



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Amar Téliidji- Laghouat

FACULTÉ : TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MÉMOIRE DE MASTER

**Présenté par : BOUSSMAHA Soumia
TAÏBI Aïcha**

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIÈRE : Industries Pétrochimiques

OPTION : Génie Pétrochimique

Thème

**Étude de l'adsorption du phénol sur la zéolithe
de type FAU-Y**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mr. Mergui Khaled	MCB	Président
Mr. Abdelmouiz Ahmed	MAA	Examineur
Mr. Gourine Nadhir	Pr.	Rapporteur

Promotion : Juillet 2022

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au
Laboratoire pédagogique du département de Génie des Procédés de
l'université

Amar Téliidji+ de Laghouat+

Avant tout nous remercions ALLAH le tout puissant, d'avoir ouvert
les portes du savoir et qui sans lui ce travail ne serait jamais
réalisé.

Nous tenons à remercier très sincèrement notre encadreur et chef
d'option de notre spécialité Génie Pétrochimique

Mr. GOURINE Nadhir, et nous tenant à lui exprimer toute notre
reconnaissance pour avoir suivi avec intérêt et enthousiasme
l'avancement de nos travaux ; pour nous avoir aidés, soutenu tout
ou long de ce semestre.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les enseignants
de l'université de Laghouat qui ont participé à notre formation
depuis la première année Licence et ce, jusqu'à la dernière année
du Master.

Et enfin, nous remercions les membres du jury : l'examineur
Abdelmouiz Ahmed ainsi que le président *Mergui Khaled*, en
espère que ce travail et notre présentation soient appréciés par le
jury.

Dédicaces

*En premier lieu, je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné la force et le
Courage d'écrire ce mémoire.*

*Je le dédie à mes parents, exemple du don et du sérieux qui m'ont tout donné pour me
permettre de réaliser mes rêves.*

*En ces quelques mots, je leur exprime tout mon amour et mon respect pour tout ce qu'ils
m'ont offert comme soutien, conseils et aide*

Je le dédie à tous mes amies et frères et sœurs

*Et à toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à l'élaboration de ce
modeste travail*

Taibi Aicha

Dédicaces

*C'est avec profonde gratitude et sincères mots, que je dédie ce modeste travail
de fin d'études*

*À mes très chers parents, **Bousmaha Omar & Hadid Tourkia**, qu'Allah prolonge
sa vie, qui ont toujours été là pour moi,*

*J'espère qu'un jour je pourrai rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi, et
que Dieu les bénisse et les pardonne.*

À mes chers frères et sœurs

*À toute ma famille **Bousmaha et Hadid**.*

*Je remercie mon frère **Bachir Chettouh** d'avoir été à mes cotes dans ce travail.*

*À mes que j'ai eu la chance d'avoir : Aicha, Khatir, Khaled, Maria, Najou, Imane,
Hana, Amina, Halima.*

À tous mes collègues de la promotion gënée

des pétrochimies

*Pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon
attachement.*

À tous (es) qui ont contribués de près ou de loin à ma réussite.

A tous mes autres ami(e)s,

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment

Bousmaha soumia ^^

Liste des abréviations

C_e	Concentration du soluté à l'équilibre dans la phase liquide (ppm)
C_i	Concentration initial (ppm)
FAU	Zéolite de type Faujasite
k_2	Constante de vitesse d'adsorption de second ordre (g/mg. min)
K_L	Constante d'équilibre thermodynamique de l'adsorption pour le modèle Langmuir
K_F	Constante de Freundlich, associée à la capacité d'adsorption
n	Coefficient de Freundlich associée à l'affinité de l'adsorption
q_t	Quantité adsorbée au temps t (mg/g)
q_e	Quantité absorbée à l'équilibre (mg/g)
q_{max}	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
Na-Y	Zéolite de type Y



Liste des figures

N° figure	Titre de la figure	Page
Chapitre I : Recherche Bibliographique		
Figure I.1	Structure chimique de la molécule de phénol.	3
Chapitre II : Matériels et méthodes		
Figure II.1	Photo de l'UV-Vis spectrophotomètre utilisée au laboratoire.	11
Figure II.2	Photo de la centrifugeuse utilisée au laboratoire.	12
Figure II.3	Photo de l'autoclave utilisée au laboratoire.	12
Figure II.4	Photo du four à moufle pour calcination utilisée au laboratoire.	13
Figure II.5	Photo de l'étuve de séchage utilisée au laboratoire	13
Figure II.6	Photo du bain-marie utilisé au laboratoire.	14
Figure II.7	Photo du pH-mètre utilisée au laboratoire.	14
Figure II.8	Photo de la micropipette utilisée au laboratoire.	15
Figure II.9	Schéma générale simplifié des étapes de synthèse hydrothermal de la zéolithe FAU-Y	15
Chapitre III : Résultats et discussion		
Figure.III.1	Modélisation la variation linéaire de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour le modèle cinétique du premier pseudo ordre, à différents pH.	26
Figure.III.2	Effet de temps de contact pour l'adsorption du phénol sur la zéolithe Na-Y.	28
Figure.III.3	Modélisation du modèle Moris-Weber a déférente pH	30
Figure.III.4	Effet de la température réactionnelle sur la quantité adsorbée sur la zéolithe Na-Y.	32

Figure.III.5	Évolution de la concentration résiduaire du phénol à l'équilibre en fonction de la quantité d'adsorbant (masse de zéolithe).	33
Figure.III.5.1	Évolution de la dose d'adsorbant (masse de zéolithe) en fonction de la quantité du phénol adsorbée à l'équilibre.	33
Figure.III.6	Test du modèle isotherme de Langmuir de l'absorption phénol sur la zéolite Na-Y.	35
Figure.III.7	Modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich pour l'adsorption du phénol pour la zéolithe Na-Y.	36
Figure.III.8	Estimation des paramètres thermodynamiques (enthalpie ΔH° et entropie ΔS°) d'adsorption du phénol sur la zéolithe type FAU-X en utilisant la technique de droite expérimentale reliant $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$.	37

Liste des tableaux

N° Tableau	Titre du tableau	Page
Chapitre II : Matériels et méthodes		
Tableau II.1	Liste des réactifs et produits chimiques.	11
Chapitre III : Résultats et discussion		
Tableau III.1	Résultats de l'expérience d'adsorption pour le modèle cinétique du premier pseudo ordre.	25
Tableau III.1.1	Paramètres du modèle cinétique du premier pseudo ordre, déterminés pour différents pH du milieu réactionnel.	27
Tableau III.2	Résultats de l'expérience d'adsorption pour le modèle cinétique du second pseudo ordre.	28
Tableau III.2.1	Paramètres du modèle cinétique du second pseudo ordre de Lagergren, déterminés pour différents pH du milieu réactionnel	29
Tableau III.3	Données et paramètres expérimentales de la cinétique d'adsorption, utilisées pour l'évaluation du modèle d'adsorption Moris-Weber, pour différents valeurs pH du milieu réactionnel.	29
Tableau III.3.1	Paramètres du modèle d'adsorption Moris-Weber pour différents pH du milieu réactionnel	31
Tableau III.4	Effet de la température sur la concentration résiduelle à l'équilibre d'adsorption.	31
Tableau III.5	Effet de la dose d'adsorbant (zéolithe) sur la concentration résiduelle du phénol à l'équilibre.	32
Tableau III.6	Résultats des données expérimentales pour la vérification du modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.	33
Tableau III.7	Résultats des données expérimentales pour la vérification du modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich.	35
Tableau III.8	Données expérimentales pour la détermination des paramètres thermodynamiques (enthalpie, entropie et énergie libre) d'adsorption du phénol sur la zéolithe type FAU-X	37
Tableau III.8.1	Paramètres thermodynamiques (enthalpie ΔH° , entropie ΔS° et énergie libre ΔG°) d'adsorption du phénol sur la zéolithe FAU-X.	38



Sommaire

Liste des abréviations	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	iv
Introduction générale	2

Chapitre I

I. Recherche bibliographique	5
I.1. Généralité sur les zéolithes	5
I.1.1. Définition du Zéolithe	5
I.1.2. Propriétés des zéolithes	5
I.2. Généralités sur le phénol	5
I.2.1. Définition du phénol.....	5
I.2.2. Propriétés du phénol	6
I.2.2.1. Propriété physique	6
I.2.2.2. Propriétés chimiques	7
I.2.2.3. Toxicité du phénol.....	7

Chapitre II

II. Matériels et méthodes	11
II.1. Réactifs et produits chimiques	11
II.2. Appareillages.....	11
II.2.1. Spectrophotomètre UV-Visible.....	11
II.2.2. Centrifugeuse	12
II.2.3. Autoclave	13
II.2.4. Four à moufle (calcination).....	13
II.2.5. Étuve de séchage	14
II.2.6. Bain-marie.....	14
II.2.7. pH-mètre	15
II.3. Protocole de synthèse de la zéolithe Na-Y	16
II.4. Préparation de silicate de sodium (Na_2SiO_3)	16
II.5. Dosage des phénols en solution aqueuse (Méthode de Folin-Ciocalteu).....	18
II.5.1. Généralités sur la méthode Folin-Ciocalteu.....	18

II.5.2.	Protocol expérimental de la méthode Folin-Ciocalteu	18
II.5.3.	Préparation de la solution d'étalonnage de la méthode Folin-Ciocalteu	18
II.6.	Procédure générale d'adsorption.....	19
II.7.	Effet du temps de contact	19
II.8.	Effet du pH sur l'élimination du phénol	20
II.9.	Effet du dosage de l'adsorbant	20
II.10.	Effet de la température sur le processus d'adsorption	20
II.11.	Modélisation du processus d'adsorption	20
II.11.1.	Isothermes d'adsorption	20
II.11.1.1.	Isotherme de Langmuir	21
II.11.1.2.	Isotherme de Freundlich	22
II.11.2.	Cinétique d'adsorption	22
II.11.2.1.	Modèle cinétique du premier pseudo ordre	22
II.11.2.2.	Modèle cinétique du second pseudo ordre Lagergren.....	22
II.11.2.3.	Modèle cinétique de Moris Weber.....	23
II.11.3.	Paramètres thermodynamiques d'adsorption	23

Chapitre III

III.	Résultats et discussion.....	26
III.1.	Cinétique d'adsorption (Effet de temps de contact).....	26
III.1.1.	Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	26
III.1.2.	Modèle cinétique du pseudo second ordre de Lagergren.....	28
III.1.3.	Modèle cinétique de Moris-Weber.....	30
III.2.	Effet de la température.....	33
III.3.	Effet de la dose d'adsorbant.....	34
III.4.	Modélisations du processus d'adsorption	35
III.4.1.	Modélisation d'isothermes d'adsorption	35
III.4.2.	Isotherme de Langmuir	35
III.4.3.	Isotherme de Freundlich :	36
III.4.4.	Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	38
	Conclusion générale.....	41
	Références biographiques	42



**Introduction
générale**

Introduction générale

La pollution de l'environnement est un véritable problème pour les organismes vivants, elle a considérablement augmenté ces dernières années et atteint des niveaux alarmants en termes d'impact sur la santé des animaux et des plantes. La pollution des eaux souterraines est une menace sérieuse due aux effluents industriels contenant des matières organiques, notamment du phénol. On la retrouve dans de nombreux effluents industriels, y compris les procédés de cuisson, les produits pharmaceutiques, la transformation du charbon, les raffineries, les plastiques, les produits du bois, ainsi que les industries des pesticides, et du papier, et peinture [1, 2]. La réglementation de l'Environmental Protection Agency (EPA) des États-Unis demande que la teneur en phénol des effluents soit réduite à moins de 1 mg/L [3].

Afin de se débarrasser de ces polluants (phénol), de nombreuses méthodes et techniques pour leur traitement et leur élimination ont été utilisées telles que l'oxydation électrochimique [4], l'adsorption avec des fibres de carbone ou du charbon actif [5,6,7,8], les nanotubes carbonés à multicouches (MWCNT) [9,10,11], les déchets [12], l'oxydation à l'air humide [13,14], la coagulation chimique [15], l'extraction par solvant [16], la séparation membranaire [17,18], le bio-traitement [19, 20] la décomposition photo catalytique [21, 22].

Parmi ces technologies, l'adsorption est préférée par son efficacité et universellement applicable [23], pour traiter des composés organiques et inorganiques, même à faible concentration. L'adsorption présente l'avantage d'une relative facilité d'utilisation à la fois en fonctionnement continu et discontinu, en régénération et en réutilisation des sorobans [24]. L'étude du traitement des effluents contenant des composés phénoliques a révélé que l'adsorption du charbon actif par adsorption est l'une des techniques de traitement les plus potentielles [25, 26,27]. Considérant les défauts et l'incompatibilité de propriétés du charbon actif, les scientifiques et les chercheurs ont cherché à trouver une alternative à ce dernier, qui est la zéolithe, celle-ci se caractérise par de nombreuses propriétés qui ont facilité leur application et leur utilisation, car il en existe de nombreux types. Dans cette étude, nous avons utilisé la zéolithe Faujasite de type Y (FAU-Y).

Le but de ce travail est d'étudier l'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisée Faujasite de type Na-Y. Dans cette étude, différents facteurs qui influent sur ce processus d'adsorption ont été investigués à savoir : l'acidité du milieu, la concentration initiale, la

température réactionnelle et quantité de zéolithe (ou la dose d'adsorbant). L'adsorption a été étudiée en appliquant différents modèles cinétiques et isothermes d'adsorption (modèle de Freundlich et modèle de Langmuir). En plus, plusieurs modèles cinétiques ont été aussi étudiés à savoir le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre de Lagergren et le modèle de morisWeber. Les paramètres thermodynamiques à savoir l'enthalpie ΔH° , l'entropie ΔS° et l'énergie libre ΔG° ont été aussi estimés.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. Il commence par une introduction générale et se termine par une conclusion générale.

Le premier chapitre rassemble quelques définitions sur les zéolithes et leurs applications. Ce chapitre aborde aussi une recherche bibliographique sur le phénol, ses propriétés physico-chimiques, et en particulier sa toxicité pour l'environnement.

Le deuxième chapitre décrit très brièvement les principaux appareils utilisés pour réaliser les expériences. Aussi, les protocoles expérimentaux visant à étudier l'équilibre adsorption ainsi que l'effet de plusieurs paramètres opératoires (Temps « cinétique », température et dose d'adsorbant) sur la procédure réactionnel adsorption ont été entrepris avec plus de détails.

Le troisième et dernier chapitre est consacré à la fois à la présentation des résultats des expériences et à leur discussion.

Chapitre I : Recherche bibliographique

I. Recherche bibliographique

I.1. Généralité sur les zéolithes

I.1.1. Définition du Zéolithe

Les zéolithes sont des matériaux microporeux cristallisés en général de type aluminosilicates qui présentent des propriétés physico-chimiques particulières qui leur permettent de trouver des applications, dans des secteurs d'activité très variés (échange ionique, séparation, adsorption, catalyse), dues à leur porosité contrôlée et à la présence de cations de compensation échangeables ainsi qu'à leur résistance hydro thermique élevée. La FAU-Y est l'une des zéolithes à larges pores qui possède des propriétés d'adsorption et d'échange ionique remarquables. Elle a connu de larges applications et a été utilisée dans de nombreux procédés industriels. La zéolithe Y possède un faible rapport Si/Al (1, 5-3), l'obtention d'un matériau de type Y riche en silice stable ou ultrastable tel que la USY n'est possible que par désamination. Cependant, durant ces deux x dernières décennies, de nouvelles approches ont été mises au point pour l'obtention de zéolithes de type FAU riches en silice par voie de synthèse directe. Celles-ci préconisent l'emploi d'agents structurants organiques dans la réaction de synthèse. Ceci a pour conséquence non seulement l'augmentation du rapport Si/Al de la charpente mais aussi une diminution de la taille des cristaux des zéolithes obtenues et par conséquent une influence directe sur les propriétés catalytiques de ces matériaux [28].

I.1.2. Propriétés des zéolithes

Présentent des propriétés physico-chimiques particulières qui leur permettent de trouver des applications, dans des secteurs d'activité très variée (échange ionique, séparation, adsorption, catalyse), dues à leur porosité contrôlée et à la présence de cation de compensation échangeables ainsi qu'à leur résistance hydro thermique élevée [28].

I.2. Généralités sur le phénol

I.2.1. Définition du phénol

Les phénols sont des composés chimique ont un cycle aromatiques monosubstitué portant une fonction hydroxyle -OH. Le phénol est présent dans de nombreux végétaux, dans les laboratoires il est couramment utilisé comme un produit chimique pour diverses activités. Il peut être trouvé directement en tant que réactif commercial ou bien préparé dans le cadre d'un mélange dans le laboratoire.

En 1650, le scientifique allemand Johann Rudolf Glauber issu de la distillation du goudron de houille. Il l'a décrit comme une huile rouge vif le sang se dessèche et guérit tous les ulcères humides.

Environ deux siècles plus tard, son compatriote Friedrich Ferdinand Runge réussit à isoler le phénol pour la première fois, et il appelé acide carbolique. Le phénol est alors appelé acide carbolique, hydroxy benzène ou l'acide carbolique. Il est issu de la famille des alcools aromatique et existe en de nombreuses plantes. Il a une structure moléculaire simple (Figure.1). Bien que le phénol ait une fonction alcoolique, il possédé des propriétés uniques et n'est pas classé comme l'alcool. Sa structure est un hydroxyle-OH attaché à un atome carbone du cycle benzénique. [29]

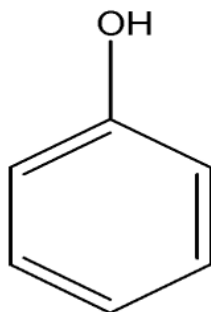


Figure I.1. Structure chimique de la molécule de phénol.

I.2.2. Propriétés du phénol

I.2.2.1. Propriété physique

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide sous forme de cristaux ou d'aiguilles incolores, odeur hygroscopique et caractéristique au goût piquant et sucré (limite olfactive : 0,05 ppm). Le phénol peut virer au rose ou au rouge en présence d'impuretés, d'humidité ou de lumière. Le phénol est présent dans quelque pour cent d'eau (environ 8%). Les mélange contenant plus de 10% d'eau sont vendus sous forme de phénol liquide. À 25°C, le phénol est moyennement soluble dans l'eau (environ 80 g/L), à partir de 65°C, il est en toutes proportions. Il est également facilement soluble dans de nombreux solvants organique couramment utilisés tels que l'acétone, l'éthanol, l'éther, etc. [30].

I.2.2.2. Propriétés chimiques

Le phénol peut réagir violemment avec les oxydants forts. Réaction possibles entre le phénol et de nombreuses substances (formaldéhyde, chlorure d'aluminium, nitrobenzène, nitrate de sodium, 1,3-butadiène, etc.). À haute température, le phénol liquide peut attaquer certains métaux (plomb, zinc, aluminium, etc.) et certain plastiques, notamment le polyéthylène [31].

I.2.2.3. Toxicité du phénol

Le phénol est considéré comme étant un des polluants les plus dangereux. Il est certainement plus difficile à éliminer. Le phénol peut être fatal par ingestion, inhalation ou absorption de la peau, car il pénètre rapidement à travers la peau et peut causer une grave irritation des yeux et des voies respiratoires [32].

Le phénol est un composé toxique même à faibles concentration, il peut altérer le goût et l'odeur de l'eau potable [33]. Généralement, il se trouve dans les rejets à des concentrations allant jusqu'à 1,5 g/L .mais cela peut aller jusqu'à 4,5g/L dans les eaux très polluées comparativement à la norme algérienne qui est de 0,5 g/L [34].

Le phénol est très toxique pour les poissons, il est létale à des concentrations comprises entre 5 à 25 ppm, et confère le goût de l'eau à des concentrations beaucoup plus faible que 2µg/L [35].

L'exposition au phénol peut causer une mort instantanée, car elle arrête les systèmes de transmission de neurones. L'ingestion de 1 gr de phénol serait mortelle et de plus faibles quantités peuvent provoquer des symptômes tels que : la faiblesse musculaire, perte de coordination, paralysie, convulsions, coma et arrêt respiratoire. Toutefois, en raison de sa faible volatilité, le risque d'inhalation devrait être limité [36].

Chapitre II : Matériels et méthodes

II. Matériels et méthodes

II.1. Réactifs et produits chimiques

Le tableau suivant (Tableau II.1) rassemble la liste des produits chimiques utilisé dans la synthèse de la zéolithe Y.

Tableau II.1. Liste des réactifs et produits chimiques.

Réactifs	Formule	Pureté(%)	Fabriquant
Chlorure d'aluminium hexa Hydraté	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97	Biochem Chemopharma
Hydroxyde de Sodium	NaOH	99	Sigma–Aldrich
Silice hexa hydratée	$\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	--	Coopération Pharmaceutique Française
Carbonate de Sodium	Na_2CO_3	99,5	Sigma–Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	35-36	Biochem Chemopharma
Phénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	99	Sigma–Aldrich
Nitrate d'argent	AgNO_2	97	Sigma–Aldrich
Réactif de Folin-Ciocalteu	–	–	Sigma

II.2. Appareillages

II.2.1. Spectrophotomètre UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le spectrophotomètre UV-Vis a été utilisé pour la quantification du phénol (méthode Folin-Ciocalteu) dans les solutions aqueuses lors de l'étude de son adsorption sur la zéolithe synthétisée. La marque de cet appareil est Shimadzu (Figure II.1).



Figure II.1. Photo de l'UV-VIS spectrophotomètre utilisée au laboratoire.

II.2.2. Centrifugeuse

Est un appareil qui utilise la force centrifuge pour séparer divers composants d'un fluide. Ceci est réalisé en faisant tourner le fluide à grande vitesse dans un récipient, séparant ainsi les fluides de différentes densités ou les liquides des solides. La centrifugeuse utilisée est de marque OHAUS (Figure II.2).



Figure II.2. Photo de la centrifugeuse utilisée au laboratoire.

II.2.3. Autoclave

La cuve de l'autoclave fonctionne comme une cocotte-minute. La vapeur d'eau saturée va alors directement faire effet sur les matériels médicaux et détruire les germes par hydrolyse. L'autoclave utilisé pour la cristallisation de la zéolithe synthétisée est de marque Pb international (Figure II.3).



Figure II.3:Photo de l'autoclave utilisée au laboratoire.

II.2.4. Four à moufle (calcination)

Les fours de calcination sont des appareils extrêmement répandus en laboratoire. Ils sont indispensables pour toute application d'incinération ou de calcination. Le four utilisé pour la calcination de la zéolithe synthétisée est de marque Protherm FURNACES (Figure II.4).

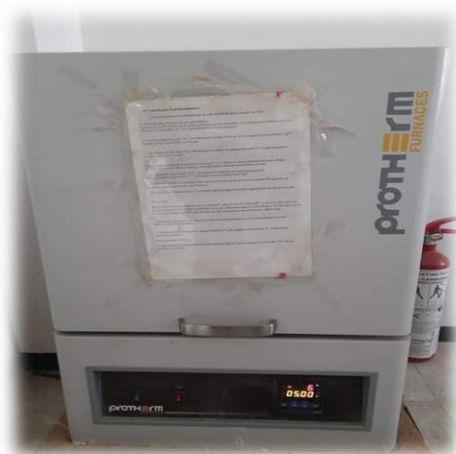


Figure II.4. Photo du four à moufle pour calcination utilisée au laboratoire.

II.2.5. Étuve de séchage

Une étuve de laboratoire est un appareil de chauffage fonctionnant le plus souvent à la pression atmosphérique (parfois sous vide ou sous gaz neutre) et permettant d'effectuer divers traitements thermiques à température régulée. Les laboratoires d'analyse ou de recherche en sont souvent pourvus. La marque de cet appareil utilisée pour le séchage de la zéolithe synthétisée est Memmert (Figure II.5).



Figure II.5. Photo de l'étuve de séchage utilisée au laboratoire.

II.2.6. Bain-marie

Le bain-marie est un appareil qui a été utilisé au laboratoire pour mesurer l'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisée à différentes températures réactionnelles. Le bain-marie utilisé est de marque Memmert (Figure II.6).



Figure II.6. Photo du bain-marie utilisé au laboratoire.

II.2.7. pH-mètre

Il est constitué de deux éléments : un boîtier électronique qui affiche la valeur du pH et une électrode qui mesure cette valeur. Le fonctionnement du pH-mètre est basé sur le rapport entre la concentration en ions H_3O^+ et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans l'électrode de verre. Ce pH mètre de marque inoLab a été utilisé pour contrôler l'acidité du milieu réactionnel du processus d'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisée (Figure II.7).



Figure II.7. Photo du pH-mètre utilisée au laboratoire.

II.2.8. Micropipettes

Les micropipettes permettent de prélever et de transférer des volumes très faibles de liquide avec une grande précision. Il existe de nombreux modèles de pipettes différents ainsi qu'une grande variété de pointes. Le choix des pointes dépend principalement du type d'expérience effectué ; pour nos expériences on a utilisé une micropipette (marque OHAUS) de capacité 100 μL (Figure II.8).



Figure II.8. Photo de la micropipette utilisée au laboratoire.

II.3. Protocol de synthèse de la zéolithe Na-Y

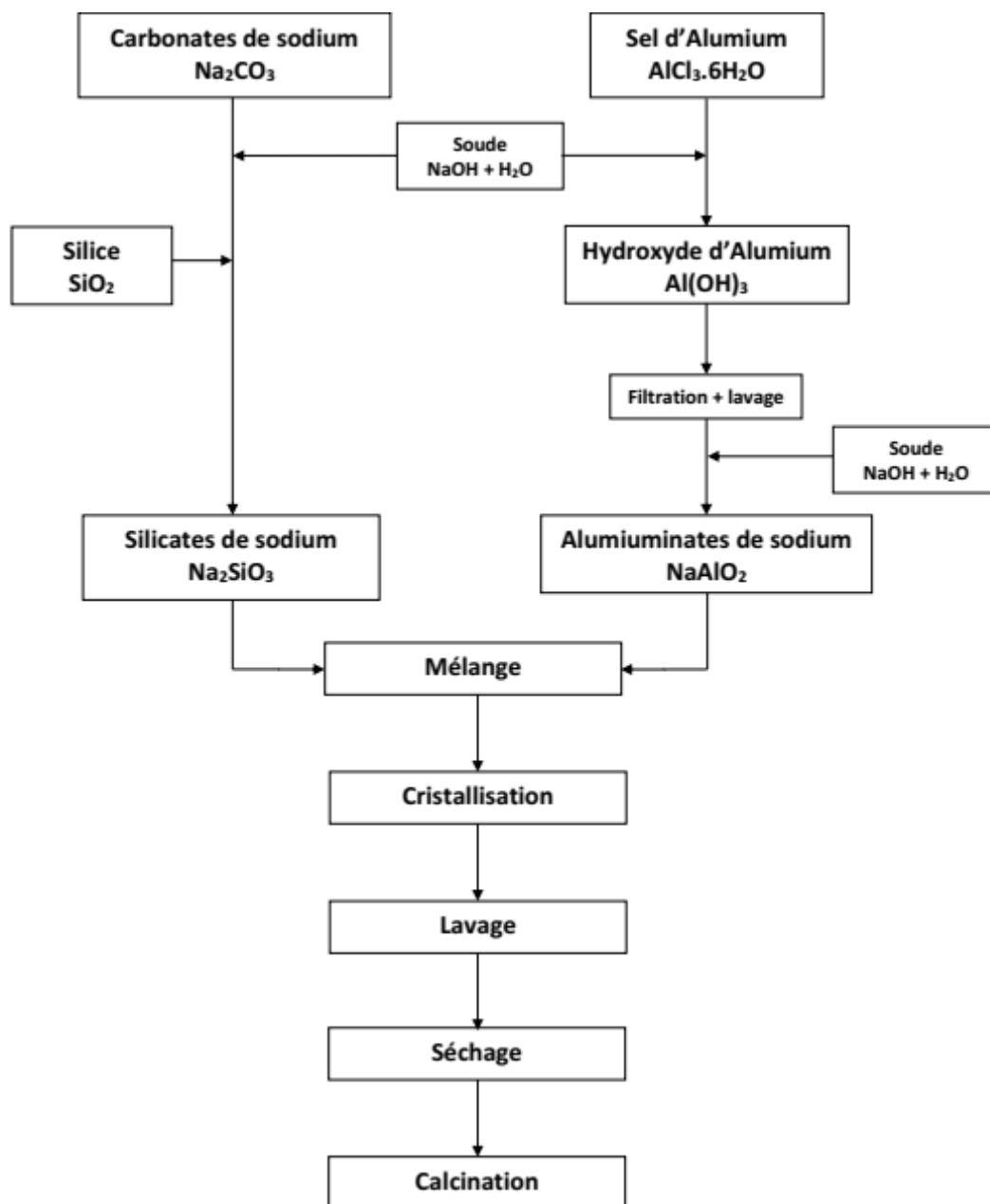


Figure II.9. Organigramme simplifié des étapes de synthèse hydrothermale de la zéolithe FAU-Y.

II.4. Préparation de silicate de sodium (Na₂SiO₃)

- Solution(1) de gel de germination (Seed Gel)

(1,41 gr silice (SiO₂) + 2,48 gr carbonate de sodium (Na₂CO₃) + 10 mL d'eau pour dissolution. On obtient les silicates de sodium (Na₂SiO₃).

- **Solution(2) de gel de la charge (Feed stock)**

[26,32 g de silice (SiO_2) + 46,5 g carbonate de sodium (Na_2CO_3)] avec ajout d'une quantité d'eau de 120 mL. On obtient silicate de sodium (Na_2SiO_3).

- **Préparation de l'aluminate de sodium (NaAlO_2)**

- **Solution(3) de gel de germination (Seed Gel)**

Chlorure d'aluminium hexa hydraté ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Hydroxyde de sodium (NaOH] + une petite quantité d'eau (en vrac) jusqu'à dissolution + filtration par la centrifugeuse pour le lavage et la purification des ions de chlorures nuisible.

On obtient l'hydroxyde de d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$; puis on ajoute 1,57 g hydroxyde de sodium NaOH à ce produit obtenu + 7 mL d'eau pour la dissolution.

- **Solution(4) de gel de la charge (Feed stock)**

[21,2 g Chlorure d'aluminium hexa hydraté ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) + 10,54 g Hydroxyde de sodium (NaOH)] avec une petite quantité d'eau (en vrac) jusqu'à dissolution + filtration et lavage.

L'hydroxyde de d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ obtenu est mélangé avec 17,51 g hydroxyde de sodium NaOH et 100 mL d'eau de dissolution.

Alors pour la synthèse de zéolithe de type : Na-FAU-Y

➤ **Pour le Seed Gel**

- Solution(5) : [Solution (1) + Solution(3)] agiter pendant 10 min et laisser murir pendant une journée.

➤ **Pour le Feed Stock**

- Solution(6) : [Solution (2) + solution (4)].

➤ **Pour le Gel totale**

- [Solution (6) + Solution (5)] : ajouter doucement goutte à goutte avec grand agitation jusqu'à 20 min. Enfin, mettre dans un autoclave à $T = 99^{\circ}\text{C}$ pendant une durée de 7 heures.

Ensuite, on procède au lavage jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 9, puis on sèche et on calcine les cristaux à 550°C pendant 3 heures.

Le produit récupéré est obtenu sous forme de poudre blanche. Ce travail a permis d'obtenir une quantité de zéolithe synthétique estimée à $m = 4.68$ g, cette quantité n'est pas suffisante pour notre application, nous devons donc répéter le processus que nous avons effectué jusqu'à obtenir la quantité souhaitée.

II.5. Dosage des phénols en solution aqueuse (Méthode de Folin-Ciocalteu)

II.5.1. Généralités sur la méthode Folin-Ciocalteu

La méthode de Folin-Ciocalteu permet de doser le phénol. Le réactif de Folin-Ciocalteu est un acide de couleur jaune, constitué de poly-hétérocycles acides contenant l'acide phosphotungstique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et l'acide phosphomolybdique $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Les polyhétérocycles sont réduits lors de l'oxydation des phénols pour former un complexe molybdène (Mo_8O_{23})-tungstène (W_8O_{23}). Ce complexe est stable aux pH 7, 12 et 13. La coloration bleue obtenue absorbe fortement à une longueur à 765 nm. À pH 2, le complexe est vert et possède une absorbance maximale à 785 nm.

II.5.2. Protocole expérimental de la méthode Folin-Ciocalteu

Elle nécessite de mélanger 1 mL de chaque échantillon (solution contenant le phénol à doser) avec 500 μL du réactif de Folin-Ciocalteu (dilué 10 fois avec de l'eau distillé). Puis, après 2 minutes, on ajoute à ce mélange, 2 mL de carbonate de sodium 2%. Après homogénéisation, la solution est placée à l'obscurité pendant 30 min à température ambiante. Enfin, l'absorbance de l'échantillon est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à $\lambda = 765$ nm. La concentration en phénol de l'échantillon est déterminée en utilisant une courbe d'étalonnage préalablement préparée.

II.5.3. Préparation de la solution d'étalonnage de la méthode Folin-Ciocalteu

Pour déterminer la courbe d'étalonnage de l'appareil (Spectrophotomètre spécification), préparer une solution mère avec une concentration de $C_0 = 0,1$ g/L de phénol

et effectuer des dilutions de la solution mère préalablement préparée pour déterminer la concentration de la solution finale. Les solutions sont préparées à différentes concentrations [5, 10, 20, 30, 40, 50 et 100 ppm].

II.6. Procédure générale d'adsorption

L'efficacité de la zéolithe FAU-Y synthétisé a été étudiée pour l'élimination du phénol par une procédure standard en batch. Des expériences par lots ont été réalisées en prenant une dose d'adsorbant (0,1 à 0,6 gr) et une concentration de phénol (5 à 50 ppm) dans une solution de 25 mL de volume et le pH a été investigué pour différentes valeurs (pH = 5, 7 et 10).

La solution contenant l'adsorbant a été étudiée sans agitation de 5 à 240 min pour l'absorption du phénol. Les expériences ont été réalisées à différentes températures (ambiante, 30, 40, 50 et 60°C). L'efficacité d'élimination du phénol par la zéolithe peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Efficacité d'élimination (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Où : C_0 et C_e sont respectivement la concentration initiale et la concentration à l'équilibre (ppm) du phénol.

L'équation utilisée pour déterminer la quantité de phénol adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (capacité d'adsorption du phénol) est donnée ci-dessous :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \dots\dots\dots (\text{II.2})$$

Où : q_e est l'absorption de phénol à l'équilibre ou la capacité d'adsorption (mg de phénol par g de adsorbant) et V est le volume de solution de phénol et m est la quantité de l'adsorbant (zéolithe).

II.7. Effet du temps de contact

Afin d'atteindre l'absorption maximale de phénol sur la zéolithe synthétisée FAU-Y, des expériences ont été réalisées à des intervalles de temps variables de 0 à 240 min.

II.8. Effet du pH sur l'élimination du phénol

Le pH de la solution joue un rôle essentiel dans l'élimination du phénol d'un système aqueux (solution d'eau), car il peut affecter la charge de la surface adsorbante. L'élimination du phénol par la zéolithe FAU-Y synthétisée a été évaluée pour différentes valeurs de pH 5, 7 et 10 (acide, neutre et basique), tandis que la concentration initiale d'ions phénol, le temps de contact et la quantité d'adsorbant ont été maintenus constants à 50 ppm, 60 min, 0,1 gr, respectivement.

II.9. Effet du dosage de l'adsorbant

Pour étudier l'effet de la masse adsorbante de zéolithe Na-Y sur l'adsorption du phénol, différents poids entre 0,1 et 0,6 g de zéolithe ont été utilisés. Le volume de la solution aqueuse du phénol est prise comme constante 25 mL avec une concentration initiale de 50 mg/L. Le temps d'adsorption est pris égal à 1 heure (sans agitation). À la fin de la réaction, les particules de zéolithes ont été séparées par centrifugation, et la teneur résiduelle du phénol en solution a été déterminée par dosage spectrophotométrique en utilisant la méthode du Folin-Ciocalteu.

II.10. Effet de la température sur le processus d'adsorption

Pour déterminer l'effet de la température sur l'équilibre d'adsorption, la concentration initiale de la solution aqueuse du phénol à 50 ppm, alors que la température a été variée comme suit : 30, 40, 50 et 60°C. L'adsorption a été réalisée sans agitation pendant une durée de 60 min. À la fin de l'opération, la séparation de la phase solide (zéolithe) de la phase liquide (solution ionique) est réalisée par centrifugation. Enfin, la concentration résiduelle du phénol pour chaque température réactionnelle a été déterminée par dosage spectrophotométrique en utilisant la méthode Folin-Ciocalteu.

II.11. Modélisation du processus d'adsorption

II.11.1. Isothermes d'adsorption

Dans le but d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisée, plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption ont été examinés. Les modèles de Langmuir et Freundlich, sont les deux modèles les plus couramment appliqués dans la

littérature. Les isothermes d'adsorption indiquent la distribution de l'adsorbat entre la solution et l'adsorbant à l'état d'équilibre du processus d'adsorption (ou échange ionique).

II.11.1.1. Isotherme de Langmuir

Selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir, il n'y a pas d'interaction significative entre les espèces adsorbées et l'adsorption se produit sur un adsorbant structurellement homogène. L'équation de l'isotherme de Langmuir peut s'écrire comme suit :

$$q_e = q_{max} \cdot \left(\frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \right) \dots \dots \dots (\text{II.3})$$

Ou sous forme linéaire :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \dots \dots \dots (\text{II.4})$$

Où :

C_e est la concentration à l'équilibre du soluté restant dans la solution (mg/L),

q_e est la quantité d'ions Calcium adsorbés par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

q_{max} est la quantité d'adsorbat par unité de masse de adsorbant à couverture monocouche complète (mg/g),

b est la constante de Langmuir relative à la force d'adsorption (L/mg).

Par tracé linéaire de C_e/q_e en fonction de C_e , les valeurs de q_{max} et « b » peuvent être déterminées.

Une caractéristique essentielle du modèle Langmuir est qu'il peut être exprimé sous forme d'une constante adimensionnelle R_L qui peut être déterminé comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \dots \dots \dots (\text{II.5})$$

Où :

b : est la constante de Langmuir.

C_0 .est la concentration initiale .

Les valeurs de R_L permettent de déterminer la nature du phénomène d'adsorption.

$R_L > 1$:	Adsorption non favorisée
$R_L = 1$:	Adsorption linéaire
$0 < R_L < 1$:	Adsorption favorisée
$R_L > 1$:	Adsorption irréversible

II.11.1.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich peut être utilisé pour décrire l'adsorption non idéale d'un système hétérogène et l'adsorption réversible [37]. L'isotherme de Freundlich s'exprime ainsi :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (\text{II.6})$$

Ou sous forme linéaire :

$$\text{Log}(q_e) = \frac{1}{n} \cdot \text{Log}(C_e) + \text{Log}(K_F) \dots \dots \dots (\text{II.7})$$

Où : K_F et « n » sont les constantes de Freundlich liées respectivement à la capacité et à l'intensité d'adsorption.

Les valeurs de K_F et $1/n$ peuvent être déterminées à partir de l'interception et de la pente de régression linéaire du tracé de $\text{Log}(q_e)$ en fonction $\text{Log}(C_e)$.

II.11.2. Cinétique d'adsorption

Différentes équations cinétiques ont été reportées comme le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre et Morris-Weber.

II.11.2.1. Modèle cinétique du premier pseudo ordre

Le modèle cinétique du premier pseudo ordre est donné par la relation suivante :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \dots \dots \dots (\text{II.8})$$

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}(q_e) - k_1 \cdot t \dots \dots \dots (\text{II.9})$$

Où : q_e est la quantité d'absorption de phénol à l'équilibre (ppm)

q_t est la quantité d'absorption de phénol au temps t (ppm)

k_1 est la constante de vitesse (min^{-1}) pour le tracé de $\text{log Ln}(q_e - q_t)$ en fonction du temps t.

En traçant le $\text{log Ln}(q_e - q_t)$ en fonction du temps t, une ligne droite va être obtenue. Les valeurs de la pente et de l'interception permettent de calculer $\text{Ln}(q_e)$ et k_1 , respectivement.

II.11.2.2. Modèle cinétique du second pseudo ordre de Lagergren

Ce modèle est basé sur une sorption chimique se produisant par partage ou échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat [37]. En appliquant ce modèle, le comportement

sur toute la plage de sorption peut être prédit. Le processus de pseudo-second ordre peut s'écrire comme suit :

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \dots \dots \dots (\text{II.10})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots \dots \dots (\text{II.11})$$

Où : q_e est la quantité absorbée à l'équilibre (mg/g),

q_t est la quantité de fer adsorbé au temps t (mg/g),

k_2 est la constante de vitesse d'adsorption de second ordre (g/mg.min).

Selon le modèle cinétique de pseudo-second ordre de Lagergren, les valeurs k_2 et q_e peuvent être déterminées en traçant (t/q_t) en fonction de « t ».

II.11.2.3. Modèle cinétique de Moris Weber

L'équation de Moris Weber décrit la diffusion intramoléculaire, et est donnée comme suit :

$$q_t = k_{ip} \cdot \sqrt{t} + C \dots \dots \dots (\text{II.12})$$

Le tracé entre les concentrations de l'adsorbat q_t (mol/g) au temps contre \sqrt{t} permet de vérifier le meilleur ajustement de l'équation de Moris Weber.

Où :

q_t : est l'absorption de phénol au temps t

k_{ip} : est la constante de vitesse de diffusion intramoléculaire

C : est une constante utilisée pour estimer l'épaisseur de la couche limite.

L'épaisseur de la couche limite peut être prédite à partir de la valeur d'interception. Plus la valeur d'interception est élevée, plus l'épaisseur de la couche limite est grande.

II.11.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

Les données d'équilibres permettent de calculer les paramètres thermodynamiques à savoir l'enthalpie ΔH° , l'entropie ΔS° et l'énergie libre ΔG° . Ces paramètres sont reliés par l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \dots \dots \dots (\text{II.13})$$

La valeur de l'énergie de Gibbs dépend de la température.

Sachant que $\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$; on obtient donc :

$$\ln K_d = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots \dots \dots \text{(II.14)}$$

La constante d'équilibre K_d est définie comme suit :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} = \frac{C_i}{C_e} - 1 \dots \dots \dots \text{(II.15)}$$

Avec :

C_i : Concentration initiale (ppm).

C_e : Concentration à l'équilibre (ppm).

En utilisant les valeurs expérimentales, l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° peuvent être déterminées graphiquement à partir de la pente, et de l'ordonnée d'intersection de la droite expérimentale de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Chapitre III : Résultats et discussion

III. Résultats et discussion

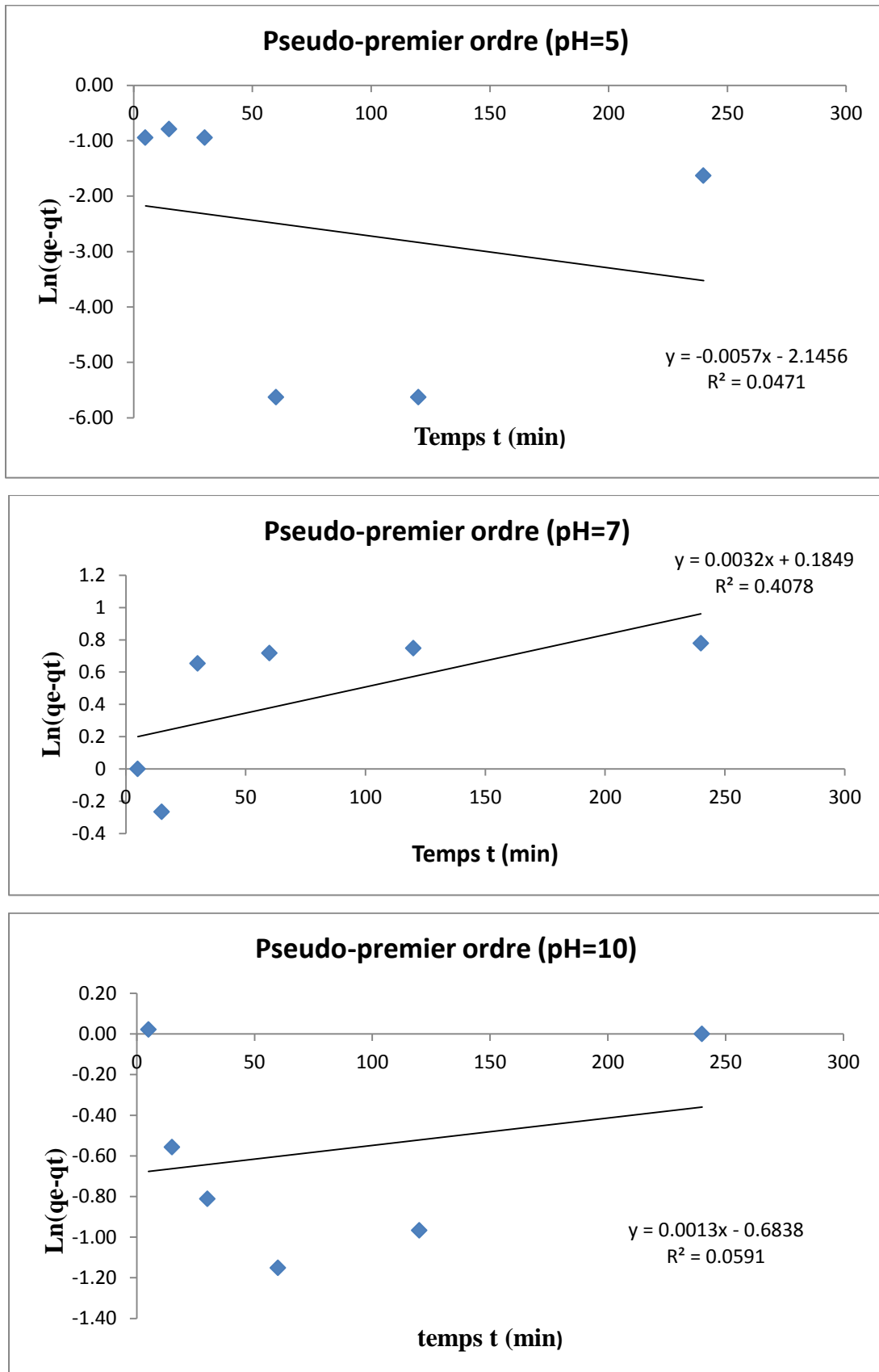
III.1. Cinétique d'adsorption (Effet de temps de contact)

III.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Afin de tester modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisé de type Y, on a tracé la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps (t) pour différents pH du milieu réactionnel (acide, neutre et basique) (Figure III.1), et ceci en se basant sur les données expérimentales récapitulées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Résultats de l'expérience d'adsorption pour le modèle cinétique du premier pseudo ordre.

pH = 5						
t (min)	5	15	30	60	120	240
C_e (ppm)	47,51	47,77	47,51	45,97	45,97	46,74
q_t (mg/g)	0,62	0,56	0,62	1,01	1,01	0,81
Ln (q_e-q_t)	-0,95	-0,79	-0,95	-5,63	-5,6	-1,63
pH = 7						
t (min)	5	15	30	60	120	240
C_e (ppm)	39,31	42,38	47,00	47,51	47,77	48,03
q_t (mg/g)	2,67	1,90	0,75	0,62	0,56	0,49
Ln (q_e-q_t)	/	-0,27	0,65	0,72	0,75	0,78
pH = 10						
t (min)	5	15	30	60	120	240
C_e (ppm)	49,56	47,77	47,26	46,74	47,00	45,46
q_t (mg/g)	0,11	0,56	0,69	0,81	0,75	1,13
Ln (q_e-q_t)	0,02	-0,56	-0,81	-1,15	-0,97	/



Figures III.1. Modélisation de la variation linéaire de $\text{Ln}(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour le modèle cinétique du premier pseudo ordre, à différents pH.

Les résultats de détermination des paramètres de modèle cinétique du premier pseudo ordre sont récapitulés dans le Tableau III.1.1.

Tableau III.1.1. Paramètres du modèle cinétique du pseudo premier ordre, déterminés pour différents pH du milieu réactionnel.

	Ph		
	5 (acide)	7 (neutre)	10 (basique)
q_e (mg/g)	0,851	0,499	1,24
k	1,750	-0,852	0,022

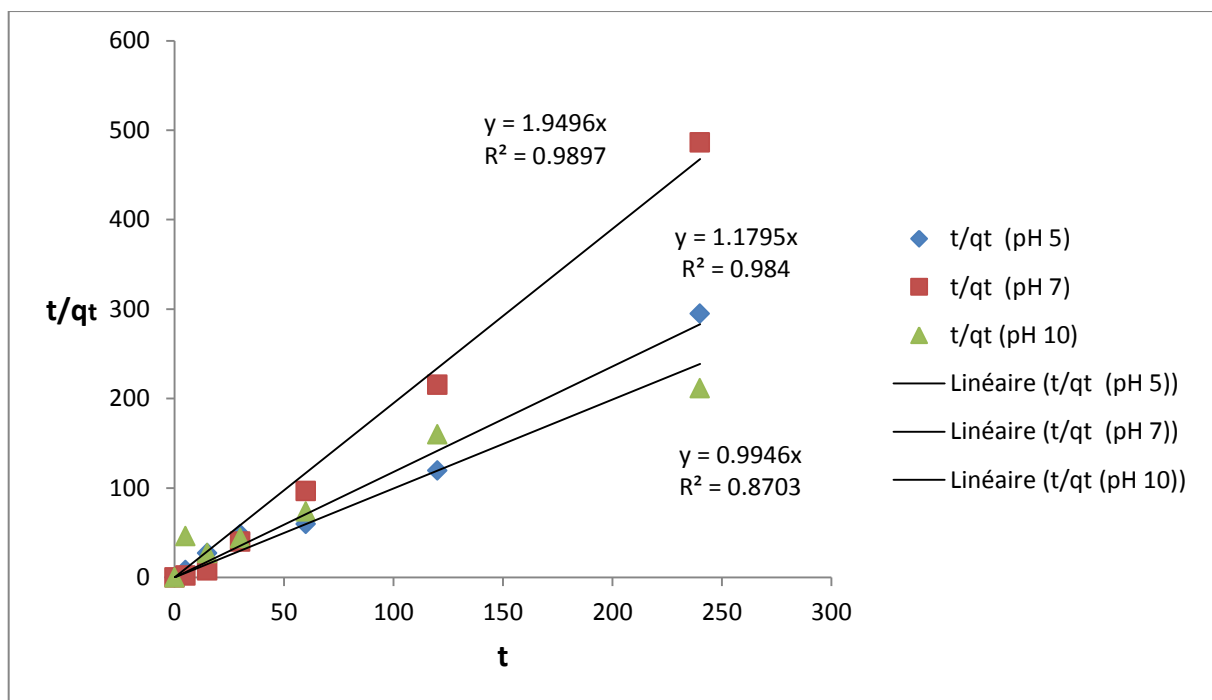
En se référant à la figure III.1. Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps (t) pour différents pH du milieu réactionnel n'est pas linéaire et les coefficients de corrélation du modèle linéaire sont très faibles. En conclusion, le modèle du pseudo-premier ordre n'est pas approprié.

III.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre de Lagergren

De la même manière que précédemment, nous avons procédé au test d'un autre modèle cinétique, le modèle cinétique du pseudo-second ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénol sur cette zéolithe synthétique. Dans ce cas, le but est de déterminer la relation linéaire entre l'évolution de (t/q_t) dans le temps (t) et l'évolution à différentes valeurs de pH (5, 7 et 10). Le tableau III.2 résume les données expérimentales nécessaires pour tester le modèle

Tableau III.2. Résultats de l'expérience d'adsorption pour le modèle cinétique du second pseudo ordre.

pH=5						
t (min)	5	15	30	60	120	240
C _e (ppm)	47,51	47,77	47,51	45,97	45,97	46,74
q _t (mg/g)	0,62	0,56	0,62	1,01	1,01	0,81
t/q _t	8,04	26,90	48,25	59,62	119,24	294,80
pH=7						
t (min)	5	15	30	60	120	240
C _e (ppm)	39,31	42,38	47,00	47,51	47,77	48,03
q _t (mg/g)	2,67	1,90	0,75	0,62	0,56	0,49
t/q _t	1,87	7,88	40,00	96,49	215,17	486,23
pH=10						
t (min)	5	15	30	60	120	240
C _e (ppm)	49,56	47,77	47,26	46,74	47,00	45,46
q _t (mg/g)	0,11	0,56	0,69	0,81	0,75	1,13
t/q _t	45,88	26,90	43,74	73,70	160,00	211,53



Figures III.2. Effet du temps de contact pour l'adsorption du phénol sur la zéolithe Na-Y.

Les résultats de détermination des paramètres de modèle cinétique du second pseudo second ordre de Lagergren sont récapitulés dans le Tableau III. 2.1.

Tableau III. 2.1. Paramètres du modèle cinétique du second pseudo second ordre de Lagergren, déterminés pour différents pH du milieu réactionnel

	Ph		
	5 (acide)	7 (neutre)	10 (basique)
q_e (mg/g)	0,851	0,499	1,24
K	1,750	-0,852	0,022

On remarque que la quantité maximale adsorbée est obtenu pour un milieu fortement basique (à pH=10), alors que pour le milieu neutre (pH=7) présente la plus petite quantité de phénol adsorbée. En contrepartie, le milieu fortement acide (pH=5) offre une valeur d'adsorption intermédiaire entre le milieu basique et le milieu neutre. Ceci peut être expliqué par le fait que la cinétique d'adsorption dépend du pH du milieu réactionnel, c.-à-d., le temps d'obtention de q_{\max} n'est pas unique pour les différents pH étudiés.

En se référant aux valeurs importantes des coefficients de corrélation R^2 des équations linaires pour les différents pH (Figure III.2), on remarque que le modèle de Lagergren est très approprié pour décrire ce phénomène d'adsorption. Donc, l'adsorption est de type chimique.

III.1.3. Modèle cinétique de Moris-Weber

Pour tester le modèle cinétique d'adsorption du phénol de Moris-Weber sur la zéolite synthétique de type Y, la variation d'adsorption (q_t) a été tracée en fonction de la racine du temps \sqrt{t} (Fig. III.3), et ceci sur la base de données expérimentales résumées dans le tableau III. 3.

Tableau III.3. Données et paramètres expérimentales de la cinétique d'adsorption, utilisées pour l'évaluation du modèle d'adsorption Moris-Weber, pour différents valeurs pH du milieu réactionnel.

t (min)	\sqrt{t}	Quantité adsorbé (q_t)		
		pH 5	pH 7	pH 10
5	2,24	0,62	2,67	0,11
15	3,87	0,56	1,90	0,56
30	5,48	0,62	0,75	0,69
60	7,75	1,01	0,62	0,81
120	10,95	1,01	0,56	0,75
240	15,49	0,81	0,49	1,13

Tableau III.3.1. Paramètres du modèle d'adsorption Moris-Weber pour différents pH du milieu réactionnel

	pH		
	5 (acide)	7 (neutre)	10 (basique)
K	15,175	-4,2311	12,883
C	-4,0755	12,566	-1,0687

D'après les résultats obtenus, on remarque que le modèle de Moris-Weber ne peut être aussi utilisé pour le cas où le milieu est acide (pH = 5). Pour un pH = 7, le modèle peut s'appliquer pour un temps maximal de 60 min, car après ce temps une phase inverse de désorption prend lieu. Enfin, pour un pH = 10, on observe une bonne corrélation pour le modèle linéaire ($R^2 = 78.43\%$), car ici, la phase de désorption n'existe pas. Donc, le milieu basique est favorable pour cette adsorption, et peut être modélisé par l'équation de Moris-Weber.

D'après les paramètres du modèle Moris-Weber (tableau III.3.3), en particulier le paramètre C (caractérisant l'épaisseur de la couche limite : résistance au transfert d'adsorption), Il est à noter que le modèle Moris-Weber qui caractérise la diffusion intramoléculaire peut également être utilisé à pH = 10 pour décrire le processus d'adsorption (un modèle plus simple).

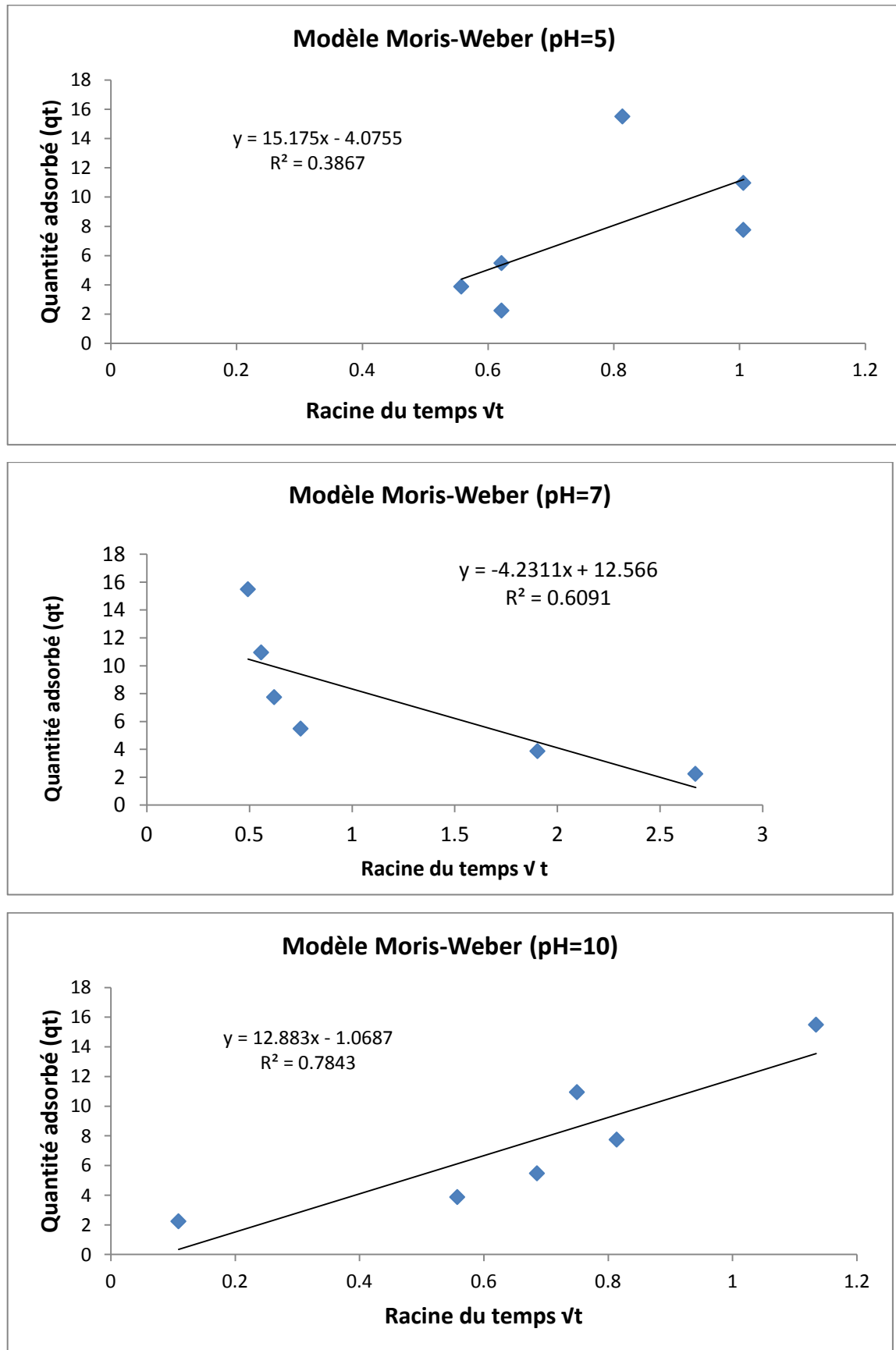


Figure III.3. Modèle d'adsorption de Moris-Weber à déférente pH.

III.2. Effet de la température

L'influence de la température sur la réaction d'adsorption a été investiguée, et les résultats sont présentés sur la figure III.4 et aussi dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Effet de la température sur la concentration résiduelle à l'équilibre d'adsorption.

T°(C)	30	40	50	60
C _e (ppm)	48,79	38,03	31,62	25,97
q _e (mg/g)	0,30	2,99	4,60	6,01

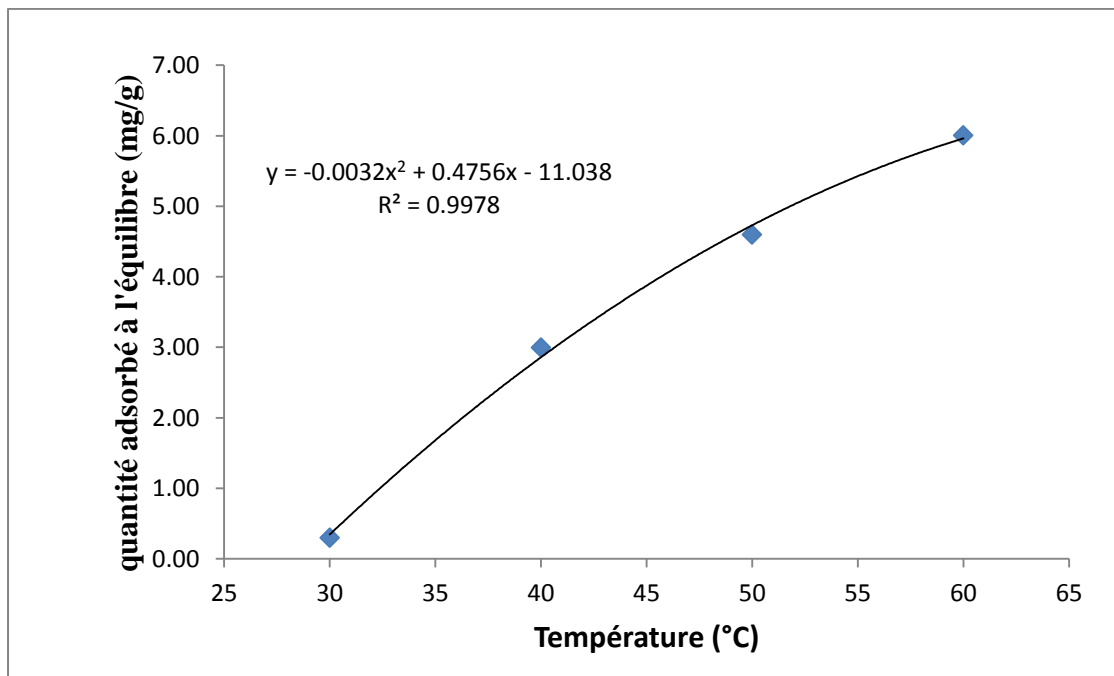


Figure III.4. Effet de la température réactionnelle sur la quantité adsorbée sur la zéolithe Na-Y.

Selon cette figure, et pour les températures allant de 30 jusqu'à 60°C, on observe une augmentation progressive de la capacité d'adsorption (c.-à-d. diminution de concentration résiduelle). Cette diminution de concentration résiduelle a été modélisée par une équation polynomiale du second ordre avec un coefficient de corrélation assez satisfaisant ($R^2 = 99,7\%$). En conclusion, l'adsorption est favorisée à une température de 60°C selon ces résultats.

III.3. Effet de la dose d'adsorbant

L'influence de la masse d'adsorbant sur phénol a été étudiée en augmentant la quantité de dose d'adsorbant (zéolithe) de 0,1 g à 0,6 g et les résultats sont présentés sur la figure III.5 et aussi dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Effet de la dose d'adsorbant (zéolithe) sur la concentration résiduelle du phénol à l'équilibre.

m zéol. (g)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
C_e (ppm)	50	40	35,67	31,56	32,85	28,74	30,28
q_t (mg/g)	0	2,494	3,583	4,609	4,288	5,314	4,929

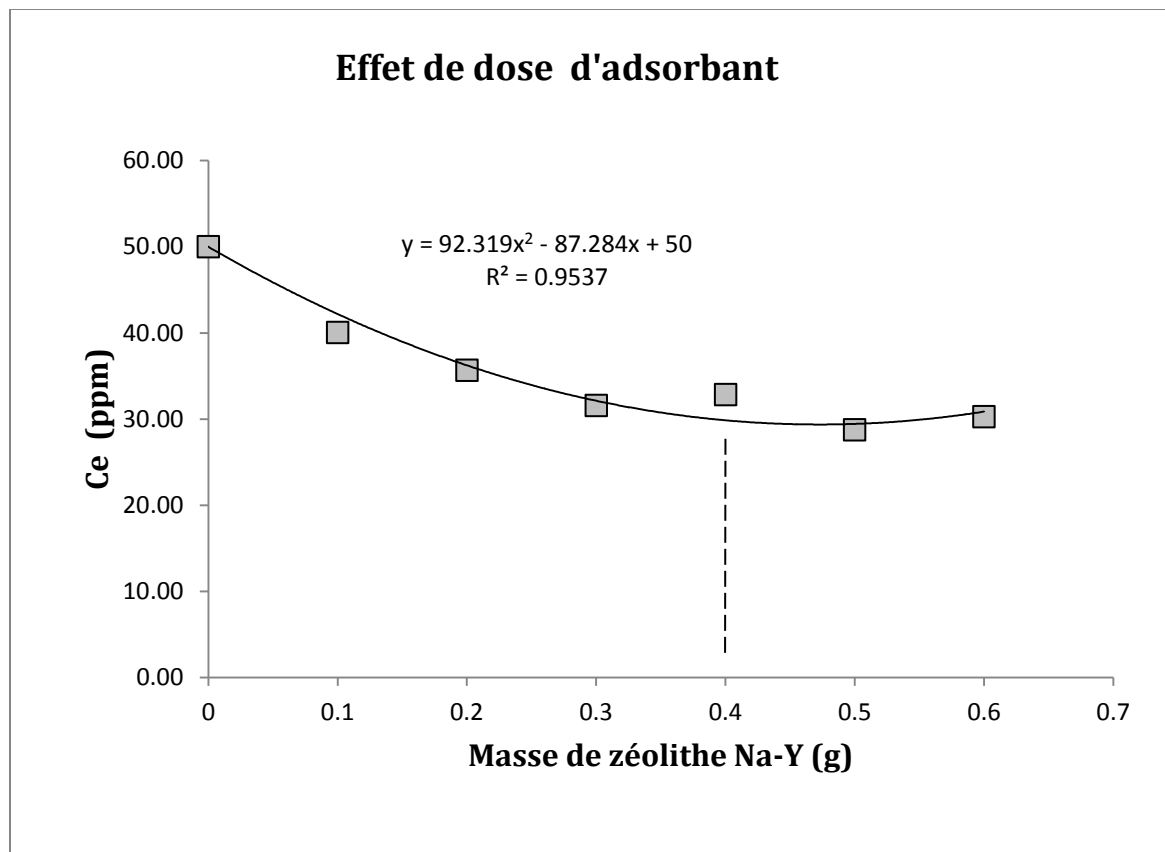


Figure III.5. Évolution de la concentration résiduelle du phénol à l'équilibre en fonction de la quantité d'adsorbant (masse de zéolithe).

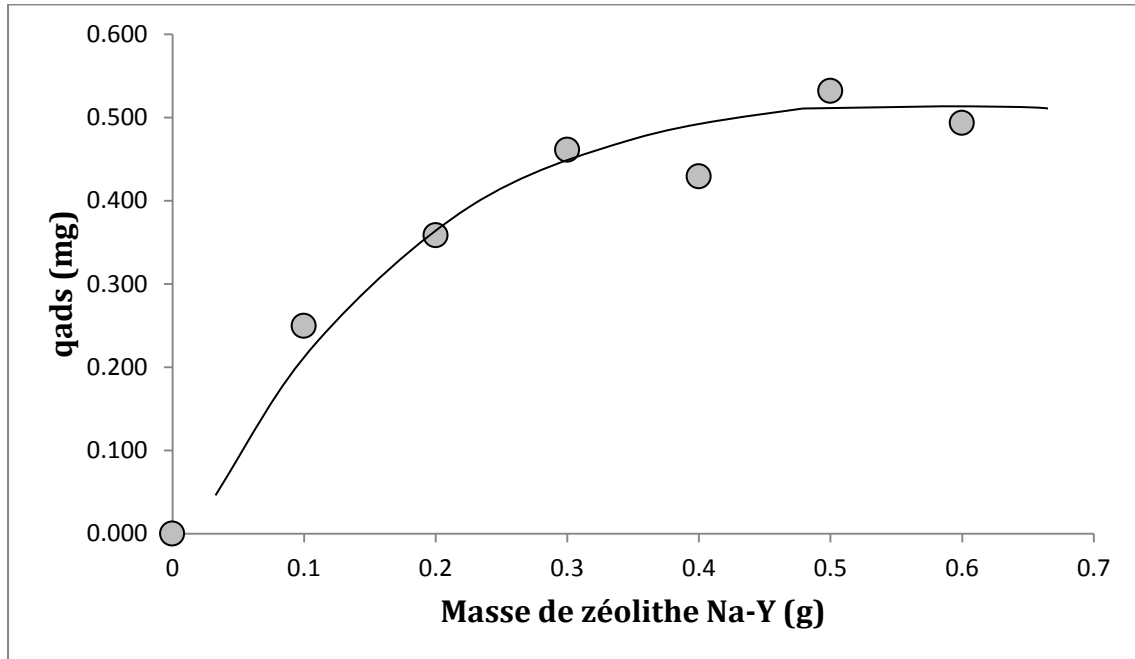


Figure III.5.1. Évolution de la dose d'adsorbant (masse de zéolithe) en fonction de la quantité du phénol adsorbée à l'équilibre.

L'évolution de la concentration résiduelle en fonction de la dose de zéolithe est présentée sur la courbe suivante. La courbe ressemble à une diminution exponentielle, avec diminution rapide de la concentration résiduelle, puis stabilisation de cette concentration au-delà d'une masse de 0,3 g d'adsorbant.

III.4. Modélisations du processus d'adsorption

III.4.1. Modélisation d'isothermes d'adsorption

III.4.2. Isotherme de Langmuir

Afin de tester le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisée de type Y, on a tracé la variation de C_0/q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (Figure III.6) et ceci en se basant sur les données expérimentales récapitulées dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Résultats des données expérimentales pour la vérification du modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.

C_0 (ppm)	5	10	30	50	70
C_e (ppm)	4,44	8,03	22,64	34,69	55,72
q_e (mg/g)	0,14	0,49	1,84	3,83	3,57
C_e/q_e	31,45	16,26	12,31	9,07	15,61

Par tracé linéaire de C_e/q_e en fonction de C_e , les valeurs de q_{\max} et « b » peuvent être déterminées sur la figure III.6. Ainsi, les valeurs de q_{\max} et « b » déterminées à partir de ce graphique sont égales à $q_{\max} = \text{mg/g}$ et $b =$. La courbe obtenue de C_e/q_e en fonction de C_e est de forme linéaire avec de un coefficient de corrélation ($R^2 = 85,04\%$) satisfaisant. L'excellent accord avec le modèle isotherme de Langmuir des données expérimentales indique que l'adsorption de phénol sur les surfaces externes de Na-Y est probable.

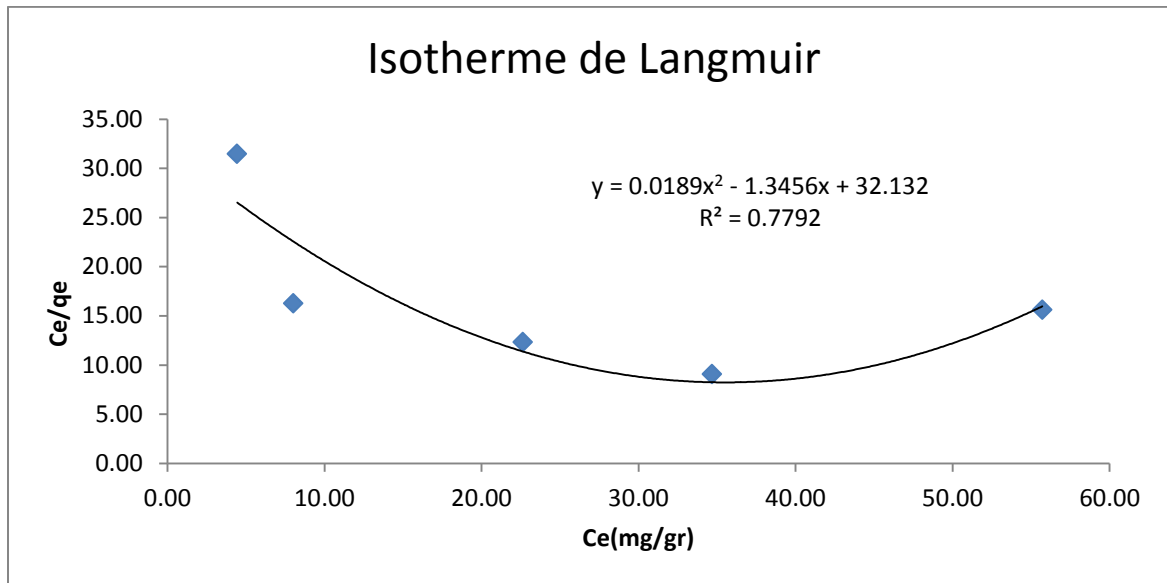


Figure III.6 : Test du modèle isotherme de Langmuir de l'adsorption phénol sur la zéolite Na-Y.

D'après la figure III.6, le tracé de (C_e / q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) du modèle linéarisé de Langmuir a permis d'obtenir une équation d'une parabole. Cette évolution ne peut pas être décrite par une relation linéaire. Donc, le modèle de Langmuir ne peut pas être admis pour expliquer ce phénomène d'adsorption. Par la suite, on doit rechercher d'autres modèles qui peuvent expliquer cette adsorption, par exemple le modèle de Freundlich.

III.4.3. Isotherme de Freundlich :

Dans cette partie, on a testé un autre modèle d'adsorption qui est le modèle d'isotherme de Freundlich. Pour cela on a tracé la variation de $\ln(q_e)$ en fonction $\log(C_e)$. Les résultats des expériences sont regroupés dans le tableau III.7, et la figure III.7.

Tableau III.7 : Résultats des données expérimentales pour la vérification du modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich.

C_0	5	10	30	50	70
C_e	4,44	8,03	22,64	34,69	55,72
Q_e	0,14	0,49	1,84	3,83	3,57
$\text{Log}(C_e)$	1,49	2,08	3,12	3,55	4,02
$\text{Log}(q_e)$	-1,69	-0,71	0,61	1,34	1,27

Le tracé de $\text{Ln}(q_e)$ en fonction $\text{Ln}(C_e)$ pour le modèle Freundlich est présenté dans le graphe de la figure.

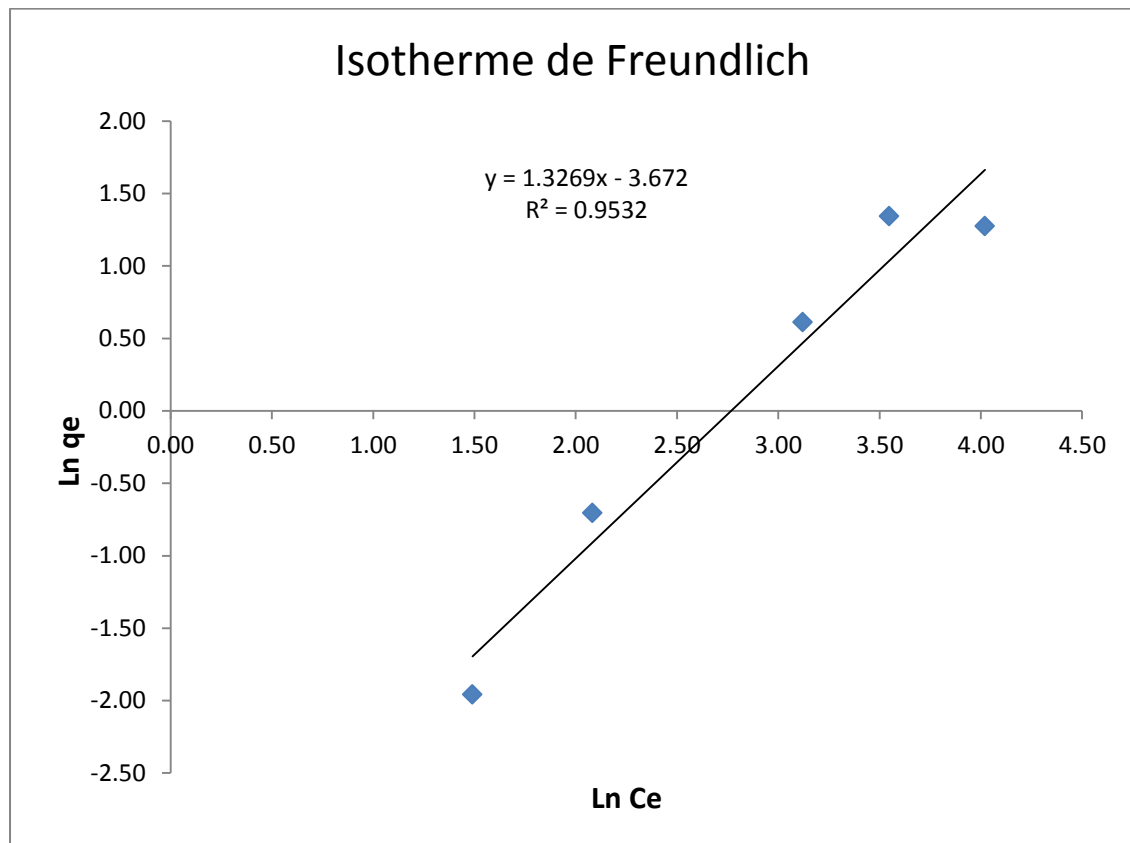


Figure.III.7. Modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich pour l'adsorption du phénol pour la zéolithe Na-Y.

Les valeurs de $K_F = 0,02$ et $1/n = 0,29$ ($n = 3,45$) ont été déterminées à partir de l'interception et de la pente des régressions linéaires comme le montre la figure III.7. La valeur $1/n$ calculée pour Na-Y est dans la plage de $0 < (1/n) < 1$, indiquant que cette isotherme est favorable. Selon les résultats obtenus à partir des deux modèles appliqués, la

valeur $R^2 = 95,3\%$ pour l'isotherme de Freundlich s'est avérée meilleure en comparaison avec celle obtenue avec le modèle de Langmuir $R^2 = 77,9\%$. Dans ce cas, le modèle de Freundlich a donné un meilleur ajustement que le modèle de Langmuir et, par conséquent, l'adsorption du phénol peut être approximé par un modèle d'adsorption monocouches qui a lieu sur des sites homogènes spécifiques au sein de la zéolite Na-Y.

III.4.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

En utilisant les valeurs déterminées expérimentalement (Tableau III.8), l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° sont déterminées graphiquement (Figure III.8) à partir de la pente, et de l'ordonnée d'intersection de la droite expérimentale de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Tableau III.8. Données expérimentales pour la détermination des paramètres thermodynamiques (enthalpie, entropie et énergie libre) d'adsorption du phénol sur la zéolithe type FAU-Y

T (°C)	30	40	50	60
Ce (ppm)	48,79	38,03	31,62	25,97
K_d	0,02	0,31	0,58	0,92
$1/T$ (K ⁻¹)	0,0033	0,00319	0,00309	0,00300
$\ln K_d$	-3,91202	-1,15549	-0,54213	-0,07799

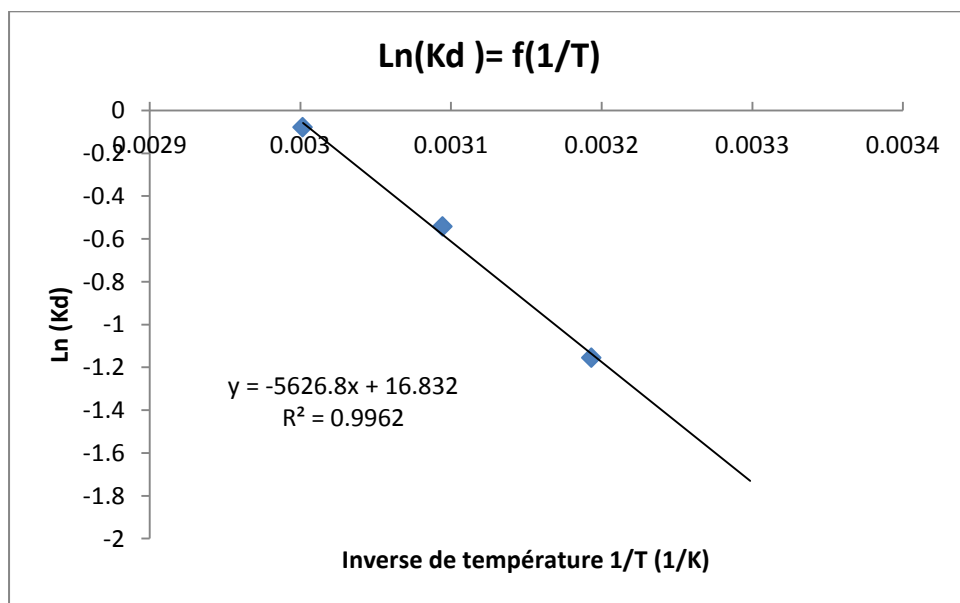


Figure III.8 : Estimation des paramètres thermodynamiques (enthalpie ΔH° et entropie ΔS°) d'adsorption du phénol sur la zéolithe type FAU-Y en utilisant la technique de droite expérimentale reliant $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$.

Les résultats de détermination des paramètres thermodynamiques sont récapitulés dans le Tableau III.8.

Tableau III.8.1. Paramètres thermodynamiques (enthalpie ΔH° , entropie ΔS° et énergie libre ΔG°) d'adsorption du phénol sur la zéolithe type FAU-Y.

Enthalpie ΔH° (kJ/mol)	Entropie ΔS° (kJ/mol.K)	Énergie libre ΔG° (kJ/mol)			
		30°C	40°C	50°C	60°C
46,77	0,14	4,36	2,96	1,56	0,16

La valeur estimée de l'enthalpie ΔH° est positive (Tableau III.8), ce qui signifie que le processus d'adsorption est endothermique. Ceci est en accord avec les expériences menées où l'adsorption du phénol est favorisée à température élevée. En plus, cette valeur sensiblement élevée (> 10 kJ/mol) indique que le processus d'adsorption est de type chimique ou chimie-sorption (échange ionique).

Enfin, l'énergie libre prend plusieurs valeurs de signes différents ; les valeurs négatives indiquent que le processus d'adsorption est de nature spontané, et est favorisé pour les valeurs élevées de températures supérieures à 40°C (spécialement favorisée à 60°C).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les expériences menées sur l'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisée FAU-Y montre que ce support est très bien adapté pour récupérer le phénol à partir des solutions aqueuses. La cinétique d'adsorption du phénol est rapide, avec un temps de contact ne dépassant pas 60 min, et l'adsorption augmente avec l'augmentation de la température. Le pH du milieu influe considérablement sur la cinétique d'adsorption et sur le phénomène inverse de désorption. Par la suite, l'adsorption est plus favorisée à forte basicité (pH = 10).

Plusieurs modèles cinétiques ont été évalués à savoir : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Moris-Weber. Les résultats montrent clairement que l'isotherme d'adsorption est gouvernée par le modèle de Freundlich. Les valeurs thermodynamiques déterminées (plus spécialement l'endothermicité de l'enthalpie) valident l'effet de température sur le processus d'adsorption. L'adsorption est préférée à des températures relativement élevées (jusqu'à 60°C).

Enfin, d'autres travaux pourront être envisagés pour bien élucider et expliquer profondément le rôle exact du pH du milieu sur le mécanisme réactionnel de l'adsorption du phénol. Des simulations moléculaires des mécanismes proposés seront fortement encouragées pour valider ces derniers.

Références biographiques

Références biographiques

- [1] L. Damjanovic, V. Rakic, V. Rac, D. Stosic, A. Auroux, The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents, *J. Hazard Mater.* 184 (2010) 477–484.
- [2] S.H. Lin, R.S. Juang, Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review, *J. Environ. Manag.* 90 (2009) 1336–1349.
- [3] F.A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh, Adsorption of phenol by bentonite, *Environ. Pollut.* 107 (2000) 391–398.
- [4] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Res.* 36 (2002) 1034–1042.
- [5] Q.S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J.P. Jiang, N. Li, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 348–356.
- [6] V.K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, T.A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, S. Sikarwar, Photocatalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions, *Mater. Sci. Eng. C* 32 (2012a) 12–17.
- [7] V.K. Gupta, A. Nayak, Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 180 (2012b) 81–90.
- [8] T.A. Saleh, V.K. Gupta, Column with CNT/magnesium oxide composite for lead (II) removal from water, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 19 (2012a), 1224-122.
- [9] A. Fortuny, J. Font, A. Fabregat, Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 19 (1998) 165–173.
- [10] T.A. Saleh, V.K. Gupta, Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide, *J. Colloid Interface Sci.* 371 (2012b) 101–106.
- [11] V.K. Gupta, R. Kumar, A. Nayak, T.A. Saleh, M.A. Barakat, Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 193–194 (2013) 24–34.

- [12] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, V.K. Gupta, Adsorptive removal of hazardous anionic dye Congo red" from wastewater using waste materials and recovery by desorption, *J. Colloid Interface Sci.* 340 (2009) 16–26.
- [13] S.H. Lin, Y.F. Wu, Catalytic wet air oxidation of phenolic wastewaters, *Environ. Technol.* 17 (1996) 175–181.
- [14] S. Mozia, M. Tomaszewska, Treatment of surface water using hybrid process – adsorption on PAC and ultrafiltration, *Desalination* 162 (2004) 23–31.
- [15] Z. Lazarova, S. Boyadzhieva, Treatment of phenol-containing aqueous solutions by membrane-based solvent extraction in coupled ultrafiltration modules, *Chem. Eng. J.* 100 (2004) 129–138.
- [16] W. Kujawski, A. Warszawski, W. Ratajczak, T. Porębski, W. Capała, I. Ostrowska, Removal of phenol from wastewater by different separation techniques, *Desalination* 163 (2004) 287–296.
- [17] K. Rzeszutek, A. Chow, Extraction of phenols using polyurethane membrane, *Talanta* 46 (1998) 507–519.
- [18] N.S. Alderman, A.L.N. Guessan, M.C. Nyman, Effective treatment of PAH contaminated Superfund site soil with the peroxy-acid process, *J. Hazard Mater.* 146 (2007) 652–660.
- [19] A.P. Annachhatre, S.H. Gheewala, Biodegradation of chlorinated phenolic compounds, *Biotechnol. Adv.* 14 (1996) 35–56.
- [20] N. Sano, T. Yamamoto, D. Yamamoto, S.I. Kim, A. Eiad-Ua, H. Shinomiya, M. Nakaiwa, Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite, *Chem. Eng. Process* 46 (2007) 513–519.
- [21] Z. Guo, R. Ma, G. Li, Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater, *Chem. Eng. J.* 119 (2006) 55–59.
- [22] T.A. Saleh, V.K. Gupta, Carbonaceous adsorbent prepared from waste tires: Experimental and computational evaluations of organic dye methyl orange, *J. Mol. Liq.* 191 (2014) 85-91.

- [23] A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, S. Suhas, A comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes, *Separ. Sci. Technol.* 38 (2003) 463–481.
- [24] L.J. Kennedy, V.J. Judith, K. Kayalvizhi, G. Sekaran, Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, *Chem. Eng. J.* 132 (2007) 279–287.
- [25] H. Cherifi, S. Hanini, F. Bentahar, Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent, *Desalination* 244 (2009) 177–187.
- [26] J. Tao, P. Huo, Z. Fu, J. Zhang, Z. Yang, D. Zhang, Characterization and phenol adsorption performance of activated carbon prepared from tea residue by NaOH activation, *Environ. Technol.* 40 (2019) 171–181.
- [27] G.X. Yang, H. Jiang, Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater, *Water Res.* 48 (2014) 396–405.
- [28] Bouzit Nawel.Elaboration de la zéolithe cancrinite à partir d'un Gel Amorphe :Application à l'adsorbition du cadmium .11-02-2016.
- [29] Moamer Ehtash. Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants. INSA de Rouen, 2011. Français.
- [30] Phenol. European Union Risk Assessment Report.EuropeanChemicals Bureau. Vol 64, novembre 2006 (<https://echa.europa.eu/fr/informationon-chemicals>).
- [31] Phenol. In :PubChem. US NLM (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).
- [32] M H.El-Naas, A. S.Al-Muhtaseb,S.Makhlouf (2009).Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol(PVA) gel, *journal of Hazardous Materials* ; 164 : 720-725.
- [33] B. Marrot, A. Barrios-Martinez, P .Moulin,N, Roche(2006).Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor, *Biochemical Engineering Journal*,30 : 174-183.
- [34] Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 Avril (2006),définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriel , *Journal officiel de la Republique Algerienne*, N°26.

- [35] A .M. Hannaford et C. Kuek, (1999). Aerobic batch degradation of phenol using immobilized *Pseudomonas putida*. *Journal of Industrial Microbiology& biotechnology* 22(2):121-126.
- [36] Y .HC.Wei, W. C.Chang,S.M. Chen, B. Y. (2010). Exploring Kinetic of phenol Biodegradation by *Cupria vidustai wanesis* 187, *Int J Mol Sci*,11(12) :5065-5076.
- [37] Singh, Neetu, Anupama Kumari, and Chandrajit Balomajumder. "Modeling studies on mono and binary component biosorption of phenol and cyanide from aqueous solution onto activated carbon derived from saw dust." *Saudi Journal of Biological Sciences* 25.7 (2018): 1454-1467.

عنوان المذكرة:

دراسة امتصاص الفينول على الزيوليت من نوع FAU-Y

اللقب: بوسماحة**الاسم:** سمية**المؤطر:** قورين النذير**اللقب:** طيبي**الاسم:** عائشة**ملخص:**

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة امتصاص الفينول على الزيوليت المصنعة فوجاسيت Faujasite من نوع Na-Y. في هذه الدراسة، تم فحص العوامل المختلفة التي تؤثر على عملية الامتزاز هذه، وهي: حموضة الوسط، والتركيز الأولي، ودرجة حرارة التفاعل، وكمية الزيوليت (أو جرة الممتزات). لقد تمت دراسة الامتزاز من خلال دراسة نماذج مختلفة من حركية الامتزاز والامتزاز عند الحرارة ثابتة. لقد أعطى نموذج Freundlich (متعدد الطبقات) أفضل ملاءمة مقارنة بنموذج Langmuir، وتشير البيانات الحركية إلى أن عملية الامتزاز قد تم وصفها جيداً بواسطة شبه نموذج Lagergren من الدرجة الثانية. وقد تأثر الإدمصاص بشدة بحموضة الوسط، وكان مفضلاً عند درجة الحموضة $pH = 10$. إن الزيادة في درجة الحرارة تعمل على تحسين الامتزاز وهذا عند حدود $60^{\circ}C$ (درجة مئوية). وأخيراً، تم أيضاً تقدير القيم الترموديناميكية وهي الأونتالي (ΔH°) والإنتروبي (ΔS°) والطاقة الحرة ΔG° .

كلمات مفتاحية:

الفينول؛ الزيوليت؛ FAU-Y؛ تصنيع؛ الامتزاز (الامتصاص)؛ حركية الامتزاز؛ الامتزاز عند الحرارة ثابتة؛ حموضة الوسط. درجة الحرارة؛ جرة الممتزات؛ القيم الترموديناميكية.

Memory title: Study of phenol adsorption on FAU-Y type zeolite**Name:** BOUSSMAHA**First name:** Soumia**Directed by:** GOURINE Nadhir**Name:** TAÏBI**First name:** Aïcha**Abstract:**

The aim of the present work is to study the adsorption of phenol on the synthesized Faujasite type zeolite Na-Y. In this study, various factors that influence this adsorption process were investigated, namely: the acidity of the medium, the initial concentration, the reaction temperature and the quantity of zeolite (or the dose of adsorbent). Adsorption has been studied by applying different kinetic and isothermal models of adsorption. The Freundlich (multilayers) model gave the best fit in comparison with the Langmuir model, and the kinetic data indicated that the adsorption process was well described by the pseudo-second-order of Lagergren model. Adsorption was strongly influenced by the acidity of the medium, and it was favored at $pH = 10$. The increase in temperature improves the adsorption and this up to $60^{\circ}C$. Finally, the thermodynamic parameters namely the enthalpy ΔH° , the entropy ΔS° and the free energy ΔG° were also estimated.

Key words:

Phenol; Zeolite; FAU-Y; Synthesis; Adsorption kinetics; Adsorption isotherms; pH; Temperature; Adsorbent dose; Thermodynamic parameters.

Titre du mémoire : Étude de l'adsorption du phénol sur la zéolithe de type FAU-Y**Nom :** BOUSSMAHA**Prénom :** Soumia**Encadreur :** GOURINE Nadhir**Nom :** TAÏBI**Prénom :** Aïcha**Résumé :**

Le but de ce travail est d'étudier l'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisée Faujasite de type Na-Y. Dans cette étude, différents facteurs qui influent sur ce processus d'adsorption ont été investigués à savoir : l'acidité du milieu, la concentration initiale, la température réactionnelle et quantité de zéolithe (ou la dose d'adsorbant). L'adsorption a été étudiée en appliquant différents modèles cinétiques et isothermes d'adsorption. Le modèle de Freundlich (multicouches) a donné le meilleur ajustement en comparaison avec le modèle de Langmuir, et les données cinétiques ont indiqué que le processus d'adsorption était bien décrit par le modèle de pseudo-second ordre de Lagergren. L'adsorption a été fortement influencée par l'acidité du milieu, et elle est favorisée à $pH = 10$. L'augmentation de la température améliore l'adsorption et ceci jusqu'à $60^{\circ}C$. Enfin, les paramètres thermodynamiques à savoir l'enthalpie ΔH° , l'entropie ΔS° et l'énergie libre ΔG° ont été aussi estimés.

Mots clés :

Phénol; Zéolithe; FAU-Y; Synthèse; Cinétique d'adsorption; Isothermes d'adsorption; pH; Température; Dose d'adsorbant; Paramètres thermodynamiques.