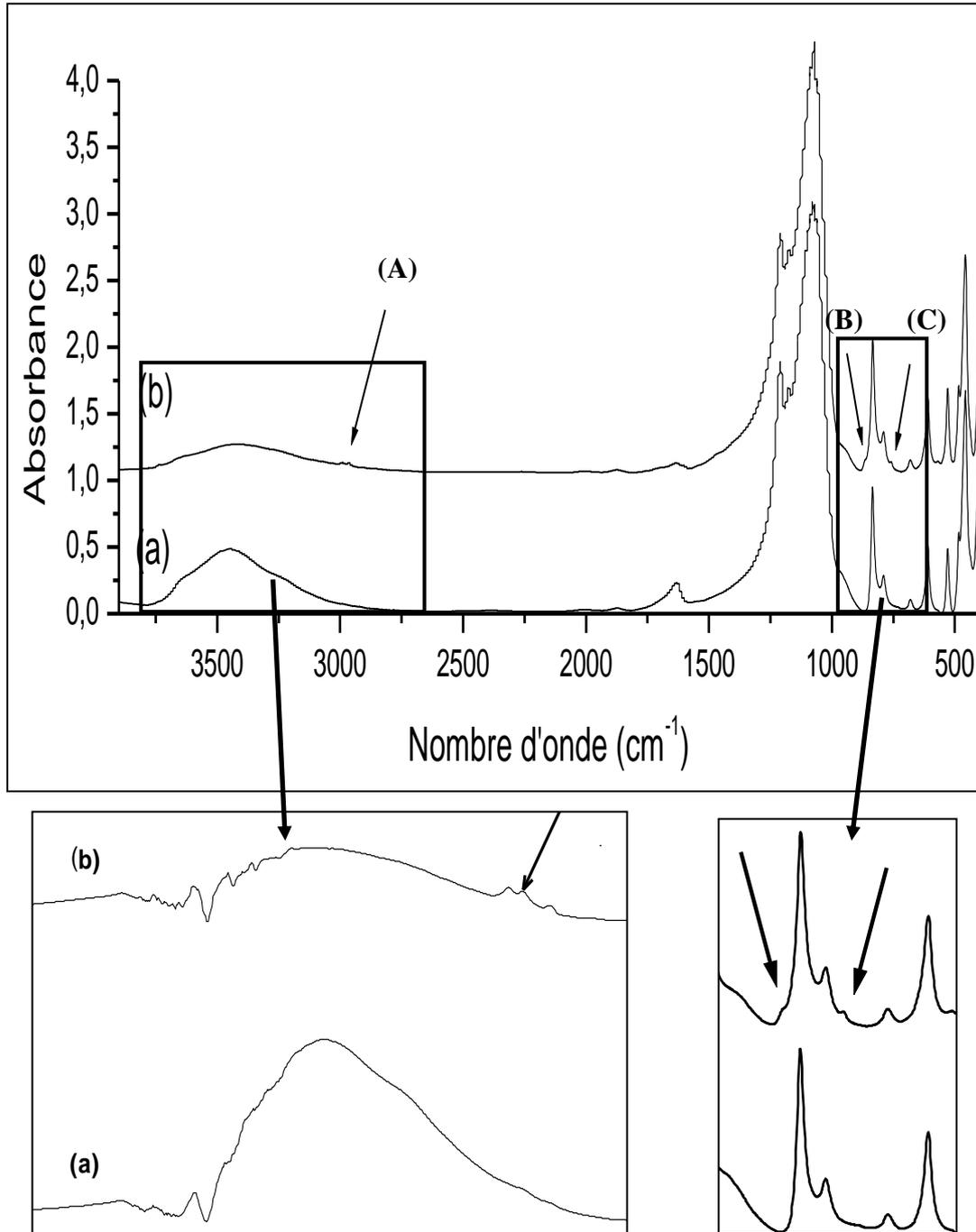


Figure 30. Spectre IRTF de la HFAU(60) avant et après silylation ; (a) : avant silylation, (b) : après silylation.

L'analyse montre qu'après modification de la zéolithe, il y a apparition de nouveaux pics. Un est situé à 2962 cm^{-1} (A) qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-H du groupement méthyle, deux autres bandes à 866 et 757 cm^{-1} (B et C) attribués aux vibrations de déformation de la liaison Si-C. Ceci indique qu'il y a greffage de nouveaux groupements sur la surface de la zéolithe ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) à la place des Hydrogènes des groupements silanols externes.

On constate également la diminution de l'intensité de la bande située entre 3000 et 3800 cm^{-1} et celle située à 1627 cm^{-1} . Cette variation indique la diminution du nombre de molécules d'eau physisorbées après la modification, ce qui témoigne de l'augmentation du caractère hydrophobe de la zéolithe après sa modification. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [41, 62, 63-71].

II. Surface et volume poreux

La texture des adsorbants utilisés a été étudiée par adsorption d'azote à 77 K . Les isothermes obtenues pour les trois Faujasites avant et après modifications sont représentés sur les figures suivantes :

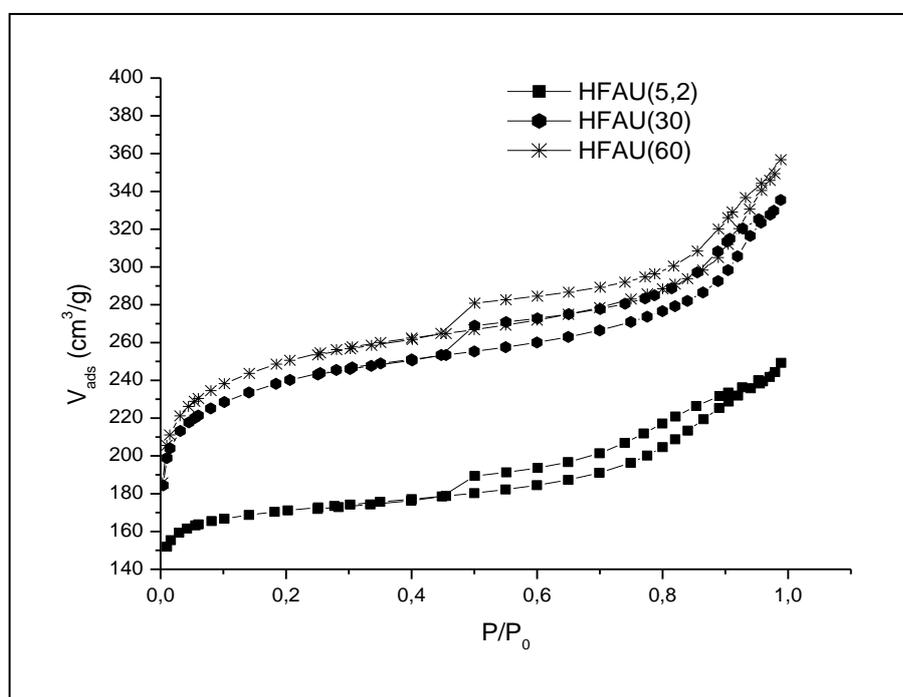


Figure 31. Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K de la HFAU(5), HFAU(30) et HFAU(60).

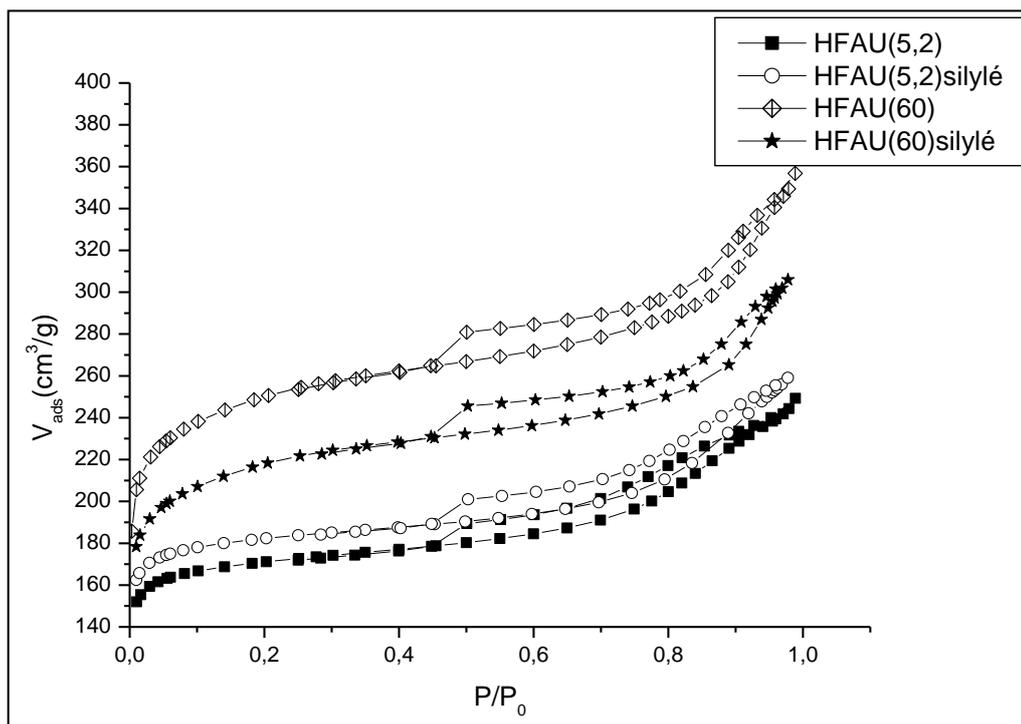


Figure 32. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K des zéolithes modifiées.

Les isothermes obtenues pour les zéolithes modifiées et non modifiées sont toutes du type IV totalement réversible, présentant des boucles d'hystérésis caractéristiques de la mésoporosité. Cette fraction mésoporeuse a vraisemblablement été générée par l'agglomération des cristallites lors du processus de synthèse et/ou de post-synthèse.

Les caractéristiques texturales des zéolithes: les volumes microporeux, mésoporeux, les surfaces BET et les surfaces externes sont résumées dans le tableau 8 :

Tableau 8. Caractéristiques texturales des zéolithes.

Zéolithes	Volume poreux (cm ³ /g)				Surface (m ² /g)		Distribution de la taille des mésopores
	V _p total	V _μ (DR) micropores	V _μ (t-plot) micropores	V _{mésos} (DR) mésopores	S _{BET}	S _{ext}	D _p (Å) méthode (BJH)
HFAU(5,2)	0,374	0,265	0,236	0,109	670	99	26
HFAU(5,2) silylé	0,401	0,283	0,257	0,118	725	86	27
HFAU(30)	0,507	0,3647	0,341	0,142	907	119	20
HFAU(60)	0,535	0,383	0,357	0,152	946	123	20
HFAU(60) silylé	0,473	0,331	0,310	0,142	821	109	27

La fraction mésoporeuse constitue 30 % du volume poreux total, ce qui facilite la diffusion des molécules vers les sites internes. La surface externe constitue 12 % environ de la surface totale (surface BET), ce qui voudrait dire que seulement 12 % des sites sont facilement accessibles et que la majorité des sites d'adsorption sont localisés à l'intérieur des cristallites. Donc ces zéolithes ont une plus grande efficacité pour l'adsorption des molécules dont le diamètre cinétique est inférieur à celui des ouvertures des pores (<7,4 Å).

Ces résultats montrent aussi que la silylation n'a pas affecté la texture des zéolithes (la surface et la porosité), ce qui est positif pour l'adsorption. Cela est évident car les groupements silanols modifiés sont seulement ceux de la surface externe.

Chapitre IV :

Adsorption du phénol en condition statique

L'étude de l'élimination du phénol dans un milieu aqueux a été réalisée dans un premier temps sur des zéolithes de type Faujasite (HFAU), ayant différents rapports Si/Al (5,2, 30 et 60). Le choix de ces zéolithes a été principalement dicté par la taille de l'ouverture des pores (7,4 Å), qui n'entraînent pas de phénomènes de limitation d'entrée pour les polluants présents dans les rejets industriels. Il nous a paru intéressant d'étudier dans un premier temps des zéolithes protoniques, dont l'interaction avec les doublets nucléophiles des groupements OH phénoliques nous semblait plus favorable.

Les expériences ont été effectuées en conditions statiques à température ambiante et pression atmosphérique.

I. Cinétique de l'adsorption

L'effet de la cinétique est effectué dans le but de déterminer le temps d'équilibre en fixant les autres paramètres : Agitation de 150 rpm, masse de la zéolithe de 10 g/L (0,1 g dans 10 ml de solution), pH égal à 6 (pH de l'eau distillée), concentration initiale de 50 mg/L.

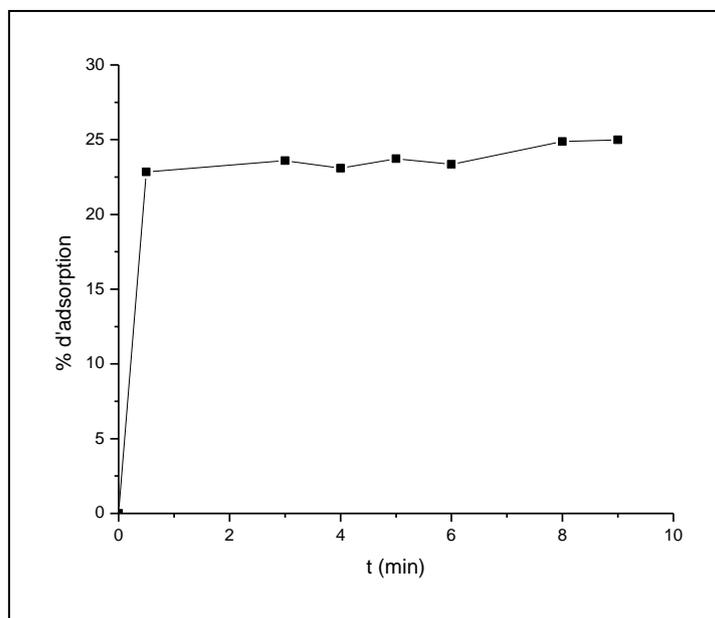


Figure 33. Evolution du pourcentage d'adsorption en fonction du temps pour la HFAU(60).

La figure 33 montre que l'adsorption est très rapide et que l'équilibre est atteint dès les premières minutes. Cependant, il est difficile d'estimer le temps d'équilibre avec exactitude à cause du manque de précision due à des raisons techniques. En revanche, d'après la littérature il ne dépasse pas 20 min [57]. Cela est due au fait que le phénol dont le diamètre cinétique est

de 0,6 nm peut facilement pénétrer à l'intérieur des micropores qui ont un diamètre plus grand (0,74 nm). En plus, la zéolithe utilisée possède une granulométrie très fine ($< 63 \mu\text{m}$) ce qui rend la diffusion intercrystalline plus facile.

II. Effet des paramètres expérimentaux

Il a paru intéressant de fixer les paramètres expérimentaux afin d'optimiser l'adsorption. A cet effet, nous avons étudié l'effet de la masse de la zéolithe, la vitesse l'agitation, la granulométrie, le pH et la force ionique sur l'adsorption du phénol par la zéolithe HFAU(60). Alors que, l'effet du rapport Si/Al et l'effet de la concentration initiale a été réalisé sur les trois zéolithes.

II.1. Effet de la masse de la zéolithe.

L'étude de l'effet de la masse de l'adsorbant a été réalisé en faisant varier celle-ci de 1-20 g/L, en maintenant les autres paramètres constants (agitation de 150 rpm, pH est celui de l'eau distillée = 6; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ et la durée de l'expérience 1 h qui largement suffisant pour atteindre l'équilibre).

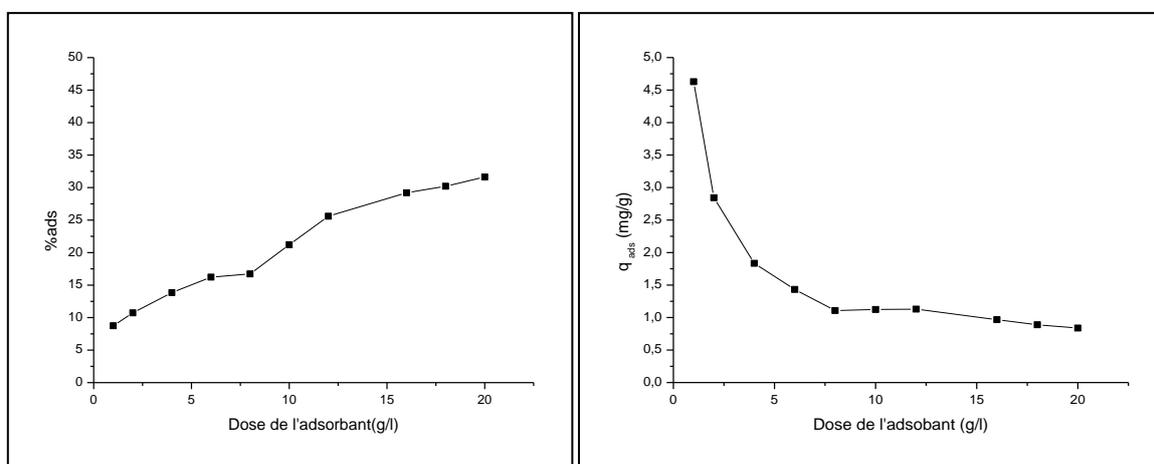


Figure 34. Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la dose de l'adsorbant de la zéolithe HFAU(60).

Le pourcentage d'adsorption augmente avec la dose de l'adsorbant. Cette augmentation peut s'expliquer par la génération d'une surface active supplémentaire due à l'augmentation de la quantité de la zéolithe. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [2, 5, 49].

On observe l'inverse pour la quantité adsorbée par gramme de solide qui diminue avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant. Cette diminution est attribuée au fait qu'il y a une disponibilité d'un nombre plus élevé de molécules de phénol par masse de zéolithe.

II.2. Effet de la granulométrie

L'étude de l'influence de la granulométrie a été étudiée en utilisant trois granulométries différentes.

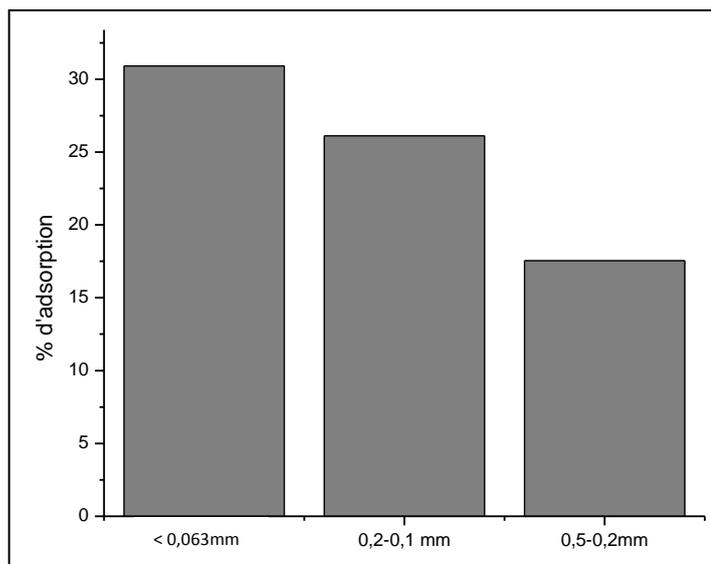


Figure 35. Effet de la granulométrie sur HFAU(60), $C_0 = 100$ g/L; agitation= 150 rpm ; pH est celui de l'eau distillé = 6 ; dose de l'adsorbant = 17 g/L; durée de l'expérience = 1 h.

Cet histogramme montre qu'il y a augmentation du pourcentage d'adsorption avec la diminution de la taille des particules. Ce qui est attendu car plus la taille des particules diminue, plus la surface spécifique augmente. Les mêmes résultats ont été trouvés par Roostaei et al. [4] lors l'étude de l'adsorption du phénol sur la Na-Faujasite.

II.3. Effet de la vitesse d'agitation

L'étude de l'effet de la vitesse d'agitation a été réalisée en faisant varier celle-ci entre 100 et 1000 rpm.

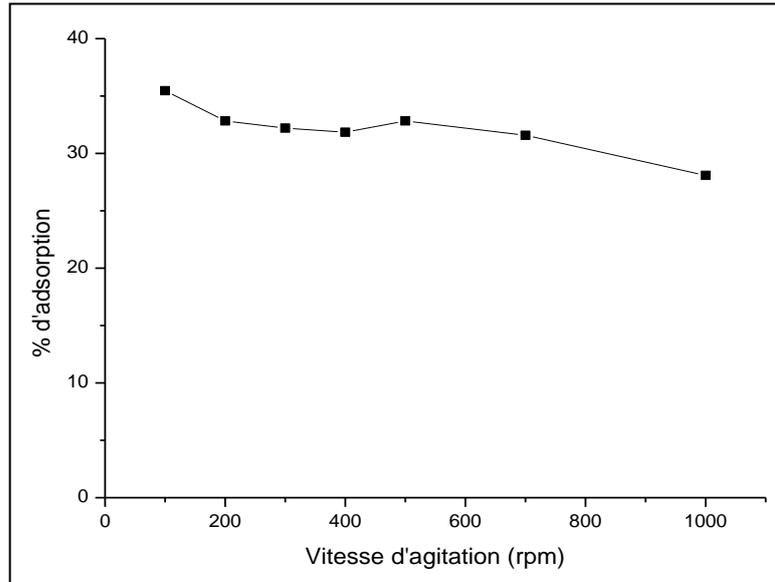


Figure 36. Effet de la vitesse d'agitation sur l'équilibre d'adsorption de la HFAU(60), $C_0= 50$ mg/L, pH = 6, dose de l'adsorbant = 20 g/L et durée de l'expérience est de 1 h.

Cette courbe montre que dans ce domaine de vitesse d'agitation, l'adsorption n'est pas affectée. Dans notre étude nous avons opté pour la vitesse d'agitation de 150 rpm de sorte à ce qu'il n'y ait pas de limitations diffusionnelles dans la solution.

II .4. Effet du pH

Nous nous sommes également intéressés à l'effet du pH qui est l'un des paramètres influençant l'adsorption. L'étude a été effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 11. Le pH est ajusté par des solutions de NaOH et HCl à 0,1 M.

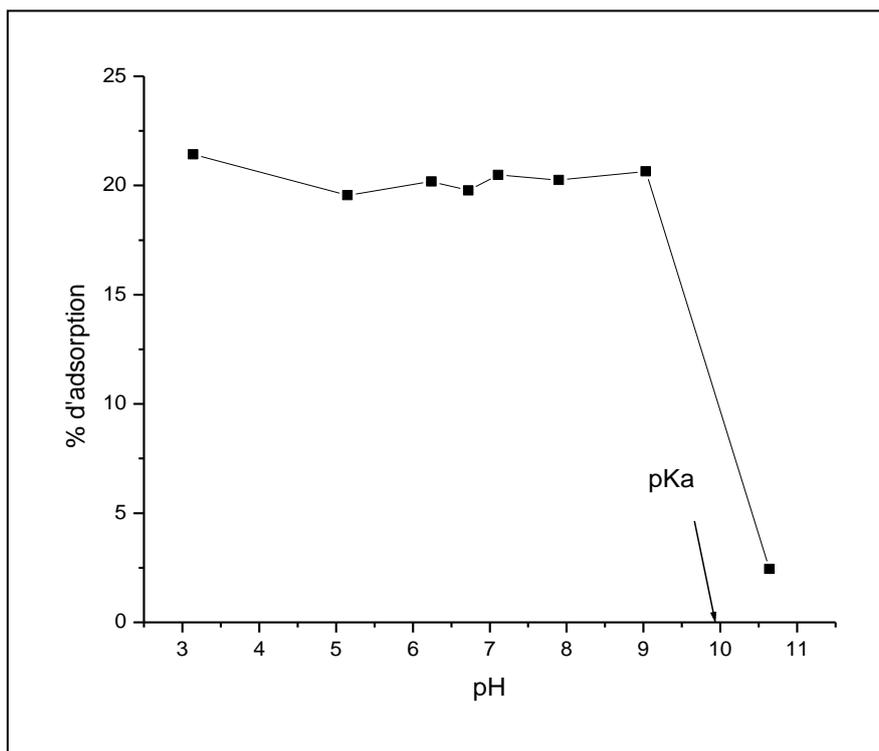


Figure 37. Effet du pH sur l'équilibre d'adsorption de la HFAU(60). Dose de l'adsorbant = 10 g/L; agitation de 150 prm, la durée de l'expérience est de 1 h et $C_0 = 50$ mg/L.

On constate que le pH n'affecte pas l'adsorption dans le domaine compris entre 3 et 9. Cependant, le taux d'adsorption diminue brutalement lorsque le pH est supérieur à 9. Cette chute est provoquée par l'augmentation de la concentration des phénolates issu de la dissociation du phénol plus prononcée à des pH basiques. Ces phénolates ne s'adsorbent pas sur la zéolithe à cause de leurs charges négatives.

II .5. Effet de la force ionique

Nous avons aussi étudié l'effet de la force ionique sur l'équilibre d'adsorption de la zéolithe HFAU(60), puisque dans la pratique les effluents sont toujours chargés en électrolytes. Pour cela nous avons utilisé des solutions de phénol qui contiennent différentes concentrations de NaCl.

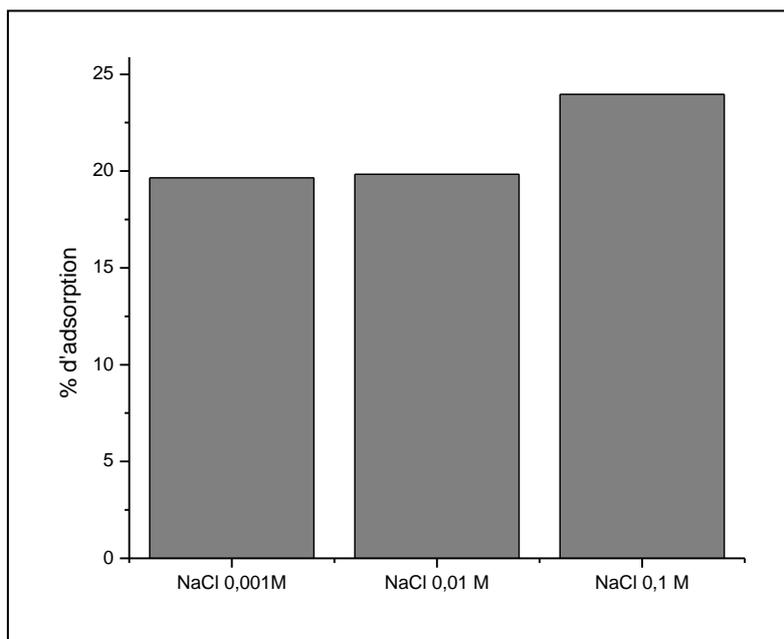


Figure 38 : Effet de la force ionique sur l'équilibre d'adsorption de la zéolithe HFAU(60).

Agitation 150 rpm, dose de l'adsorbant : 10 g/L, pH = 6, $C_0 = 50$ mg/L et durée de l'éprouve est de 1h.

Nous avons constaté que la force ionique n'affecte pas l'équilibre d'adsorption. Au contraire, on observe une légère augmentation du taux d'adsorption avec l'augmentation de la concentration de NaCl. Dong et al. [48], ont observé le même phénomène lors de leur étude de l'adsorption du bisphénol sur une zéolithe modifiée par échange cationique avec le HDTMA. Ils attribuent cette augmentation à la diminution de la solubilité du phénol provoquée par l'augmentation de la concentration de l'électrolyte qui est plus soluble, ce qui conduit à la diminution de l'intensité des interactions adsorbat-solvant. Koubaissy et al. [55], ont aussi constaté que l'adsorption augmente avec la diminution de la solubilité des nitrophénols sur la zéolithe HFAU (Si/Al = 100).

II.6. Effet de la concentration initiale sur l'équilibre d'adsorption

L'effet de la concentration initiale a été étudié en faisant varier la concentration de 10 à 100 mg/L (domaines des faibles concentrations). Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 39.

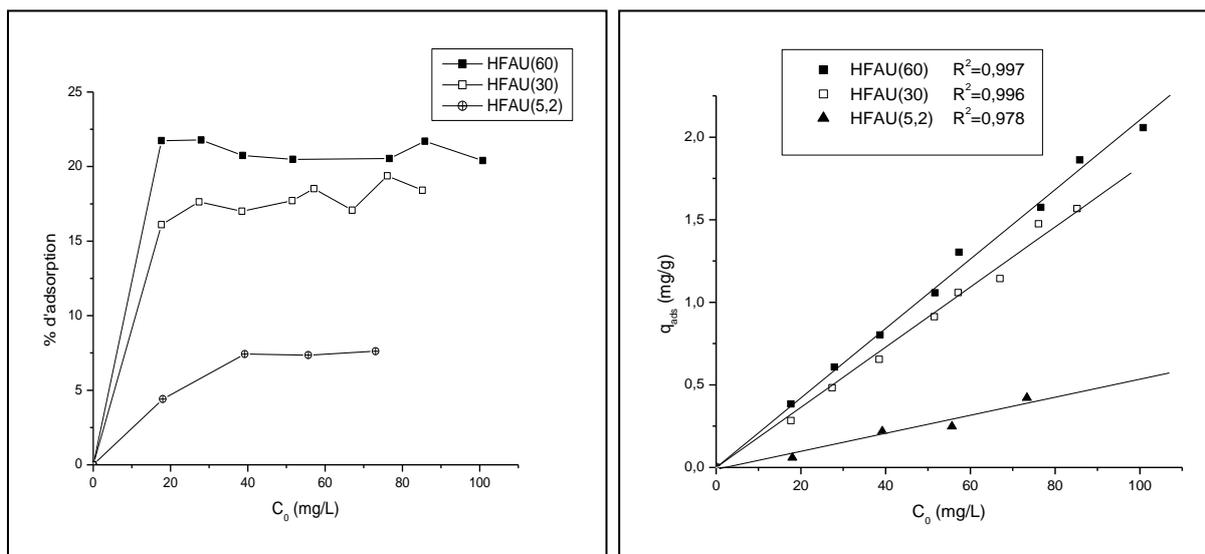


Figure 39. Effet de la concentration initiale sur le pourcentage d'adsorption. Agitation 150 rpm, dose de l'adsorbant : 10 g/L, pH = 6, et durée de l'éprouve est de 1 h.

On remarque que le pourcentage d'adsorption ne varie pas en fonction de la concentration initiale. Par contre, la quantité adsorbée varie linéairement en fonction de la concentration initiale pour les trois zéolithes. Cette linéarité implique que le rapport q_{ads}/C_0 est constant (pente de la droite). C'est ce qui explique le fait que le pourcentage d'adsorption ne change pas avec la concentration initiale.

$$\% d'adsorption = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 = \frac{q_{ads}}{C_0} \times \frac{m}{V} \times 100.$$

Si le rapport $\frac{q_{ads}}{C_0}$ est constant le pourcentage d'adsorption l'est aussi (le rapport $\frac{m}{V}$ est constant car le volume de la solution V et la masse du solide m sont constants).

III. Influence de l'hydrophobicité des zéolithes sur la capacité d'adsorption

Nous avons voulu étudier l'influence du rapport Si/Al des zéolithes sur la capacité d'adsorption du phénol dans un milieu aqueux. La valeur de ce rapport est directement liée au caractère hydrophobe des zéolithes, car l'hydrophobicité des zéolithes augmente avec l'augmentation du rapport Si/Al.

Tableau 9. Effet du rapport Si/Al sur l'équilibre d'adsorption.

Zéolithe	Formule	n_{Al} (mmol/g)	V_p (cm ³ /g)	% ads	q_{ads} (mg/g)
HFAU(60) (Si/Al = 60)	$H_3Al_3Si_{189}O_{384}$	7,03	0,53	33,62	0,89
HFAU(30) (Si/Al = 30)	$H_6Al_6Si_{186}O_{384}$	14,06	0,51	30,05	0,79
HFAU(5,2) (Si/Al = 5.2)	$H_{31}Al_{31}Si_{161}O_{384}$	72,65	0,37	23,37	0,62

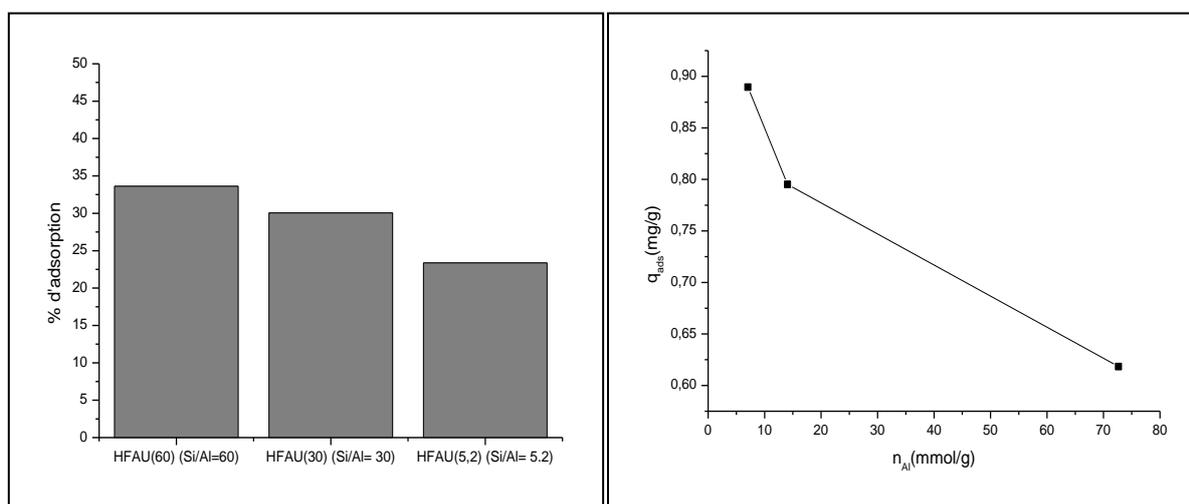


Figure 40. Effet du rapport Si/Al sur l'équilibre de l'adsorption. $C_0= 50$ mg/L ; agitation = 150 rpm; pH = 6 ; dose de l'adsorbant = 20 g/L et la durée de l'expérience est 1 h.

Cette figure confirme que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du rapport Si/Al, ce qui est due à la diminution de l'effet de compétition entre les molécules d'eau et celles du phénol à cause de la réduction du nombre d'atomes d'Al responsables du caractère l'hydrophile des zéolithes. Khalid et al. [57], ont observé la même évolution lors de leur étude sur l'adsorption du phénol sur des Faujasite de différents rapports Si/Al.

IV. Effet de la silylation

Afin d'exploiter d'avantage le volume accessible des zéolithes, il est donc cruciale d'accroître fortement leur hydrophobicité en les modifiant chimiquement. Différents procédés

au cours de la synthèse ou en post-synthèse peuvent être envisagés. Dans notre étude, nous avons opté pour le procédé post-synthèse par le greffage de groupements triméthylsilyles. .

IV.1. Effet de la silylation sur la capacité d'adsorption

Pour une concentration initiale de 50 mg/L et une dose de l'adsorbant de 10 g/L on a trouvé que la silylation améliore le taux d'adsorption de 31,67 % pour la HFAU(60), 14,77 % pour la HFAU(30) et de 34,09 % pour la HFAU(5,2). La capacité d'adsorption passe de 1,06 à 3,03 mg/g pour la HFAU(60), de 0,91 à 1,27 mg/g pour la HFAU(30) et de 0,01 à 0,88 mg/g pour la HFAU(5,2). Cette augmentation du taux d'adsorption (et de la capacité d'adsorption) est attribuée à l'augmentation du caractère hydrophobe des zéolithes due à la substitution des H des groupements silanols (qui attirent les molécules d'eau par liaisons Hydrogène) par les groupements triméthylsilyle ((CH₃)₃Si-) plus hydrophobes, ayant pour conséquence la diminution de l'effet de compétition entre l'eau et le phénol pour l'occupation des sites actifs de la surface des zéolithes.

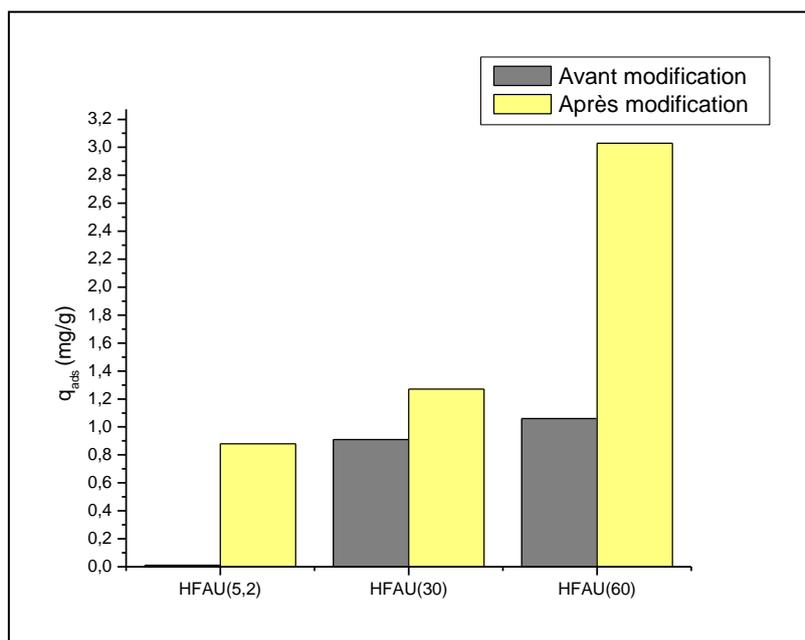


Figure 41. Effet de la modification sur la capacité d'adsorption des trois zéolithes HFAU.

$C_0 = 50$ mg/L ; agitation = 150 rpm; pH = 6 ; dose de l'adsorbant = 10g/L et la durée de l'expérience est 1 h.

IV.2. Effet de la silylation sur la cinétique d'adsorption

La modification de la zéolithe par silylation peut avoir des conséquences sur la cinétique de l'adsorption en faisant diminuer le diamètre des pores. Pour cela, on a étudié la cinétique de la zéolithe modifiée pour savoir si celle-ci n'a pas été affectée par la modification.

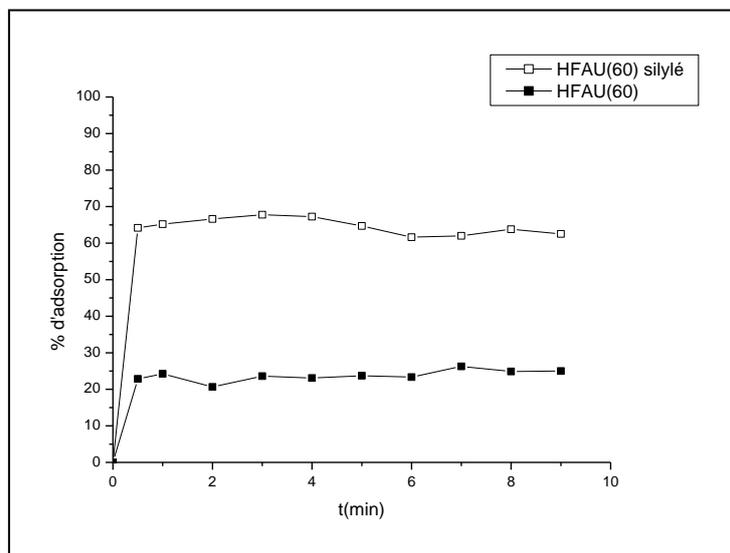


Figure 42. Effet de la silylation sur la cinétique d'adsorption. Agitation 150 rpm, dose de l'adsorbant : 10 g/L, pH = 6 et $C_0 = 50\text{mg/L}$.

La figure 42 montre que la silylation n'affecte pas la cinétique de l'adsorption. Ce qui est évident car la silylation n'a pas affecté la texture des de ces zéolithes.

V. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de l'adsorbat de 10 à 100 mg/L, en maintenant les autres paramètres constants.

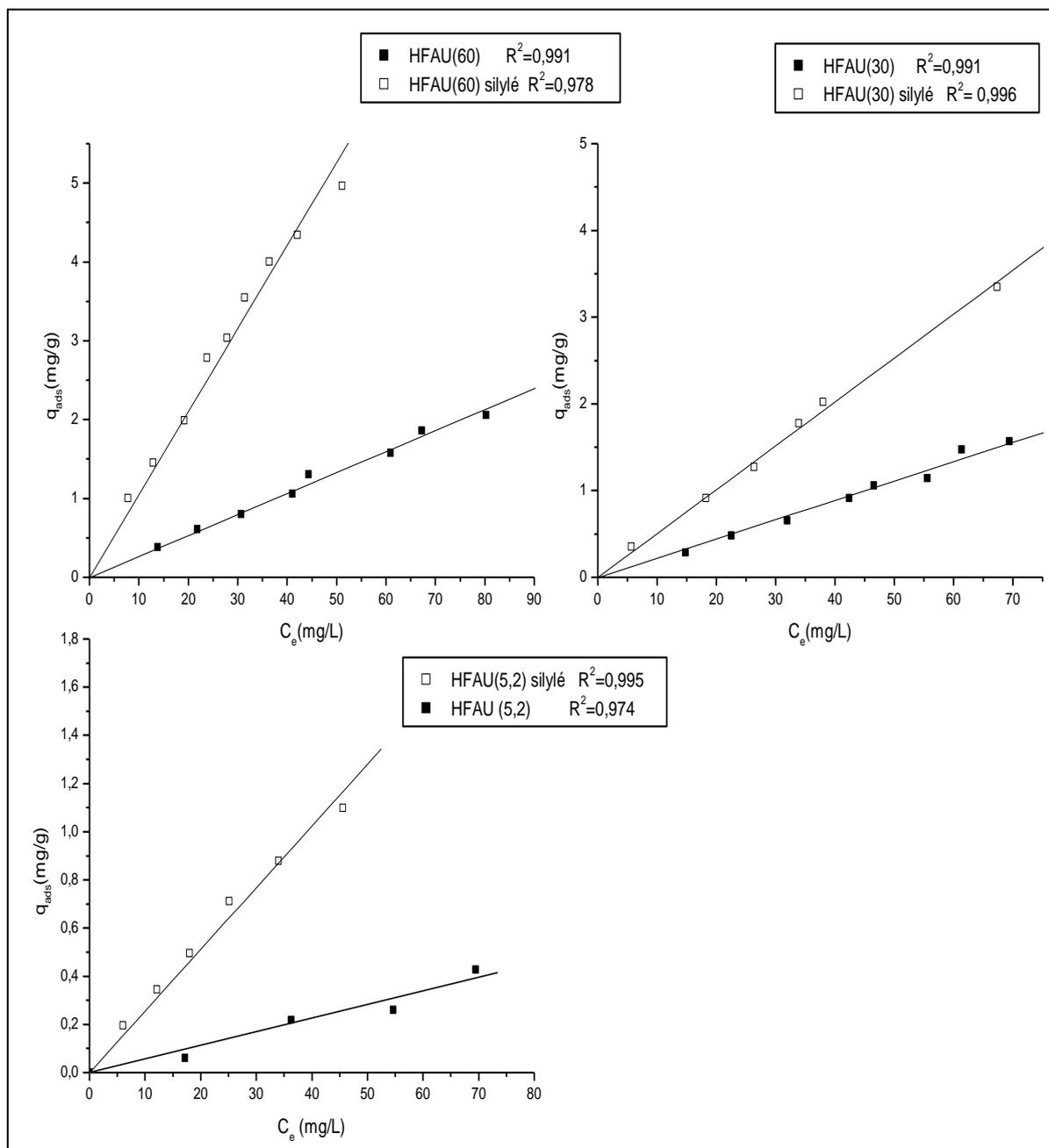


Figure 43. Isothermes d'adsorption. vitesse d'agitation 150 rpm, dose de l'adsorbant = 10 g/L, pH = 6, la duré de l'expérience 1 heure et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Ces courbes montrent clairement que les isothermes d'adsorption modifiées ou non, sont toutes de type C (droite qui passe par l'origine) selon la classification de Giles [16]. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Roostaei et al. [4] et Khalid et al. [58]. Il a été montré en effet que, le phénol est parfaitement adsorbé sur des matériaux hydrophobes. Cette linéarité illustre une distribution constante entre les deux phases, caractérisé par un coefficient appelé K_d ($K_d=q_{ads}/C_e$).

VI. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Nous avons modélisé l'équilibre d'adsorption par trois modèles à deux paramètres : Langmuir, Freundlich et Dubinin-Raduskevich (D-R).

VI.1. Méthodes linéaires (ML)

Les paramètres de ces modèles ont été calculés par régression linéaire après linéarisation des équations. Les résultats obtenus par l'application de ces trois modèles après leur linéarisation sont donnés dans les tableaux 10 :

Tableau 10. Résultats obtenus par les modèles linéaires à deux paramètres.

Modèle Zéolithe	Langmuir			Freundlich				D-R		
	$q_{max}(mg/)$	$K_L(L/m)$	R^2	K_F	$1/n$	n	R^2	$q_0(mg/g)$	$E(kJ/mol)$	R^2
HFAU(60)	28,490	0,001	0,997	0,030	0,970	1,030	0,993	42,203	6,933	0,992
HFAU(60) silylé	18,484	0,007	0,999	0,155	0,8926	1,120	0,991	86,895	7,580	0,998
HFAU(30)	5,637	0,003	0,998	0,015	1,0987	0,910	0,993	53,453	6,537	0,993
HFAU(30) silylé	7,037	0,009	0,993	0,069	0,914	1,094	0,993	48,240	7,412	0,985
HFAU(5,2)si lylé	30,28	0,001	0,996	0,043	0,8436	1,185	0,996	19,468	7,669	0,997

Les modèles appliqués dans notre étude (Langmuir, Freundlich et Dubinin-Raduskevich) après leur linéarisation, montrent tous une très bonne corrélation (les R^2 sont dans la plupart des cas égaux à 0,99). Ce qui fait qu'il est difficile de dire le quel de ces modèles représente le mieux les résultats expérimentaux.

Les valeurs de E sont toutes inférieures à 8 kJ/mol ce qui veut dire que l'adsorption du phénol sur les zéolithes se fait par physisorption. Les valeurs de E sont calculées à partir des équations 8, 9 et 10 ($\ln q_a = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2$, $\varepsilon = RT \ln (C_s/C_e)$ et $E = (2\beta)^{-1/2}$). β et q_{max} sont déterminés en traçant $\ln q_a = f(\varepsilon^2)$, C_s est la concentration correspondant à la limite de solubilité du phénol, qui est égale 87 g/L à 20 °C.

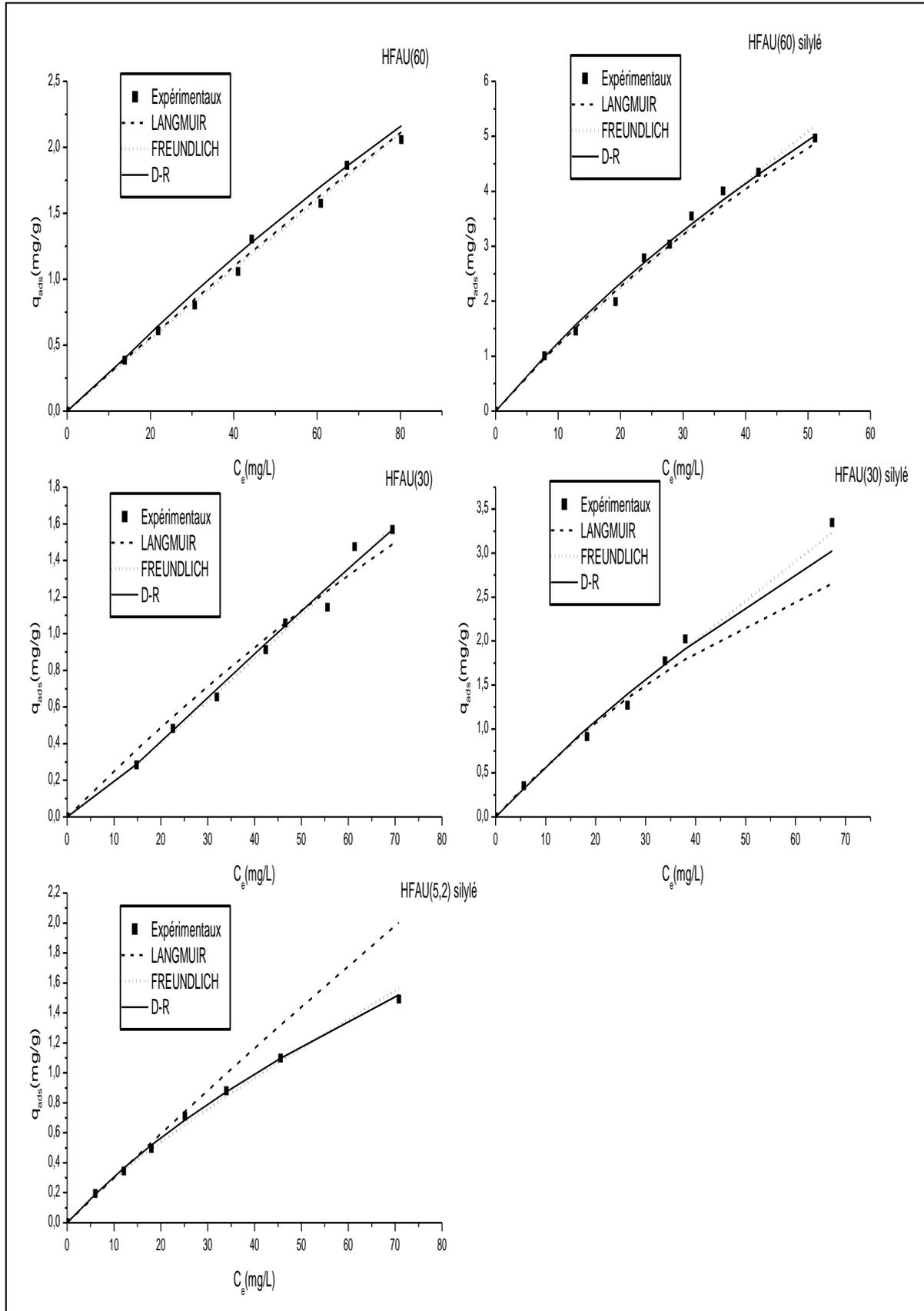


Figure 44. Modélisation de l'équilibre d'adsorption par les modèles de Langmuir, Freundlich et D-R calculés par la méthode linéaire.

VI.2. Méthodes non linéaires (MNL)

On utilise les mêmes modèles (Langmuir, Freundlich et D-R), mais le calcul de leurs paramètres s'effectue sans linéarisation des équations. On procède à un calcul itératif à l'aide d'un logiciel en l'occurrence Origine 6.0, en utilisant la fonction *non-linear curve fit* du logiciel.

Tableau 11 : Résultats obtenus par les modèles non linéaires à deux paramètres.

Modèle Zéolithe	Langmuir			Freundlich				D-R		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F	1/n	n	R^2	q_{max} (mg/g)	E (kJ/mol)	R^2
HFAU(60)	24,512	0,001	0,989	0,032	0,955	1,047	0,989	45,087	6,835	0,989
HFAU(60) silylé	21,958	0,005	0,991	0,174	0,859	1,164	0,988	97,989	7,453	0,991
HFAU(30)	22,287	0,001	0,985	0,014	1,102	0,907	0,986	61,760	6,455	0,985
HFAU(30) silylé	57,642	0,0009	0,996	0,057	0,965	1,036	0,995	83,072	6,90	0,995
HFAU (5,2) silylé	4,239	0,007	0,998	0,053	0,784	1,275	0,995	18,786	7,905	0,998

On constate également la même chose lorsque les calculs sont effectués par la méthode non linéaire, c'est à dire que les trois modèles ont des valeurs de R^2 de 0,99. Comme dans le cas précédant il est difficile trancher entre les trois modèles car l'équilibre d'adsorption est très bien représenté par les trois modèles. Les valeurs de E obtenues à partir du modèle de D-R sont également toutes voisines et inférieures à 8 kJ/mol ce qui implique que les interactions phénol-zéolite sont de natures physiques.

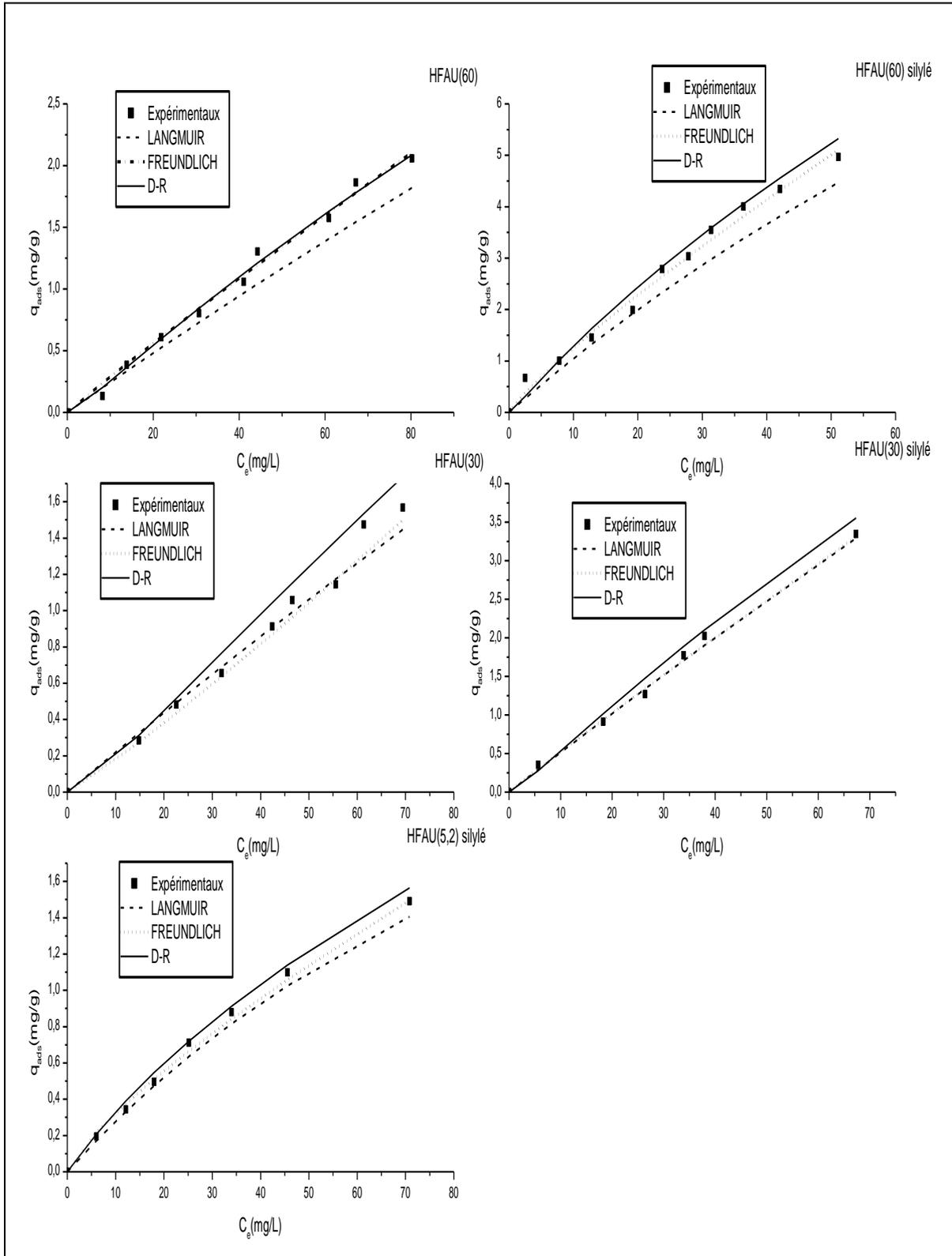


Figure 45. Modélisation de l'équilibre d'adsorption par les modèles de Langmuir, Freundlich et D-R calculés par la méthode non linéaires.

VI.3. Comparaison entre la méthode linéaire et non linéaire

Le calcul des paramètres des trois modèles par la méthode linéaire et la méthode non linéaire, donne des résultats différents. Le tableau suivant illustre cette différence qui est plus significative dans certains cas et pour un paramètre donné.

Tableau 12. Comparaison entre la méthode linéaire et non linéaire.

Modèle Zéolithe	Langmuir				Freundlich				D-R			
	$q_{max}(mg/g)$		$K_L(L/mg)$		K_F		n		$q_{max}(mg/g)$		$E(kJ/mol)$	
	ML	MNL	ML	MNL	ML	MNL	ML	MNL	ML	MNL	ML	MNL
HFAU(60)	28,490	24,512	0,001	0,001	0,030	0,032	1,030	1,047	42,203	45,087	6,933	6,835
HFAU(60) silylé	18,484	21,958	0,007	0,005	0,155	0,174	1,120	1,164	86,895	97,989	7,580	7,453
HFAU(30)	5,637	22,287	0,003	0,001	0,015	0,014	0,910	0,907	53,453	61,760	6,537	6,455
HFAU(30) silylé	7,037	57,642	0,009	0,0009	0,069	0,057	1,094	1,036	48,240	83,072	7,412	6,90
HFAU(5,2) silylé	30,28	4,239	0,001	0,007	0,043	0,053	1,185	1,275	19,468	18,786	7,669	7,905

Les paramètres des modèles de Freundlich et D-R calculés par les deux méthodes sont presque identiques, sauf pour la HFAU(30) silylée où les valeurs sont différentes pour q_{max} et E du modèle de D-R. Par contre, dans le cas du modèle de Langmuir il y a une grande divergence entre les paramètres calculés par les deux méthodes, surtout dans le cas de la zéolithe HFAU(30) et celle silylée ainsi que la HFAU(5,2) silylée même si ces deux méthodes représentent bien les résultats expérimentaux. Dans le cas du modèle de Langmuir c'est la méthode non linéaire qui décrit le mieux les résultats expérimentaux surtout dans le cas de la HFAU(30) et HFAU(5,2). De façon générale, comme cela a été démontré dans la littérature [72-74], la méthode non linéaire est plus précise que la méthode linéaire pour l'estimation des paramètres des modèles.

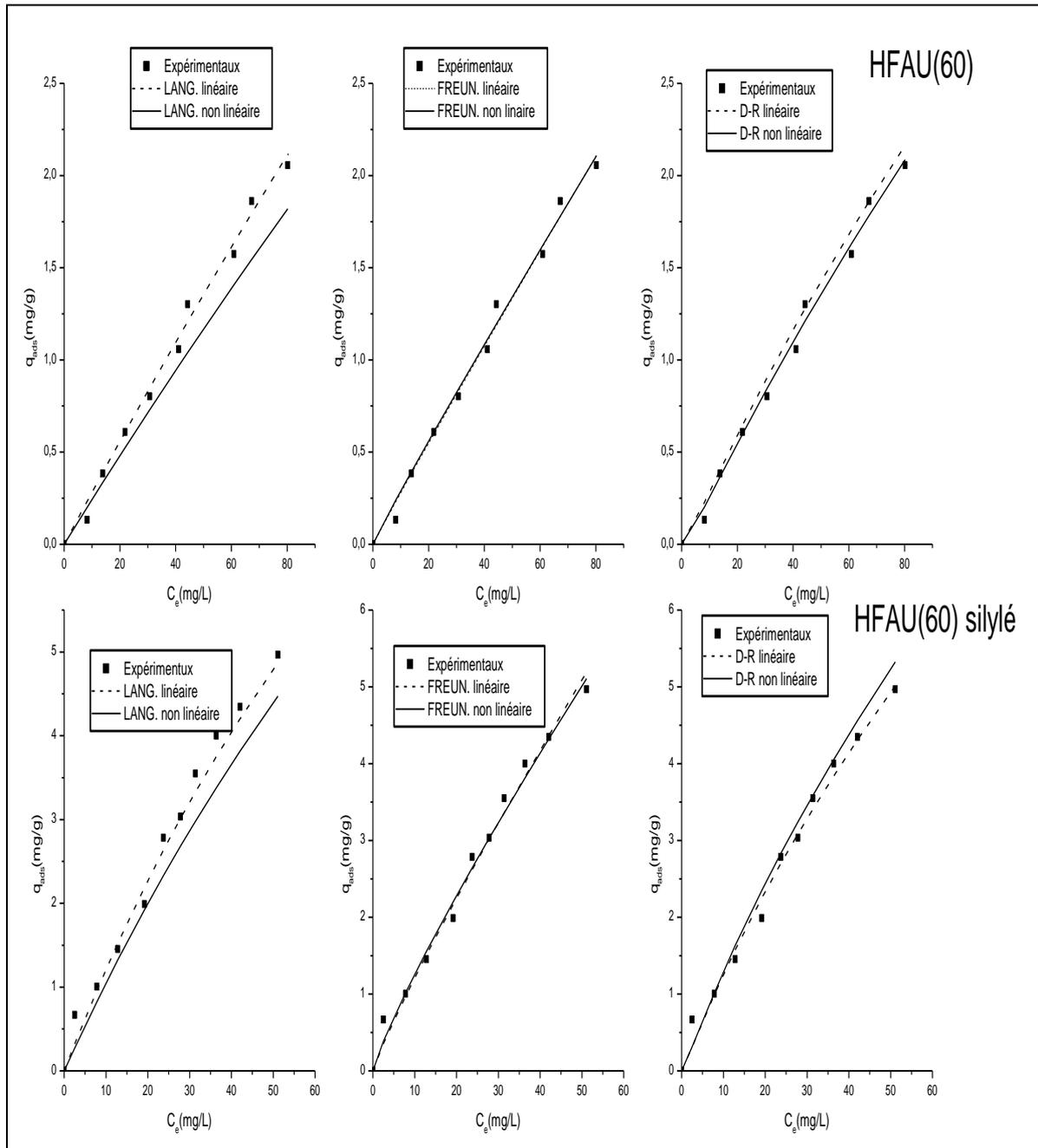


Figure 46. Comparaison entre les deux méthodes : linéaires et non linéaire pour la HFAU(60) avant et après modification.

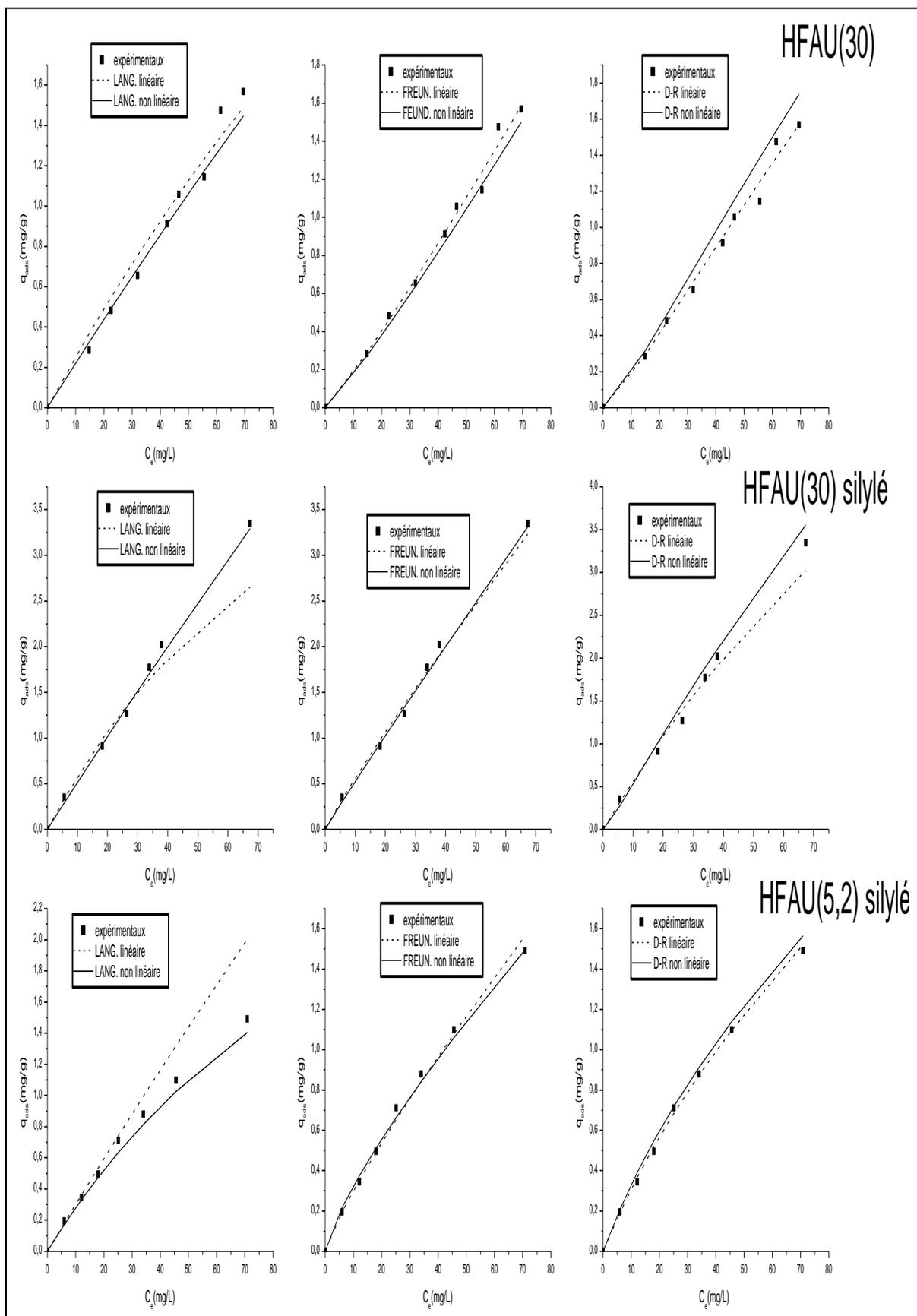


Figure 47. Comparaison entre les deux méthodes : linéaires et non linéaire pour la HFAU(30) avant et après modification et la HFAU (5,2) modifiée.

L'applicabilité de ces trois modèles en même temps ainsi que la linéarité des isothermes, s'explique par le fait que l'équilibre d'adsorption se trouve dans le domaine de la loi d'Henry (la partie initiale de l'isotherme), c'est-à-dire la région des très faibles concentrations. Plusieurs paramètres indiquent qu'on est dans ce domaine, comme la linéarité de l'isotherme d'adsorption ce qui est conforme à la loi d'Henry ($q_a = K_H C_e$), la valeur du paramètre n du modèle de Freundlich qui sont proches de 1, ce qui conduit à la loi d'Henry, ainsi que le cas limite l'équation de Langmuir lorsque $1 \gg bC_e$, ce qui implique que $q_{ads} = q_{max} b C_e$. Roostaei et al. [4], ont constaté la même chose sur l'adsorption du phénol sur une Na-Y (Si/Al=20) dans un domaine de concentration allant de 1 à 220 mg/L.

En prenant le cas où les modèles de Langmuir et Freundlich sont réduits à la loi d'Henry où la courbe est une droite qui passe par l'origine ($1 \ll bC_e$ pour Langmuir ce qui donne $q_{ads} = q_{max} b C_e = K_L C_e$, avec $K_L = q_{max} b$ et $n = 1$ pour le modèle de Freundlich ce qui donne $q_{ads} = K_F C_e$), on peut calculer la constante d'Henry (K_H) par ces deux modèles et les comparer à celles obtenues expérimentalement (la pente de l'isotherme d'adsorption). Nous avons obtenu les résultats suivants :

Tableau 13. Valeurs de la constante d'Henry calculées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

zéolithes	$K_L(ML)$	$K_F(ML)$	K_H	$K_L(MNL)$	$K_F(MNL)$
HFAU(60)	0,028	0,030	0,026	0,024	0,032
HFAU(60) silylé	0,129	0,155	0,105	0,109	0,174
HFAU(30)	0,017	0,015	0,022	0,022	0,014
HFAU(30) silylé	0,063	0,069	0,051	0,052	0,057
HFAU(5,2) silylé	0,030	0,043	0,023	0,029	0,053

Les résultats du tableau 13 indiquent clairement que l'équilibre d'adsorption se trouve dans le domaine de linéarité de la loi d'Henry, car les valeurs de la constante d'Henry obtenues par les deux modèles calculées par les deux méthodes sont comparables à celles obtenues expérimentalement. Les valeurs les plus proches de l'expérience sont celles

calculées par le modèle de Langmuir non linéaire. Cela voudrait dire que dans ce domaine de concentration l'adsorption se fait sur les mêmes sites (les sites qui possèdent la plus haute énergie d'adsorption) et qu'il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules et ni de compétition pour l'occupation des sites.

On constate également, que la constante d'Henry (K_H) n'est autre que la constante d'équilibre thermodynamique (K) de l'adsorption, qui est assimilée à un équilibre entre deux phases (la solution et la phase adsorbée):

Soluté dans Phase liquide (solution) \leftrightarrow soluté dans la phase adsorbée

$$K_H = K_d = K = q_{ads}/C_e$$

Où K est la constante d'équilibre thermodynamique.

La valeur de K_H ne change pas en fonction de la concentration du phénol à l'équilibre pour la même zéolithe, mais elle augmente avec l'augmentation de rapport Si/Al. Elle augmente également lorsqu'on modifie la zéolithe. Ce qui signifie que K_H est proportionnel au caractère hydrophobe des zéolithes, ce qui est évident car plus la zéolithe est hydrophobe plus son affinité envers le phénol augmente.

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés au domaine des faibles concentrations (état de trace) qui est le domaine de concentration de la majorité des polluants présents dans les milieux aqueux. Pour avoir plus d'informations sur le mécanisme d'adsorption, il faut étendre le domaine de concentration, pour savoir lequel des modèles représente bien l'équilibre d'adsorption, permettant ainsi l'accès à des informations sur la surface de l'adsorbant, de savoir si l'isotherme reste linéaire (si elle admet une éventuelle limite) et si les prévisions données par chacun des modèles appliqués ont une signification physique.

Conclusion générale :

L'objectif de notre travail est l'étude de l'élimination de polluants organiques contenu dans les effluents aqueux sur différentes zéolithes modifiées par silylation. Cette étude a porté sur l'influence de certains paramètres expérimentaux. Le phénol a été choisi comme polluant à cause de sa grande fréquence dans les eaux résiduaires et son caractère nocif pour l'environnement.

L'étude de l'adsorption a montré que les zéolithes ont des propriétés d'adsorption très intéressantes et que le caractère hydrophobe fait augmenter leurs capacités d'adsorption vis-à-vis du phénol.

L'étude de l'influence des différents paramètres expérimentaux sur l'adsorption du phénol par la zéolite HFAU(60) a révélé que :

- L'adsorption est très rapide car l'équilibre d'adsorption est atteint dès les premières minutes.
- Le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la quantité de la zéolithe.
- Le taux d'adsorption augmente avec la diminution de la granulométrie.
- L'agitation n'affecte pas l'adsorption lorsque la vitesse d'agitation est comprise entre 100 et 1000 rpm.
- L'adsorption est plus favorisée en milieu acide et neutre et le taux d'adsorption diminue brusquement lorsque le pH tend vers le pKa du phénol.
- Le taux d'adsorption ne change pas avec l'augmentation de la concentration initiale.
- L'augmentation du rapport Si/Al améliore la capacité d'adsorption, ce qui est due à la diminution de la compétition entre l'eau et phénol résultant de l'augmentation du caractère hydrophobe des zéolithes.
- La modification par silylation fait accroître le taux d'adsorption de 30 % environ, indiquant que le caractère hydrophobe favorise l'adsorption du phénol au détriment de l'eau.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) a montré que la modification fait apparaître de nouveaux pics indiquant que la surface de la zéolithe a été modifiée.

Les observations DRX ont montré que la structure de la zéolithe n'est pas altérée par la modification.

L'analyse effectuée par l'adsorption de N_2 à 77 K a montré que la modification n'affecte pas la texture de la zéolithe.

Les isothermes d'adsorptions obtenues sont toutes linéaires (type C) ce qui montre que pour le domaine de concentration étudié, la loi d'Henry est vérifiée.

Le modèle de D-R montre que les interactions adsorbant-adsorbat sont de nature physique ($E < 8$ kJ/mol).

Perspectives

Dans notre étude, nous avons pu mettre en évidence le fait que les zéolithes de types Faujasites possédaient des propriétés très intéressantes, en plus il est possible de modifier leurs surfaces par différents traitements post-synthèse. Comme perspectives nous envisageons de :

- Augmenter leurs capacités d'adsorption par l'augmentation du rendement de la réaction de silylation, en optant pour des réactifs et méthodes plus efficaces ;
- D'utiliser des zéolithes Faujasites de rapports Si/Al plus élevés ;
- Etudier leurs propriétés de régénération ;
- Etudier les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur les zéolithes qui permettent de mieux comprendre comment l'eau interagit avec la zéolithe, ce qui va nous amener à une meilleure compréhension de l'hydrophobicité des zéolithes ;
- De tester ces zéolithes sur des effluents industriels contaminés par des polluants organiques.

Références bibliographiques :

- [1] C. Muniz-Lopez, J. Duconge, R. Roque-Malherbe, Paranitrophenol liquid-phase adsorption in dealuminated Y zeolite, *Journal of Colloid and Interface Science* 329 (2009) 11–16.
- [2] A. Kuleyin, Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 307–315.
- [3] M. Sprynskyy, T. Ligora, M. Lebedynets, B. Buszewski, Kinetic and equilibrium studies of phenol adsorption by natural and modified forms of the clinoptilolite, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 847–854.
- [4] N. Roostaei, F. H. Tezel, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption, *Journal of Environmental Management* 70 (2004) 157–164.
- [5] S. P. Kamble, P. A. Mangrulkar, A. K. Bansiwai, S. S. Rayalu, Adsorption of phenol and o-chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves, *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 73–83.
- [6] T. Santo, Kurita handbook of water treatment, the Second English Edition, Nishi-Shinjuku 3-chome, Shinjuku-ku, 1999, Japan, p 4-3.
- [7] W. W. Eckenfelder, Davis L. Ford, A. Englande, *Industrial Water Quality*, fourth edition, McGraw-Hill, 2008, p:525, 577, 582, 586, 590, 596, 598.
- [8] P. J. Delphos, G. M. Wesner, *Water treatment plant design*, Fourth Edition, Mcgraw-Hill , 2005, p: 6.1.
- [9] V. S. Kislik, *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, 2010, p: 1.
- [10] D. L. Russell, *Practical Wastewater Treatment*, John Wiley & Sons, Inc., 2006, p: 221.
- [11] R. M. A. Roque-Malherbe, *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2007, p: 39, 40, 167, 190, 248.
- [12] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group, 2005; p: 68, 159.
- [13] H. Y. Erbil, *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, Blackwell Publishing, 2006, p: 294,295.
- [14] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, 1999, p: 18-21.
- [15] M. Thommes, *Studies in Surface Science and Catalysis vol 168*, Elsevier, 2007, p: 506.
- [16] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J. Colloid Interface Science* 47 (1974) 755.

- [17] A. Dabrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenol compounds by activated carbon: a critical review, *Chemosphere* 58 (2005) 1049–1070.
- [18] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry* 22 (2007) 249–275.
- [19] J. Lyklema, *Interface and colloid science volume II: solid-liquid interfaces*, Academic Press, 1995, p: 2.65.
- [20] D. M. Ruthven, *Molecular Sieves Science and Technology volume 7*, Springer, 2008, p: 5.
- [21] D. D. Do, *Adsorption analysis: equilibria and kinetics vol 2*, Imperial College Press, 1998, p: 3, 13, 50, 58, 65, 83.
- [22] V. J. Inglezakis, Stavros G. Pouloupoulos, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier, 2006, p: 75, 243, 247, 248, 267.
- [23] V. J. Inglezakis, Solubility-normalized Dubinin–Astakhov adsorption isotherm for ion-exchange systems, *Microporous and Mesoporous Materials* 103 (2007) 72–81.
- [24] S. Vasiliu, I. Bunia, S. Racovita, V. Neagu, Adsorption of cefotaxime sodium salt on polymer coated ion exchange resin microparticles: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Carbohydrate Polymers* 85 (2011) 376–387.
- [25] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309–314.
- [26] S. Rengaraj, J. W. Yeon, Y. Kim, Y. Jung, Y. K. Haa, W. H. Kim, Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 469–477.
- [27] W. T. Tsai, H. C. Hsu, T. Y. Su, K. Y. Lin, C. M. Lin, Adsorption characteristics of bisphenol-A in aqueous solutions onto hydrophobic zeolite, *Journal of Colloid and Interface Science* 299 (2006) 513–519.
- [28] R. T. Yang, *Adsorbents fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2003, p: 3, 141.
- [29] P. Le Cloirec and C. Faur, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier, 2006, p: 376, 380, 382.
- [30] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*, édition EDP Sciences, 2006, p: 1, 5, 8, 29, 30, 32, 45, 46, 50.

- [31] H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, *Studies in Surface Science and Catalysis* Vol. 137, Elsevier, 2001, p: 3, 13, 351.
- [32] L. M. Sun, F. Meunier, *Adsorption. Aspects théoriques*, J 2 730 *Techniques de l'Ingénieur*, (2007) 1-20).
- [33] T. Maesen, *Studies in Surface Science and Catalysis* 168, Elsevier, 2007, p: 3, 4
- [34] P. Payra and P. K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*, Marcel Dekker, 2003.
- [35] J. Weitkamp and M. Hunger, *Studies in Surface Science and Catalysis* 168, Elsevier, 2007, p: 788.
- [36] J. H. C. van Booff and J.W. Roelofsen, *Studies in Surface Science and Catalysis* 58, Elsevier, 1991, p: 263, 268.
- [37] S. Yapar and M. Yilmaz, *Removal of Phenol by Using Montmorillonite, Clinoptilolite and Hydrotalcite*, *Adsorption* 10: 287–298, 2004
- [38] U. F. Alkaram, A. A. Mukhlis, A. H. Al-Dujaili, *The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite*, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 324–332.
- [39] K. Fodor, J. H. Bitter, K. P. de Jong, *Investigation of vapor-phase silica deposition on MCM-41 using tetraalkoxysilanes*, *Microporous and Mesoporous Materials* 56 (2002) 101–109.
- [40] J. Ping, M. Li, P. Jian, C. Yuan, X. Qinhu, D. Jialu, *Preparation of Amphiphilic HZSM-5 Zeolite by Chemical Vapor Deposition of Trimethylchlorosilane*, *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(6): 503–508.
- [41] R. R. Sever, R. Alcala, J. A. Dumesic, T. W. Root, *Vapor-phase silylation of MCM-41 and Ti-MCM-4*, *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003) 53–67.
- [42] S. Zheng, H. R. Heydenrycha, H. P. Roger, A. Jentys and J. A. Lercher, *On the enhanced selectivity of HZSM-5 modified by chemical liquid deposition*, *Topics in Catalysis* Vol. 22, 2003, p: 101-106.
- [43] M. Ahmaruzzaman, *Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review*, *Advances in Colloid and Interface Science* 143 (2008) 48–67.
- [44] S. Wang, Z. H. Zhu, *Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution*, *Journal of Hazardous Materials* B136 (2006) 946–952.

- [45] R. Han, J. Zhang, P. Han, Y. Wang, Z. Zhao, M. Tang, Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, *Chemical Engineering Journal* 145 (2009) 496–504.
- [46] R. I. Yousef, B. El-Eswed, The effect of pH on the adsorption of phenol and chlorophenols onto natural zeolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 334 (2009) 92–99.
- [47] B. Armagan, M. Turan, M. S. Çelik, Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite, *Desalination* 170 (2004) 33–39.
- [48] Y. Dong, D. Wu, X. Chen, Y. Lin, Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite, *Journal of Colloid and Interface Science* (2010).
- [49] W. Chunfeng, L. Jiansheng, W. Lianjun, S. Xiuyun, and H. Jiajia, Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(3) 513–521 (2009).
- [50] W. T. Tsai, K. J. Hsienb, H. C. Hsu, Adsorption of organic compounds from aqueous solution onto the synthesized zeolite, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 635–641.
- [51] C. K. Lee, S. S. Liu, L. C. Juang, C. C. Wang, K. S. Lin, M. D. Lyu, Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 997–1005.
- [52] P. A. Mangrulkar, S. P. Kamble, J. Meshram, S. S. Rayalu, Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41, *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 414–421.
- [53] M. Ghiaci, A. Abbaspur, R. Kia, F. Seyedeyn-Azad, Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41, *Separation and Purification Technology* 40 (2004) 217–229.
- [54] A. Metes, D. Kovacevic, D. Vujevic, S. Papic, The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks, *Water Research* 38 (2004) 3373–3381.
- [55] B. Koubaissy, G. Joly, and P. Magnoux, Adsorption and Competitive Adsorption on Zeolites of Nitrophenol Compounds Present in Wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 9558–9565.
- [56] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, Highly dealuminated Y zeolite as efficient adsorbent for the hydrophobic fraction from wastewater treatment plants effluents, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 553–560.

- [57] M. Khalid, G. Joly, A. Renaud, and P. Magnoux, Removal of Phenol from Water by Adsorption Using Zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 5275-5280.
- [58] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008) 265–288.
- [59] M. M. J. Treacy and J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, 2001.
- [60] C. E. Kliewer, *Zeolite Characterization and Catalysis*, Springer Science and Business Media, 2009, p: 176.
- [61] X. Liu, *Zeolite Characterization and Catalysis*, Springer Science and Business Media, 2009, p: 200-206.
- [62] M. C. Capel-Sanchez, L. Barrio, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica, *Journal of Colloid and Interface Science* 277 (2004) 146–153.
- [63] P. M. Shewale, A. V. Rao, A. P. Rao, Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels, *Applied Surface Science* 254 (2008) 6902–6907.
- [64] J. Bu and H. K. Rhee, Improvement in hydrophobicity of Ti-MCM-41 using a new silylation agent MSTFA, *Catalysis Letters* 65 (2000) 141–145.
- [65] T. Borrego, M. Andrade, M. L. Pinto, A. R. Silva, A. P. Carvalho, J. Rocha, C. Freire, J. Pires, Physicochemical characterization of silylated functionalized materials, *Journal of Colloid and Interface Science* 344 (2010) 603–610.
- [66] J. M. R. Gallo, H. O. Pastore, U. Schuchardt, Silylation of [Nb]-MCM-41 as an efficient tool to improve epoxidation activity and selectivity, *Journal of Catalysis* 243 (2006) 57–63.
- [67] S. D. Bhagat, A. V. Rao, Surface chemical modification of TEOS based silica aerogels synthesized by two step (acid–base) sol–gel process, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4289–4297.
- [68] H. Zhang, Y. Kim, P. K. Dutta, Controlled release of paraquat from surface-modified zeolite Y, *Microporous and Mesoporous Materials* 88 (2006) 312–318.
- [69] M. V. Cagnoli, S. G. Casuscelli, A. M. Alvarez, J. F. Bengoa, N. Graciela Gallegos, M. E. Crivello, E. R. Herrero, S. G. Marchetti, Ti-MCM-41 silylation: Development of a

- simple methodology for its estimation Silylation effect on the activity and selectivity in the limonene oxidation with H_2O_2 , *Catalysis Today* 107–108 (2005) 397–403.
- [70] N. Igarashi, K. Hashimoto, T. Tatsumi, Catalytical studies on trimethylsilylated Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 materials, *Microporous and Mesoporous Materials* 104 (2007) 269–280.
- [71] J. Ping, M. Li, P. Jian, C. Yuan, X. Qinhu, D. Jialu, Preparation of Amphiphilic HZSM-5 Zeolite by Chemical Vapor Deposition of Trimethylchlorosilane, *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(6): 503–508.
- [72] K. V. Kumar, S. Sivanesan, Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon Comparison of linear and non-linear method, *Journal of Hazardous Materials B* 129 (2006) 147–150.
- [73] K. V. Kumar, S. Sivanesan, Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods, *Dyes and Pigments* 72 (2007) 130-133.
- [74] K. V. Kumara, K. Porkodi, F. Rocha, Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 158–165.