



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 : BHAZ Khatir**

**NOUACER Khaled**

**DOMAINE : Sciences et Technologies**

**FILIÈRE : Industries Pétrochimiques**

**OPTION : Génie Pétrochimique**

### **Thème**

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

#### **Jury de soutenance :**

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Qualité</b>
Mme. Hadjadj Asma	MCB	Président
Mr. Mahdjoubi Hadj-Aissa	MAA	Examineur
Mr. Gourine Nadhir	Pr.	Rapporteur

**Promotion : Juillet 2022**

﴿ بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ ﴾

اقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ ﴿١﴾ خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ ﴿٢﴾ اقْرَأْ  
وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ ﴿٣﴾ الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ ﴿٤﴾ عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ  
يَعْلَمُ ﴿٥﴾

# Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire 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 *Pr. 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.

Nous remercions les membres du jury : l'examineur *Mr. Mahdjoubi Hadj-Aissa* ainsi que la présidente *Hadjadj Asma*, en espérons que ce travail et notre présentation soient appréciés par le jury.

Et enfin, nous remercions toute les ingénieurs du laboratoire dans période du notre travaille

*BAHAZ Khatir & NOUACER Khaled*

## *Dédicaces*

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

*À mes très chers parents, **Nouacer l'Hadj Arabi** Rahimah Allah & **Kina  
Houria**, que 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 **Nouacer** et **Kina**.*

*À mes que j'ai eu la chance d'avoir : Aicha, Soumia, Khatir, Mourad,  
Yucef, Mohammed, Aissa.*

*À tous mes collègues de la promotion gênée 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*

*Nouacer Khaled*

## *Dédicaces*

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

*À mes très chers parents, **Bahaz Ahmed & Ahmadi kheira**, que 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 **Bahaz et Ahmadi**.*

*À mes que j'ai eu la chance d'avoir : Soumia, Khaled, Aicha, Mourad,  
Youcef.*

*À tous mes collègues de la promotion gênée 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.*

*À tous mes autres ami(e)s,*

*À tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment*

***Bahaz Khatir***

## Liste des abréviations

<b>C<sub>e</sub></b>	Concentration du soluté à l'équilibre dans la phase liquide (ppm).
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentration initiale (ppm).
<b>FAU</b>	zéolite de type Faujasite.
<b>k<sub>2</sub></b>	Constante de vitesse d'adsorption de second ordre (g/mg. min).
<b>K<sub>L</sub></b>	Constante de Langmuir relative à la force d'adsorption (L/mg).
<b>K<sub>F</sub></b>	Constante de Freundlich, associée à la capacité d'adsorption.
<b>MWCNT</b>	Nanotubes carbone à multi couches (Multi-Walled Carbon Nanotube).
<b>n</b>	Coefficient de Freundlich associée à l'affinité de l'adsorption.
<b>q<sub>t</sub></b>	Quantité adsorbée au temps t (mg/g).
<b>q<sub>e</sub></b>	Quantité absorbée à l'équilibre (mg/g).
<b>q<sub>max</sub></b>	Quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant à couverture monocouche complète (mg/g).
<b>Na-X</b>	Zéolite sodique de type X.

## Liste des figures

N° figure	Titre de la figure	Page
<b>Chapitre I : Recherche Bibliographique</b>		
<b>Figure I.1</b>	Schéma des domaines d'application des zéolithes.	6
<b>Figure I.2</b>	Nature Mésoamérique du phénol dans un milieu fortement basique.	8
<b>Chapitre II : Matériels et méthodes</b>		
<b>Figure II.1</b>	Photo du spectrophotomètre UV-Visible utilisé au laboratoire.	11
<b>Figure II.2</b>	Photo de la centrifugeuse utilisée au laboratoire.	12
<b>Figure II.3</b>	Photo de l'autoclave utilisé au laboratoire.	12
<b>Figure II.4</b>	Photo du four à moufle pour calcination utilisée au laboratoire.	13
<b>Figure II.5</b>	Photo de l'étuve de séchage utilisée au laboratoire.	13
<b>Figure II.6</b>	Photo du bain Marie utilisée au laboratoire.	14
<b>Figure II.7</b>	Photo du pH mètre digital utilisée au laboratoire.	14
<b>Figure II.8</b>	Photo de la micropipette utilisée au laboratoire.	15
<b>Figure II.9</b>	Organigramme simplifiée des principaux des étapes de la synthèse hydrothermal de la zéolithe Faujasite X.	16
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>		
<b>Figure.III.1</b>	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.	28

<b>Figure.III.2</b>	Modélisation la variation linéaire de $(t/q_t)$ en fonction du temps pour le modèle cinétique du second pseudo ordre de Lagergren, à différents pH.	30
<b>Figure.III.3</b>	Modélisation de la quantité du phénol adsorbée en fonction de la racine carré du temps pour le modèle de Moris-Weber (à différents pH).	32
<b>Figure.III.4</b>	Variation de la quantité adsorbée sur la zéolithe Na-X en fonction de la température réactionnelle.	34
<b>Figure.III.5</b>	Évolution de la concentration résiduaire du phénol à l'équilibre en fonction de la quantité d'adsorbant (masse de zéolithe).	35
<b>Figure.III.5.1</b>	Évolution de la dose d'adsorbant (masse de zéolithe) en fonction de la quantité du phénol adsorbée à l'équilibre.	36
<b>Figure.III.6</b>	Test du modèle isotherme de Langmuir de l'absorption phénol sur la zéolithe Na-X.	37
<b>Figure.III.7</b>	Modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich pour l'absorption phénol sur la zéolithe Na-X.	39
<b>Figure.III.8</b>	Estimation des paramètres thermodynamiques (enthalpie $\Delta H^\circ$ et entropie $\Delta S^\circ$ ) d'adsorption du phénol sur la zéolithe type FAU-X en utilisant la technique de droite expérimentale reliant $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ .	40

## Liste des tableaux

N° Tableau	Titre du tableau	Page
<b>Chapitre II : Matériels et méthodes</b>		
<b>Tableau II.1</b>	Les réactifs et produits utilisés ainsi que leurs degrés de puretés sont regroupés.	11
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>		
<b>Tableau III.1</b>	Résultats de l'expérience d'adsorption pour le modèle cinétique du premier pseudo ordre.	27
<b>Tableau III.1.1</b>	Paramètres du modèle cinétique du premier pseudo ordre, déterminés pour différents pH du milieu réactionnel.	29
<b>Tableau III.2</b>	Paramètres du modèle cinétique du second pseudo ordre de Lagergren.	30
<b>Tableau III.2.1</b>	Paramètres du modèle cinétique du second pseudo ordre de Lagergren, déterminés pour différents pH du milieu réactionnel.	31
<b>Tableau III.3</b>	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.	33
<b>Tableau III.3.1</b>	Paramètres du modèle d'adsorption Moris-Weber pour différents pH du milieu réactionnel.	33
<b>Tableau III.4</b>	Effet de la température sur la concentration résiduelle à l'équilibre d'adsorption.	34
<b>Tableau III.5</b>	Effet de la dose d'adsorbant (zéolithe) sur la concentration résiduelle du phénol à l'équilibre.	35
<b>Tableau III.6</b>	Résultats des données expérimentales pour la vérification du modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.	37
<b>Tableau III.7</b>	Résultats des données expérimentales pour la vérification du modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich.	38
<b>Tableau III.8</b>	Données expérimentales pour la détermination des paramètres thermodynamiques (enthalpie, entropie et énergie libre) d'adsorption du phénol sur la zéolithe type FAU-X.	40
<b>Tableau III.9</b>	Paramètres thermodynamiques.	41

# Sommaire

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

## Chapitre I

<b>I. Recherche Bibliographique</b> .....	5
I.1. Généralités sur la zéolithe .....	5
I.1.1. Définition de la zéolithe .....	5
I.1.2. Applications des zéolithes.....	5
I.1.2.1. Adsorption.....	5
I.1.2.2. Catalyse .....	5
I.1.2.3. Échange ionique .....	6
I.1.2.4. Nouvelles applications des zéolithes.....	7
I.2. Généralités sur le phénol .....	7
I.2.1. Définition du phénol .....	7
I.2.2. Propriétés du phénol.....	7
I.2.3. Propriétés oxydantes .....	8
I.2.4. Propriétés acido-basique .....	8
I.2.5. Toxicité du phénol.....	8
I.2.6. Sources du phénol .....	9

## Chapitre II

<b>II. Matériels et méthodes</b> .....	11
II.1. Réactifs et produits chimiques .....	11
II.2. Appareilles et instruments de mesure .....	11
II.2.1. Spectrophotomètre UV-Visible.....	11
II.2.2. Centrifugeuse .....	12
II.2.3. Autoclave .....	12
II.2.4. Fours à moufle (calcination) .....	13
II.2.5. Étuve de séchage .....	13
II.2.6. Bain Marie.....	14
II.2.7. Appareil de mesure de pH (pH mètre) .....	14
II.2.8. Appareil micropipettes .....	15

II.3.	Synthèse de la zéolithe de type FAU-X .....	15
II.4.	Protocole expérimental de synthèse de la zéolithe FAU-X .....	15
II.5.	Préparation de gel de germination (Feed Stock) .....	17
II.6.	Préparation de gel de croissance (Seed Gel) .....	17
II.7.	Préparation de gel global (Over all gel) .....	18
II.8.	Dosage des phénols en solution aqueuse (Méthode de Folin-Ciocalteu).....	18
II.8.1.	Généralités sur la méthode Folin-Ciocalteu .....	18
II.8.2.	Protocol expérimental de la méthode Folin-Ciocalteu.....	18
II.8.3.	Préparation de la solution d'étalonnage de la méthode Folin-Ciocalteu.....	19
II.9.	Procédure générale d'adsorption.....	19
II.10.	Effet du temps de contact .....	20
II.11.	Effet du pH sur l'élimination du phénol .....	20
II.12.	Effet du dosage de l'adsorbant .....	20
II.13.	Effet de la température sur le processus d'adsorption .....	20
II.14.	Modélisation du processus d'adsorption .....	21
II.14.1.	Isothermes d'adsorption .....	21
II.14.1.1.	Isotherme de Langmuir .....	21
II.14.1.2.	Isotherme de Freundlich.....	22
II.14.2.	Cinétique d'adsorption .....	22
II.14.2.1.	Modèle cinétique du premier pseudo ordre.....	22
II.14.2.2.	Modèle cinétique du second pseudo ordre de Lagergren .....	23
II.14.2.3.	Modèle cinétique de Moris Weber .....	23
II.14.3.	Paramètres thermodynamiques d'adsorption .....	24

### **Chapitre III**

<b>III.</b>	<b>Résultats et discussion</b> .....	<b>26</b>
III.1.	Problématique .....	26
III.2.	Cinétique d'adsorption (Effet de temps de contact).....	26
III.2.1.	Modèle cinétique du premier pseudo ordre.....	27
III.2.2.	Modèle cinétique du second pseudo ordre de Lagergren.....	29
III.2.3.	Modèle cinétique de Moris-Weber .....	31
III.3.	Effet de la température .....	34
III.4.	Effet de la dose d'adsorbant .....	35
III.5.	Modélisations du processus d'adsorption.....	37
III.5.1.	Modélisations d'isothermes d'adsorption.....	37

III.5.1.1.	Modèle isotherme de Langmuir.....	37
III.5.1.2.	Modèle isotherme de Freundlich.....	38
III.5.2.	Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	39
	<b>Conclusion générale</b> .....	43
	<b>Références biographique</b> .....	44



**Introduction  
générale**

### Introduction générale

En raison de la dégradation de l'environnement, l'état de l'environnement est devenu l'une des préoccupations majeures de l'humanité, Cette dégradation est principalement due au développement industriel qui dans la plupart des cas responsable des rejets toxiques dans les eaux usées et ceci sans aucun traitement antérieur, Ces rejets sont composées d'éléments et de composés toxiques qui constituent une menace sérieuse pour notre environnement en raison de leur existence sous forme liquide et gazeuse, Ces contaminants comprennent des composés phénoliques, En effet, ces produits sont largement utilisés dans l'industrie chimique comme pesticides, explosifs, colorants, ainsi que solvants et précurseurs, Actuellement, ces produits soulèvent beaucoup préoccupations en raison de leur toxicité pour les écosystèmes et de leurs effets néfastes sur la santé humaine.

Les réglementations de l'Agence américaine de protection de l'environnement exigent de réduire les niveaux de phénol dans les eaux usées à moins de 1 mg/l <sup>[1]</sup>. Le traitement et l'élimination du phénol des eaux usées peut s'effectuer en appliquant diverses techniques, telles que l'oxydation électrochimique <sup>[2]</sup>, la fibre de carbone ou l'adsorption sur charbon actif <sup>[3,4,5,6]</sup>, les nanotubes carbonés à multi couches (MWCNT) <sup>[7,8,9]</sup>, les déchets <sup>[10]</sup>, oxydation à l'air humide <sup>[11, 12]</sup>, coagulation chimique <sup>[13]</sup>, extraction par solvant <sup>[14]</sup>, séparation membranaire <sup>[15, 16]</sup>, traitement biologique <sup>[17, 18]</sup> photocatalyse <sup>[19, 20]</sup>.

Parmi ces technologies, la technologie d'adsorption offre un grand potentiel dans le traitement de divers polluants nocifs en solution aqueuse, et présente les avantages d'une consommation d'énergie modérée, d'un faible coût, d'un rendement élevé, d'un fonctionnement simple, etc., et a de larges perspectives d'application <sup>[21-25]</sup>.

L'adsorption sur charbon actif est une méthode largement utilisée pour éliminer les phénols des solutions aqueuses et son efficacité est bien connue, Cependant, cette méthode présente des inconvénients importants tels qu'un coût élevé et un coût de régénération élevé après le processus d'adsorption, De nombreux chercheurs ont tenté de surmonter ces problèmes en développant de nouveaux matériaux absorbants avec une efficacité élevée et un coût relativement inférieur <sup>[26,27]</sup>, Parmi ces matériaux se trouve la zéolithe issue d'origines naturelles ou synthétiques. C'est un matériau design très prometteur et qui a beaucoup attiré l'attention ces dernières années, C'est l'un des matériaux les plus étudiés pour les applications environnementales et un choix approprié comme nouveau matériau absorbant <sup>[28,30]</sup>. Ses principales caractéristiques sont un faible coût, une stabilité relativement élevée et des pores

bien définis, Les propriétés uniques de ces matériaux les rendent utiles pour le processus d'adsorption, et au cours des dernières années, les chercheurs ont mené des efforts de recherche approfondis liés à l'élimination du phénol de l'eau polluée à l'aide d'adsorbants à faible coût.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'adsorption du phénol sur la zéolithe Faujasite de type Na-FAU-X, Dans cette étude, différents facteurs qui influent sur ce processus d'adsorption ont été investigués à savoir : la température réactionnelle et quantité de zéolithe (ou la dose d'adsorbant), paramètres thermodynamiques, etc. L'adsorption a été étudiée en appliquant différents modèles cinétique (modèles : pseudo-premier ordre, pseudo-second de Lagergren et Moris-Weber) et isothermes (Langmuir et Freundlich). Cette étude cinétique a été réalisée pour mieux comprendre la nature de l'adsorption du phénol sur la zéolithe étudiée.

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

Le premier chapitre « Recherche bibliographique » présente des généralités sur les zéolithes et sur le phénol.

Le deuxième chapitre décrit très brièvement les principaux appareils utilisés pour relater les expériences, Aussi, les protocoles expérimentaux visant à étudier l'adsorption ainsi que l'effet de plusieurs paramètres opératoires (Temps « cinétique », température et dose d'adsorbant, etc.) sur la procédure réactionnel d'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, La modélisation des isothermes d'adsorption et de la cinétique ont été aussi discutés.

## **Chapitre I : Recherche bibliographique**



## **I. Recherche Bibliographique**

### **I.1. Généralités sur la zéolithe**

#### **I.1.1. Définition de la zéolithe**

Les zéolithes sont des matériaux microporeux fascinants qui ont de nombreuses applications industrielles. Ils sont le plus souvent utilisés dans l'adsorption, la catalyse et l'échange d'ions, Il existe de nombreux types de zéolithe, dont certaines sont naturelles et d'autres artificielles, La zéolithe X est une zéolithe artificielle largement utilisée dans l'industrie en raison de la taille unique de ses ports et de sa forte acidité <sup>[31]</sup>.

#### **I.1.2. Applications des zéolithes**

Les zéolithes sont largement utilisées dans des applications comme l'adsorption, la catalyse et l'échange ionique <sup>[31]</sup>.

##### **I.1.2.1. Adsorption**

Les méthodes biologiques et chimiques ont traditionnellement été utilisées pour éliminer les polluants, mais ces méthodes n'ont pas eu beaucoup de succès en raison de leur nature non biodégradable, Les techniques d'adsorption se sont avérées efficaces pour l'élimination des polluants, Du fait des propriétés tridimensionnelles de leurs pores, les zéolithes naturelles et synthétiques sont fréquemment utilisées dans les traitements d'adsorption, La variété de structure et de composition chimique permet la création de matériaux avec des propriétés d'adsorption hautement sélectives envers un composé spécifique, permettant au matériau d'être utilisé pour l'extraction et le stockage de ce composé. Le terme « tamis moléculaire » est fréquemment utilisé pour décrire les zéolithes. Ils permettent la séparation de différentes tailles et types de molécules, Les Faujasites sont utilisées dans la séparation des hydrocarbures issus du traitement du pétrole. Enfin, les zéolithes sont utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ainsi que dans le captage d'une partie du CO<sub>2</sub> dégagé lors de la fabrication du ciment <sup>[31]</sup>.

##### **I.1.2.2. Catalyse**

L'activité catalytique des zéolithes serait due aux groupements hydroxyles de surface (sites de Bronsted) et serait affectée par le type de cation échangé dans la zéolithe ainsi que la température de réaction, En effet, il y aurait une relation entre l'activité catalytique et l'un

des trois paramètres suivants : l'acidité protonique, le type de cation et la température d'activation, La réaction de dismutation en phase gazeuse se produit le plus souvent entre des températures allant de 350 à 500 °C, l'activité catalytique est optimale dans ce domaine, la nature modifiée du cation a un impact important sur l'activité, Selon la littérature, l'activité catalytique des catalyseurs à base de zéolithes varie selon la nature de l'élément introduit, de la manière suivante : cations terres rares > cations  $H^+$  cations divalents cations monovalents, L'activité de chaque catalyseur serait principalement déterminée par la polarité de chaque cation introduit, Plus le cation est petit et fortement chargé, plus il est polaire et plus l'acidité de surface de la zéolithe est élevée, Le degré d'hydratation du cation introduit joue également un rôle important dans l'activité catalytique, Aujourd'hui, les catalyseurs zéolitiques jouent un rôle important dans les industries du raffinage du pétrole et de la pétrochimie, ainsi que dans la protection de l'environnement. La catalyse est l'une des technologies les plus importantes de notre monde ; Il est largement utilisé dans les industries de production et de traitement des déchets pour éliminer les polluants [31].

### I.1.2.3. Échange ionique

Les échangeurs d'ions sont des matériaux solides qui peuvent prélever des ions chargés d'une solution et libérer une quantité égale d'autres ions dans la solution, La capacité à échanger des ions est due aux propriétés de la structure du matériau.

L'application principale des zéolithes en tant qu'agents échangeurs d'ions est la production de détergents et le remplacement des phosphates, ainsi que l'élimination des radio-isotopes  $Cs^+$  et  $Sr^{2+}$  par l'échange d'ions des déchets radioactifs [31].

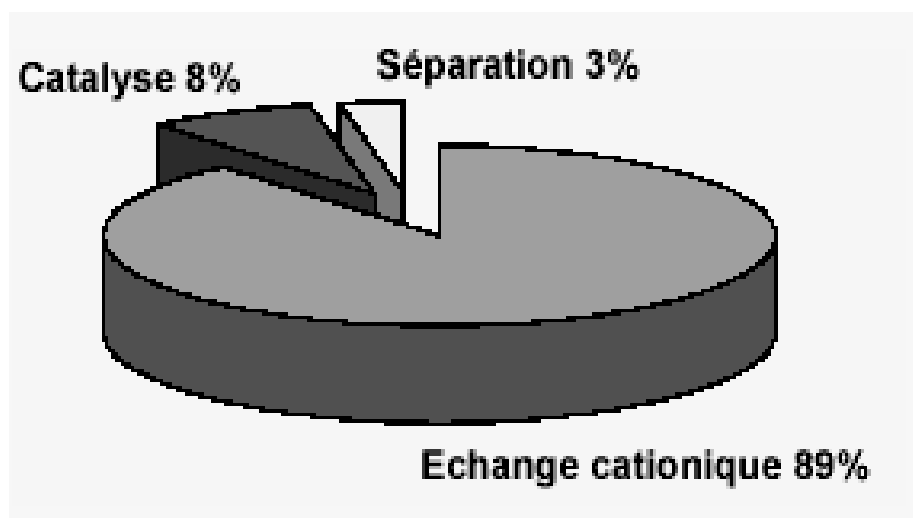


Figure I.2. Schéma des domaines d'application des zéolithes [32]

#### I.1.2.4. Nouvelles applications des zéolithes

L'utilisation des zéolithes dans les applications photovoltaïques Une attention récente s'est portée sur l'utilisation de nanoparticules poreuses (nano zéolithe) dans la fabrication de dispositifs optiques, en particulier de cellules solaires photovoltaïques, en raison de leur structure rigide, de leur stabilité thermique et de la disponibilité de diverses morphologies.

L'utilisation des zéolithes dans des applications antibactériennes Le développement et l'amélioration de matériaux capables d'inhiber la croissance microbologique ont suscité l'intérêt des communautés académiques et technologiques, Plusieurs études ont montré que les matériaux inorganiques antimicrobiens présentent des avantages significatifs par rapport aux agents organiques [31].

## I.2. Généralités sur le phénol

### I.2.1. Définition du phénol

Le phénol et ses dérivés sont des polluants organiques importants et persistants en raison de leurs effets toxiques sur la vie aquatique et de leurs effets négatifs sur les écosystèmes [32, 33].

L'exposition au phénol peut se produire par l'exposition professionnelle, l'environnement, l'eau ou les aliments contaminés et l'utilisation de produits contenant du phénol [34].

L'Union européenne classe les phénols comme une mutation de classe III car ils sont cancérigènes (SFC, 2009). Il figure sur la liste prioritaire des substances dangereuses identifiées par l'Agence pour l'enregistrement des substances toxiques et des maladies en 2007 [35].

### I.2.2. Propriétés du phénol

Le phénol pur  $C_6H_5OH$  est un solide incolore cristallisé à température ambiante, Il est hygroscopique et a une odeur piquante et sucrée. Sa limite olfactive est égale à 0,05 mg/L (ETSC, 2008 ; INRS, 2008). Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité, le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone, Il prend alors une couleur rose, puis rouge, Sa solubilité dans l'eau est limitée : 80 g.L<sup>-1</sup> à 25°C. Il est très soluble dans de

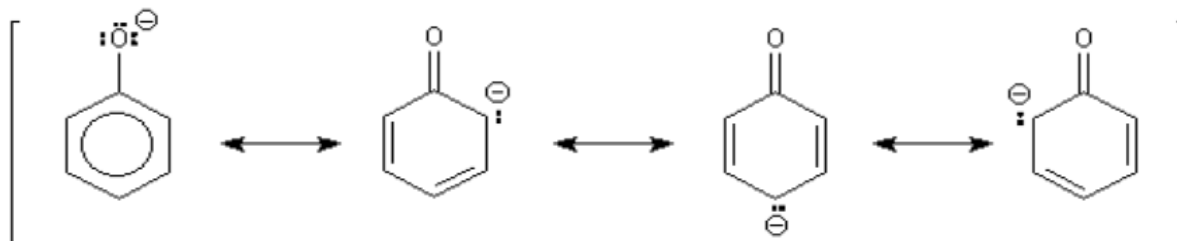
nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'éther diéthylique. Il est facilement soluble dans l'éther (INRS, 2008) [36].

### I.2.3. Propriétés oxydantes

Le phénol réagit vigoureusement avec les oxydants forts tels que les peroxydes. La molécule de phénol est réduite en benzène à 800°C et en présence de zinc. À des températures élevées, le phénol pur se décompose complètement en dioxyde de carbone, en carbone et en eau. Lorsqu'il est chauffé, le phénol liquide attaque les métaux comme le plomb, le zinc, l'aluminium, etc., ainsi que les plastiques comme le polyéthylène (INRS, 2008) [37].

### I.2.4. Propriétés acido-basique

Les phénols sont plus acides que les alcools, en effet comme le montre la figure I.2. L'ion phénolate est stabilisé par résonance et est plus stable qu'un ion alcoolate. en effet, lorsque l'on prend le proton du groupement hydroxyle (OH<sup>-</sup>), le doublet électronique est partagé par quatre carbones. La charge est ainsi répartie sur un grand nombre d'atomes de carbone, et l'ion est beaucoup plus stable que dans un alcool, où la charge négative serait trop importante et viendrait s'emparer du proton laissé immédiatement après.



**Figure I.2.** Nature Mésoamérique du phénol dans un milieu fortement basique.

### I.2.5. Toxicité du phénol

La toxicité du phénol pour l'homme et les animaux rend également cruciale l'élimination du phénol ou du composé phénolique de l'environnement

- L'application de phénol concentré sur la peau peut entraîner de graves lésions cutanées (ATSDR, 2008). Il y a eu des intoxications mortelles (Mathieu, 2002) Les vapeurs sont également toxiques [38].

- L'exposition au phénol dans le corps vivant aura une variété d'effets, y compris un effet biologique et un effet indésirable. L'effet biologique est une réponse à une dose dans une molécule, une cellule ou un tissu. Lorsqu'il est exposé à la peau, il peut également provoquer une nécrose, un symptôme d'empoisonnement systémique, ainsi qu'une stimulation et une dépression transitoires du SNC, pouvant conduire au coma <sup>[39]</sup>.
- Une exposition chronique peut entraîner une onychonose, une irritation cutanée et une éruption cutanée.
- Il s'accumule au rythme, les reins, le foie, le cœur, le cerveau, et les tissus adipeux.
- L'ingestion de phénol peut entraîner de graves dommages au foie et aux reins.
- L'empoisonnement au phénol par ingestion peut être observé chez l'homme à travers des symptômes tels que la sécheresse gastro-intestinale et buccale.
- L'exposition au phénol provoque une augmentation initiale de la pression artérielle, une diminution progressive de la pression artérielle et un état de choc.
- Une forte concentration de phénol dans l'eau (100-1000 mg/L) peut causer une odeur et un goût désagréables, ainsi qu'un problème cancérigène, car il peut réagir avec le chlore pour générer du chlorophénol, qui est toxique pour le corps et peut le faire persister <sup>[39]</sup>.
- Selon Nwanyanwu et Abu, 2013 <sup>[40]</sup>, le phénol peut affecter les processus métaboliques des micro-organismes et d'autres organismes, ce qui peut entraîner la mort s'ils sont incapables de s'adapter.
- La toxicité du phénol et de ses dérivés est toujours liée à leur capacité à perturber la structure de la perméabilité membranaire et sa barrière, provoquant un effet cascade qui conduit à une perturbation de l'environnement intracellulaire cellulaire, et la perturbation de sa fonction peut finalement entraîner la mort des cellules <sup>[41]</sup>.

### **I.2.6. Sources du phénol**

Le phénol disponible dans le commerce se présente sous la forme de cristaux incolores en forme d'aiguilles qui se dissolvent facilement dans l'eau ainsi que dans les solvants organiques tels que l'alcool, le glycérol et le pétrole, Le phénol est transparent et se dissout facilement dans l'eau à température ambiante. Il a une odeur sucrée et peut être volatil lorsqu'il est chauffé <sup>[42]</sup>.

Chimiquement, le phénol peut être produit en oxydant du toluène et en chauffant du mono chlorobenzène avec de l'hydroxyde de sodium <sup>[42]</sup>.

## Chapitre II : Matériels et méthodes



## II. Matériels et méthodes

### II.1. Réactifs et produits chimiques

Les réactifs et produits utilisés ainsi que leurs degrés de puretés sont regroupés dans le Tableau.II.1.

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

Réactifs	Formule chimique	Pureté	Fabriquant
Hydroxyde de sodium	NaOH	99%	Sigma-Aldrich
Chlorure d'aluminium hexa hydraté	AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	97%	Biochem Chemopharma
Silice hexa hydratée	SiO <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	Coopération Pharmaceutique Française
Carbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99,5%	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	35-36%	Biochem Chemopharma
Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	99%	Sigma-Aldrich
Nitrate d'argent	AgNO <sub>3</sub>	97%	Sigma-Aldrich
Réactif de Folin-Ciocalteu	-	-	Sigma

## II.2. Appareilles et instruments de mesure

### II.2.1. Spectrophotomètre UV-Visible

L'appareil utilisé est de marque Shimadzu UV-1280 comme le montre la Figure II.1. Cet appareil a été utilisé pour mesurer l'absorbance du phénol en solution aqueuse (cas de complexation) en utilisant la méthode de dosage de Folin-Ciocalteu.



**Figure II.1 :** Photo du spectrophotomètre UV-Visible utilisé au laboratoire.

### II.2.2. Centrifugeuse

Une centrifugeuse est un appareil destiné à séparer par centrifugation des mélanges constitués de parties ayant des densités différentes. Le corps dense est séparé du corps moins dense.

Dans ce mémoire une centrifugeuse de marque OHAUS a été utilisée pour séparer les particules fines de la zéolithe synthétisé se trouvant en solution après cristallisation et lavage (Figure II.2).



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

### II.2.3. Autoclave

L'appareil autoclave a été utilisé pour la cristallisation de la zéolithe synthétisée, et elle est de marque commerciale Pinternational (Figure II.3).



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

### II.2.4. Fours à moufle (calcination)

Pour réaliser la calcination de la zéolithe synthétisée, on a utilisé un four à moufle de marque Protherm furnaces comme le montre la figure II.4.



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

### II.2.5. Étuve de séchage

L'étuve de marque Memmert (Figure II.5) a été utilisée pour le séchage de la zéolithe synthétisée et ceci après lavage des cristaux obtenus (avant de procéder à la calcination).



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

### II.2.6. Bain Marie

Le bain-marie est un des équipements de laboratoire permettant de chauffer un récipient dans un bain d'eau (en fonction de la température souhaitée). Il est d'utiliser une plaque qui couvre la résistance pour permettre de poser des récipients type Erlenmeyer ou bécher.

Dans ce travail, le bain Marie de marque Memmert (Figure II.6) a été utilisé pour tester l'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisé (adsorbant) à différentes températures réactionnelles.



**Figure II.6 :** Photo du bain Marie utilisée au laboratoire.

### II.2.7. Appareil de mesure de pH (pH mètre)

Pour mesurer le pH on a besoin d'un outil de mesure sensible aux ions hydronium qui déterminent le pH, Il s'agit d'un voltmètre. Le principe de la mesure consiste à prendre un capteur avec une membrane en verre sensible aux ions hydronium (électrode pH) et à observer la réaction entre la membrane et l'échantillon : mesure d'un potentiel.

Un pH mètre électronique de marque WTW pH 3110 (Figure II.7) a été employé pour contrôler le pH du milieu aqueux lors de l'étude de l'adsorption à différents pH.



**Figure II.7 :** Photo du pH mètre digital utilisée au laboratoire.

### II.2.8. Appareil micropipettes

Les micropipettes permettent de prélever et de transférer des volumes très faibles de liquide avec une grande précision, Leur utilisation est relativement simple mais nécessite néanmoins un minimum d'information afin de garantir une bonne précision du pipetage et d'éviter de les endommager.

Une micropipette (OHAUS) de capacité fixe 100  $\mu\text{L}$  (maximale) a été utilisée pour pipeter des volumes très faibles durant la réalisation de ce travail (Figure II.8).



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

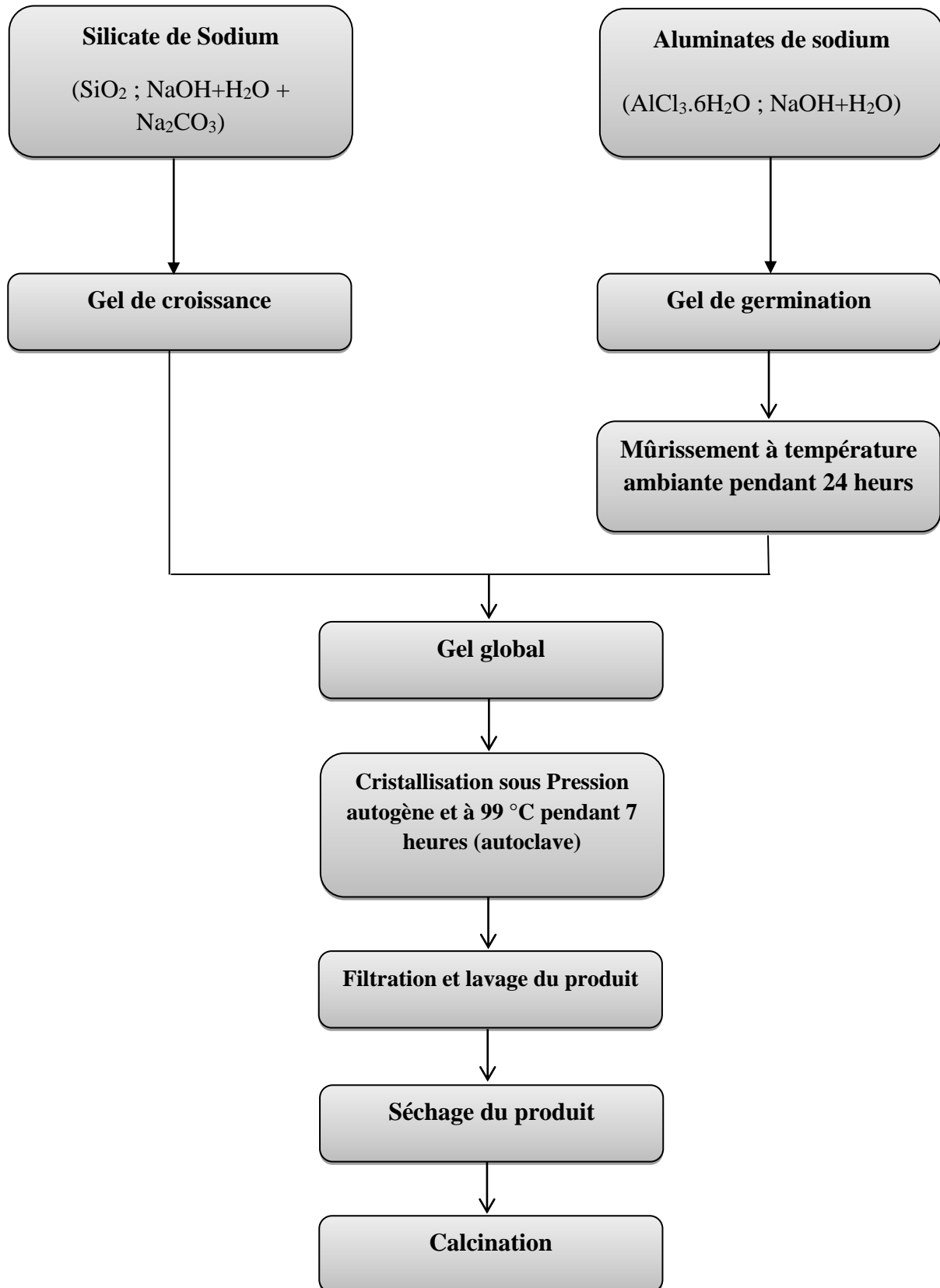
### II.3. Synthèse de la zéolithe de type FAU-X

Généralement, la zéolithe de type FAU-X est synthétisée par cristallisation hydrothermale. Un gel composé d'une solution aqueuse alcaline de silice et d'aluminium, Cette certaines conditions doivent être remplies pour que la synthèse hydrothermale se produise, tout d'abord, le choix des réactifs est critique car l'association des précurseurs doit conduire à la formation de gels, notamment d'hydrogels, Le pH de l'environnement est maintenu élevé en ajoutant des bases fortes, si on le souhaite, sous la forme d'hydroxydes alcalins tels que le sodium ou le potassium. En conditions hydrothermales, la température est proche de 100°C (température idéale pour la synthèse de Zéolithe X), avec des pressions proches de la pression de vapeur saturante de l'eau, La zéolithe X peut être synthétisée en présence de un structurant qui favorise une augmentation du rapport Si/Al de la zéolithe <sup>[43]</sup>.

### II.4. Protocole expérimental de synthèse de la zéolithe FAU-X

Le Protocol est basé sur la référence <sup>[49]</sup> avec modifications. La zéolithe X-Faujasite est synthétisée à partir de sources d'alumine, telles que l'aluminate de sodium, et de sources de silice, telles que le silicate de sodium, Les zéolithes X-Faujasite Incorporées dans les plaques de filtration en profondeur jouent un rôle important pour la clarification et l'élimination sélective simultanées de certaines molécules de contamination altérant.

Le schéma général des étapes de la synthèse hydrothermal de cette zéolithe est donné dans l'organigramme de la Figure II.9.



**Figure II.9 :** Organigramme simplifiée des principales des étapes de la synthèse hydrothermal de la zéolithe Faujasite X.

## II.5. Préparation de gel de germination (Feed Stock)

Pour l'obtention de Gel de germination, on fait d'abord dissoudre chlorure d'aluminium hydraté ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) avec l'eau distillé.

On suit les étapes suivantes :

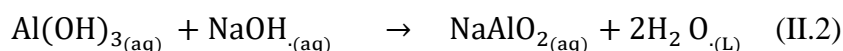
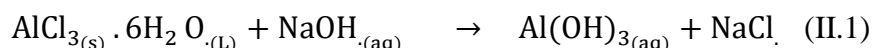
- On prend une masse de 6 g de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sont dissouts dans 75 mL de l'eau distillé  $\text{H}_2\text{O}$
- Avec une deuxième solution 3g de  $\text{NaOH}$  dans 40 mL de l'eau distillée.
- On mélange les deux solutions précédentes pour que nous le versions la solution  $\text{NaOH}$  d'une manière goutte de goutte sous l'agitation pendant quelques minutes.
- Après on met une filtration de notre solution par l'appareil centrifugeuse pour lavage et la purification pour l'élimination des ions de chlorures nuisibles.

### Remarque

Le but essentiel d'après le lavage pour améliorer le processus de cristallisation. Pour avoir un bon rendement de lavage on répète le plusieurs fois (6 fois au minimum).

On dissout 8 g de  $\text{NaOH}$  dans 90 mL d'eau distillé  $\text{H}_2\text{O}$  et on rajoute le dans la solution précédente  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

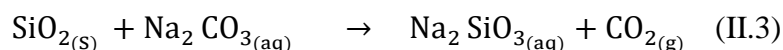
Les réactions chimiques mises en jeu



## II.6. Préparation de gel de croissance (Seed Gel)

Pour l'obtention de solution silicatée, on pèse 6,1 g de  $\text{SiO}_2$  et 10,6 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  on dissout dernière dans un volume de 60 mL de l'eau distillée sous une agitation continue après une dissolution complète on rajoute  $\text{SiO}_2$  dans la solution précédente pendant 20 minutes après ajoute 6 g de  $\text{NaOH}$  (l'apparitions d'une couleur jaune flou devient jaune pâle).

Les réactions chimiques



## II.7. Préparation de gel global (Over all gel)

- Une fois le gel de croissance est prêt, le gel de germination est ajouté goutte à goutte doucement et toujours sous agitation et mélangé pendant 30 minutes.
- Après la préparation de gel global (over all gel) on met le dans l'autoclave ( $T= 99^{\circ}\text{C}$ ) pendant une durée de 7 h pour avoir une bonne cristallisation.
- Pour avoir un produit final (zéolithe), on procède au lavage et ceci en diminuant le pH de 12 jusqu'à 9-10 l'aide l'appareil centrifugeuse (presque 20 fois).
- Finalement, le produit filtré (zéolithe) sera séché dans une étuve ( $80^{\circ}\text{C}$ ) pendant une durée de 24 h. Après cela, la poudre est place à l'intérieur d'un creuset dans un four à moufle ( $T=500-550^{\circ}\text{C}$ ) pour la calcination (forme cristallisées).

Les produits récupérés sont obtenus sous forme de poudres blanches qui se valide les normes favorisée. Ce travail permettons nous d'obtenir une quantité de zéolithe synthétisée estimer  $m = 4,75$  g, Cette quantité n'est pas suffisante pour notre application, nous devons donc répéter le processus que nous avons effectué jusqu'à ce que nous obtenions la quantité requise.

## II.8. Dosage des phénols en solution aqueuse (Méthode de Folin-Ciocalteu)

### II.8.1. 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, constitue 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 ( $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ )-tungstène ( $\text{W}_8\text{O}_{23}$ ). 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 <sup>[44]</sup>.

### II.8.2. Protocole expérimental de la méthode Folin-Ciocalteu

Elle nécessite de mélanger 1 mL de chaque échantillon (solution contenant le phénol à doser) avec 500  $\mu\text{L}$  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.8.3. 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.9. Procédure générale d'adsorption

L'efficacité de la zéolithe FAU-X 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 :

$$\text{Efficacité d'élimination (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

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 :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (\text{II.5})$$

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.10. Effet du temps de contact**

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

### **II.11. 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-X 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.12. Effet du dosage de l'adsorbant**

Pour étudier l'effet de la masse adsorbante de zéolithe Na-X 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.13. 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.14. Modélisation du processus d'adsorption

### II.14.1. 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.14.1.1. 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 :

$$q_e = q_{max} \cdot \left( \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \right) \quad (\text{II.6})$$

Ou sous forme linéaire :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (\text{II.7})$$

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),

$k_L$  : 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 :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad (\text{II.8})$$

Où :

$k_L$  : 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.14.1.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich peut être utilisé pour décrire l'adsorption non idéale d'un système hétérogène et l'adsorption réversible [45]. L'isotherme de Freundlich s'exprime ainsi :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.9})$$

Ou sous forme linéaire :

$$\text{Log}(q_e) = \frac{1}{n} \cdot \text{Log}(C_e) + \text{Log}(K_F) \quad (\text{II.10})$$

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.14.2. Cinétique d'adsorption

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

#### II.14.2.1. Modèle cinétique du premier pseudo ordre

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

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}(q_e) - k_1 \cdot t \quad (\text{II.12})$$

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

En traçant le  $\log \text{Ln}(q_e - q_t)$  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.14.2.2. 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 [45]. 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 :

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (\text{II.13})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{II.14})$$

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.14.2.3. Modèle cinétique de Moris Weber

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

$$q_t = k_{ip} \cdot \sqrt{t} + C \quad (\text{II.15})$$

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 [45].

### II.14.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

Les données d'équilibres permettent de calculer les paramètres thermodynamiques à savoir l'enthalpie  $\Delta H^\circ$ , l'entropie  $\Delta S^\circ$  et l'énergie libre  $\Delta G^\circ$ . Ces paramètres sont reliés par l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (\text{II.16})$$

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

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

$$\ln K_d = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{II.17})$$

La constante d'équilibre  $K_d$  est définie comme suit :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} = \frac{C_i}{C_e} - 1 \quad (\text{II.18})$$

Avec :

$C_i$  : Concentration initiale (ppm) ;  $C_e$  : Concentration à l'équilibre (ppm).

En utilisant les valeurs expérimentales, l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et l'entropie  $\Delta S^\circ$  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  $1/T$  [45].

## Chapitre III : Résultats et discussion



### III. Résultats et discussion

#### III.1. Problématique

La zéolithe est le produit le plus largement utilisé dans le raffinage et les produits pétrochimiques, parmi de nombreuses applications, sont les catalyseurs et les adsorbants (des tamis moléculaires). Dans le présent travail nous nous intéressons à l'adsorption du phénol sur zéolithe de type FAU-X, pour des applications possibles en catalyse ou purification d'eau déchets (déchets industriels).

La partie expérimentale est divisée en deux phases :

- La première étape est l'installation d'une zéolithe Faujasite de type X. Ce mélange est différent de manière traditionnelle <sup>[46]</sup>, le sel d'aluminium est utilisé comme substitut. Alternativement, la solution d'aluminate de sodium et la source de silice est SiO<sub>2</sub> de solution de silicate de sodium.
- La deuxième étape consiste à appliquer le composé de zéolite pour absorber le phénol à partir de solutions aqueuses pré-préparées.

#### III.2. Cinétique d'adsorption pour différent pH (Effet de temps de contact)

L'effet de l'influence du pH sur le processus d'absorption du phénol a été déterminé expérimentalement. On a remarqué l'existence de deux phases (adsorption puis désorption). Des résultats semblables à cette allure d'évolution ont été reportés très récemment par Channa et al. (2019) pour l'étude de l'adsorption du phénol sur le charbon actif (CA) modifié par traitement du Fer (Fe-CA) <sup>[47]</sup>.

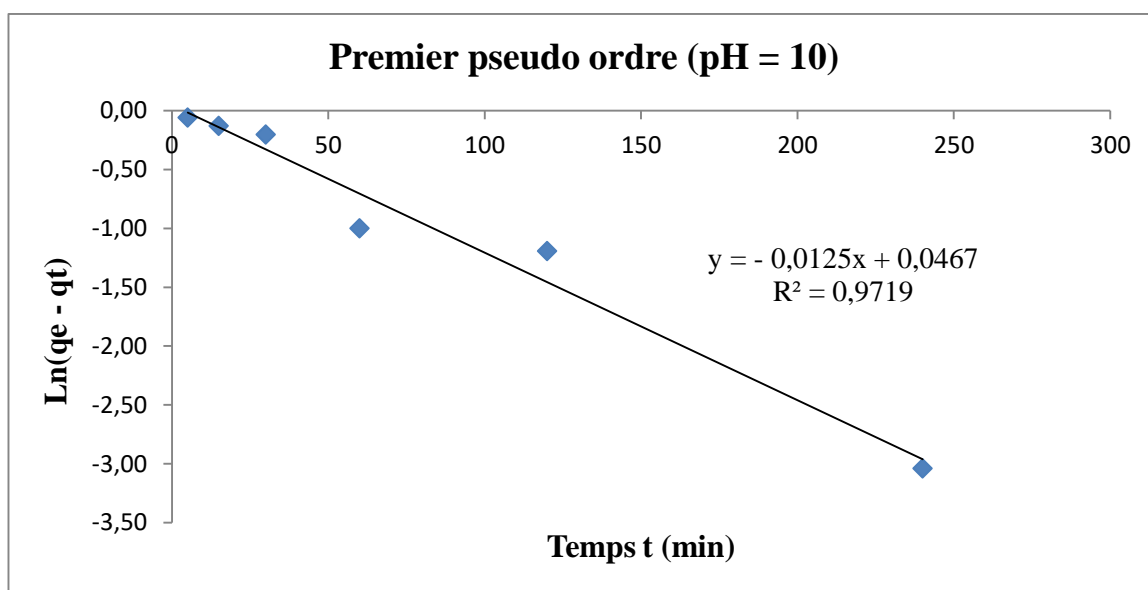
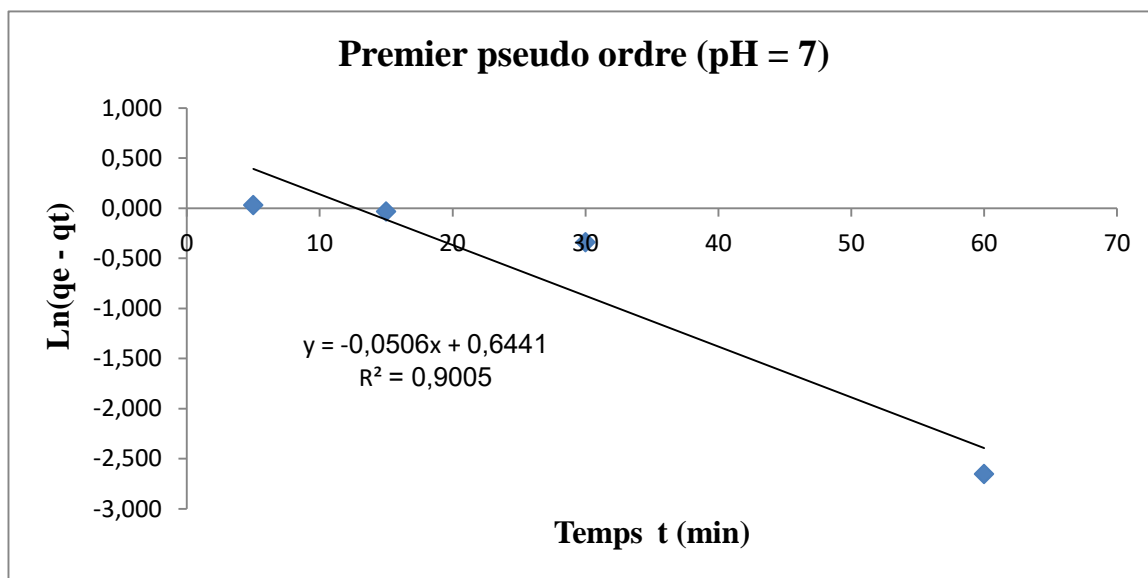
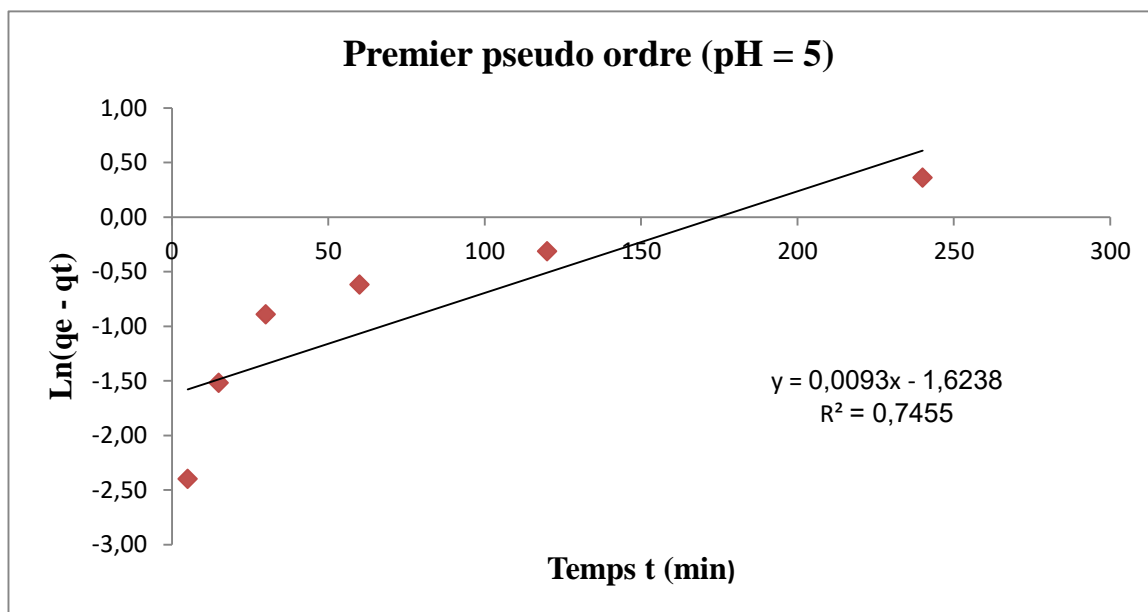
D'après les résultats obtenus on a remarqué que pour le milieu acide (pH 5), la phase d'adsorption a été très rapide et ceci pour un temps réactionnel d'environ 5 min ou on obtient le maximum d'adsorption. Malheureusement, après 5 min, le processus inverse de la phase désorption prend place. Pour le milieu neutre (pH = 7), la même allure précédente a été observée, mais dans ce cas le maximum d'adsorption a été obtenu pour un temps plus large (60 min). L'avantage pour ce cas est que le processus inverse (désorption) devient moins important. Enfin, pour le basique (pH = 10), le temps d'adsorption maximal devient très important, avec l'absence du processus inverse de désorption pour l'intervalle de temps adopté (240 min). L'allure de la courbe d'adsorption est typique à une augmentation rapide pour les faibles temps réactionnels et elle est lente (stabilisation) pour les temps plus importants. Malgré que les quantités maximales adsorbées du phénol à différents pH n'aient pas été très différentes, la quantité maximale absorbée a été enregistrée pour le pH = 10

### III.2.1. Modèle cinétique du premier pseudo ordre

Afin de tester modèle cinétique du modèle du premier pseudo ordre pour l'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisé de type X, on a tracé la variation de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du 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.

<b>pH = 5</b>						
<b>t (min)</b>	5	15	30	60	120	240
<b>Ce (ppm)</b>	29,56	30,08	30,85	31,36	32,13	34,95
<b>qt (mg/g)</b>	5,11	4,98	4,97	4,66	4,47	3,76
<b>Ln (qe – qt )</b>	-2,40	-1,52	-0,89	-0,62	-0,31	0,36
<b>pH = 7</b>						
<b>t (min)</b>	5	15	30	60	120	240
<b>Ce (ppm)</b>	32,13	31,87	30,85	28,28	29,56	32,38
<b>qt (mg/g)</b>	4,47	4,53	4,79	5,43	5,11	4,40
<b>t/qt</b>	1,12	3,31	6,27	11,05	23,49	54,50
<b>Ln (qe – qt )</b>	0,032	-0,033	-0,340	-2,652	-0,939	0,092
<b>pH = 10</b>						
<b>t (min)</b>	5	15	30	60	120	240
<b>Ce (ppm)</b>	35,46	35,21	34,95	33,15	32,90	31,87
<b>qt (mg/g)</b>	3,63	3,70	3,76	4,21	4,28	4,53
<b>Ln (qe – qt )</b>	-0,06	-0,13	-0,20	-1,00	-1,19	-3,04



**Figures III.1 :** Modélisation la variation linéaire de Ln (q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>) 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 premier pseudo ordre, déterminés pour différents pH du milieu réactionnel.

	pH		
	5 (acide)	7 (neutre)	10 (basique)
$q_e$ (mg/g)	1,009	0,951	1,048
$k$	-1,623	-0,644	0,048

Pour le pH = 5, la figure III.1 montre que le modèle n'est pas approprié, car la variation étudiée n'est pas linéaire. En plus, pour ce pH, où la phase de désorption est prédominante, la modélisation de la désorption n'a pas d'intérêt dans ce cas.

Concernant le milieu neutre (pH = 7). Le modèle linéaire a été obtenue avec un coefficient de corrélation assez important ( $R^2 = 90,05\%$ ), donc, le modèle du pseudo premier ordre peut être considéré comme approprié pour la phase d'absorption seulement (c-à-d  $t_{max} = 60$  min), Car la phase de désorption va donner une autre droite avec différents valeurs de paramètres du modèle considéré.

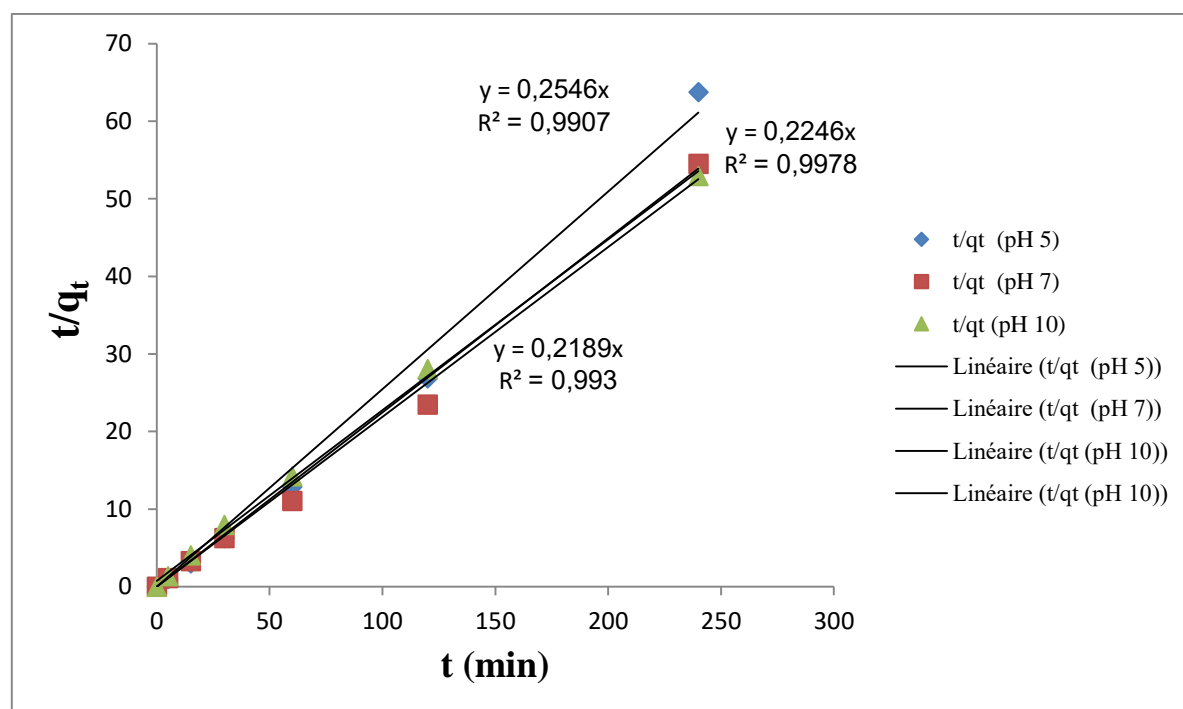
Finalement le milieu basique semble présenter une meilleure approche pour le modèle considéré, avec un excellent coefficient de corrélation ( $R^2 = 97,19\%$ ),

### III.2.2. Modèle cinétique du second pseudo ordre de Lagergren

De même manière que précédemment, on procède à tester un autre modèle cinétique qui est celui du pseudo second ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénol sur cette zéolithe synthétisé. Dans ce cas, on vise à déterminer une relation linéaire entre la variation de  $(t/q_t)$  en fonction du temps (t) et ceci pour différents pH (5, 7 et 10). Les données expérimentales nécessaires pour tester ce modèle sont récapitulées dans le tableau III.2.

Tableau III. 2 : Paramètres du modèle cinétique du second pseudo ordre de Lagergren.

pH = 5						
t (min)	5	15	30	60	120	240
C <sub>e</sub> (ppm)	29,56	30,08	30,85	31,36	32,13	34,95
q <sub>t</sub> (mg/g)	5,11	4,98	4,97	4,66	4,47	3,76
t/q <sub>t</sub>	0,98	3,01	6,27	12,87	26,86	63,78
pH = 7						
t (min)	5	15	30	60	120	240
C <sub>e</sub> (ppm)	32,13	31,87	30,85	28,28	29,56	32,38
q <sub>t</sub> (mg/g)	4,47	4,53	4,79	5,43	5,11	4,40
t/q <sub>t</sub>	1,12	3,31	6,27	11,05	23,49	54,50
pH = 10						
t (min)	5	15	30	60	120	240
C <sub>e</sub> (ppm)	35,46	35,21	34,95	33,15	32,90	31,87
q <sub>t</sub> (mg/g)	3,63	3,70	3,76	4,21	4,28	4,53
t/q <sub>t</sub>	1,38	4,06	7,97	14,25	28,07	52,96



Figures III.2 : Modélisation la variation linéaire de  $(t/q_t)$  en fonction du temps pour le modèle cinétique du second pseudo ordre de Lagergren, à différents pH.

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

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

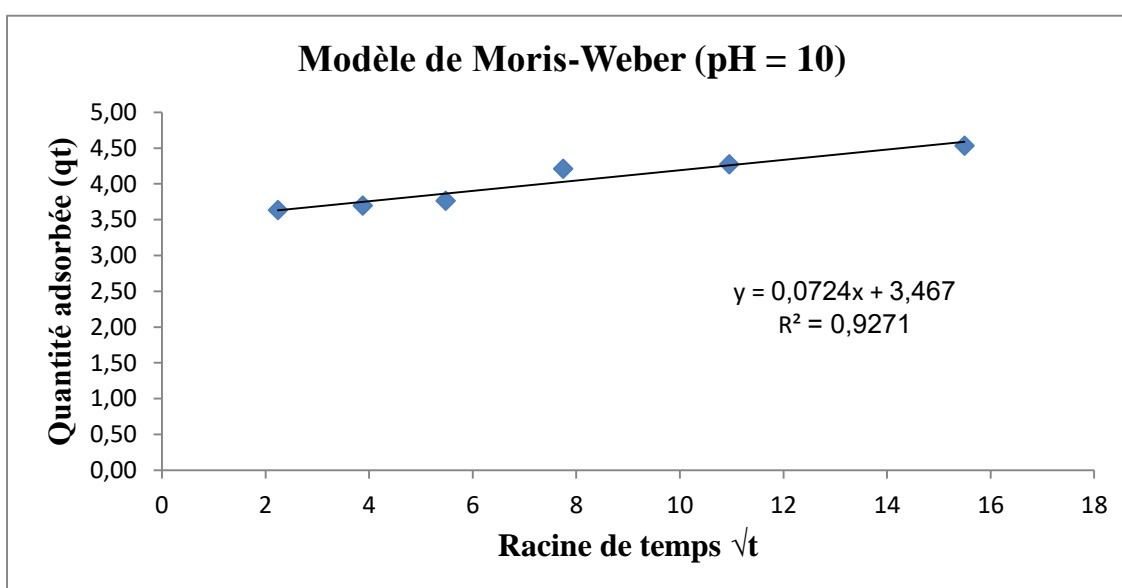
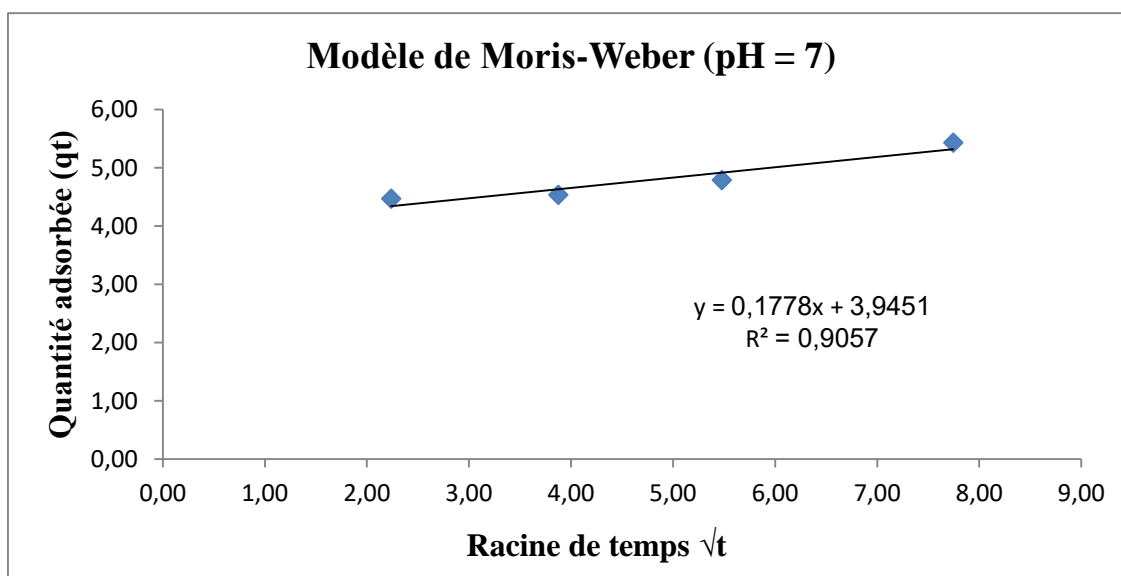
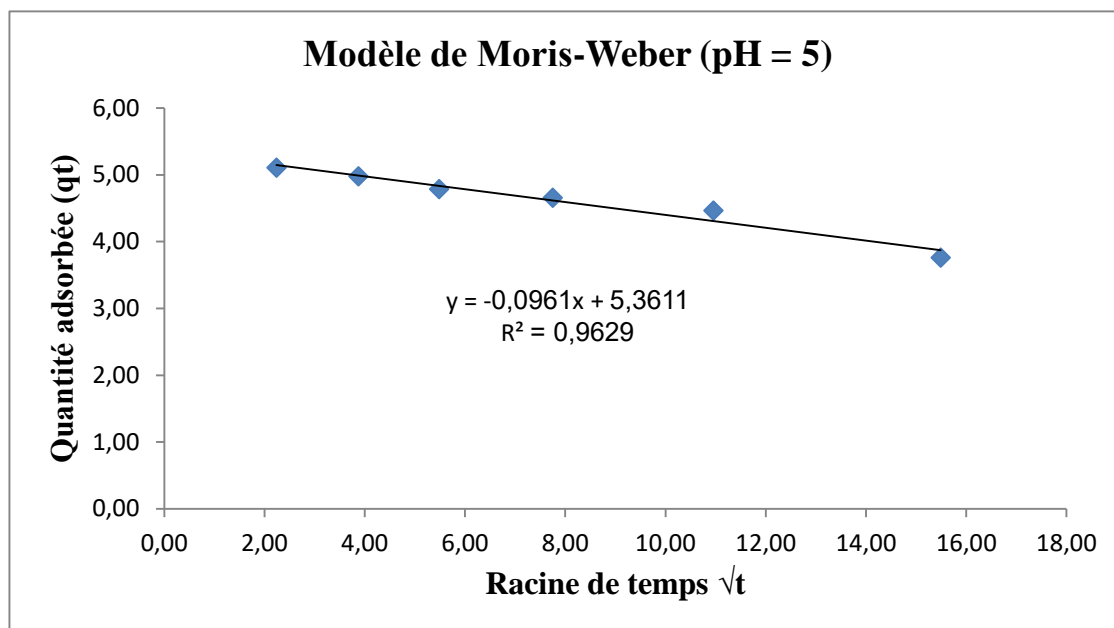
	pH		
	5 (acide)	7 (neutre)	10 (basique)
<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	3.8	4.4	4.6
<b>k</b>	-0,038	-0,050	0,048

D'après les résultats obtenus, on remarque que le modèle Lagergren est très favorable pour modéliser la cinétique du processus d'adsorption du phénol et ceci pour les différents pH investigués avec des coefficients de corrélation des droites linaires de  $R^2 = 99,07$  ;  $99,78$  et  $99,30\%$  pour les pH 5, 7 et 10, respectivement. On observe, que pour les deux pH 7 et 10, les paramètres du modèle sont semblables. Ce qui signifie que pour le milieu neutre ou basique, le processus n'est pas très affecté par le pH, et est plus favorable pour l'adsorption avec des quantités maximales adsorbées très semblables (4,4 et 4,6 mg/g).

En conclusion les résultats montrent que le modèle du pseudo second ordre (caractérise l'adsorption chimique : échange d'ions) est plus approprié pour décrire la cinétique réactionnel et ceci en comparaison avec celui du pseudo premier ordre (qui caractérise l'adsorption physique).

### III.2.3. Modèle cinétique de Moris-Weber

Afin de tester modèle cinétique de Moris-Weber pour l'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisé de type X, on a tracé la variation de quantité adsorbée ( $q_t$ ) en fonction de la racine de temps  $\sqrt{t}$  (Figure III.3) et ceci en se basant sur les données expérimentales récapitulées dans le tableau III.3.



**Figures III.3 :** Modélisation de la quantité du phénol adsorbée en fonction de la racine carré du temps pour le modèle de Moris-Weber (à différents pH).

**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 adsorbée ( $q_t$ )		
		pH 5	pH 7	pH 10
5	2,24	5,11	4,47	3,63
15	3,87	4,98	4,53	3,7
30	5,48	4,79	4,79	3,76
60	7,75	4,66	5,43	4,21
120	10,95	4,47	5,11	4,28
240	15,49	3,76	4,4	4,53

Les résultats de détermination des paramètres de modèle cinétique de Moris-Weber sont récapitulés dans le Tableau III. 3.1.

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

	pH		
	5 (acide)	7 (neutre)	10 (basique)
<b>k</b>	- 0.0961	0.18	0.07
<b>C</b>	5.36	3.95	3.47

D'après les résultats obtenus, on remarque que le modèle de Moris-Weber peut être aussi utilisé, mais avec une moindre mesure, car les coefficients de corrélations obtenues pour ce modèle sont légèrement inférieures à ceux du modèle de Lagergren, avec  $R^2 = 96,29 ; 90,57$  et  $92,71\%$  pour les pH 5, 7 et 10, respectivement.

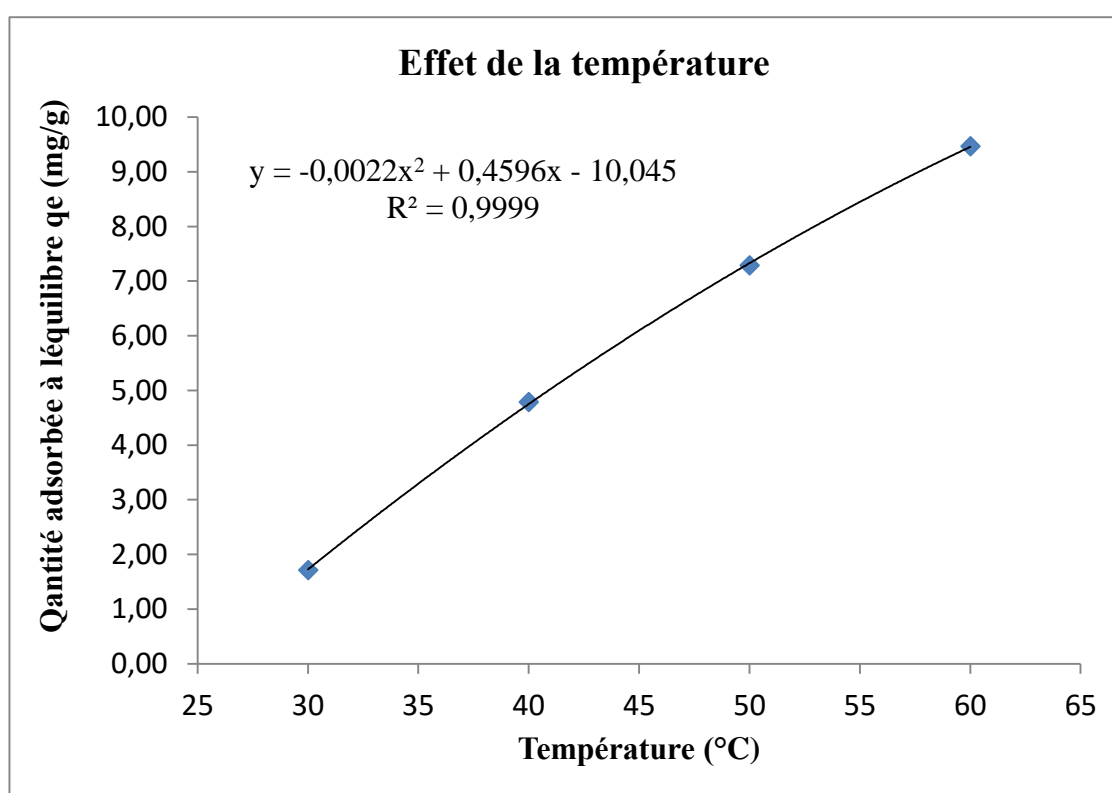
D'après les paramètres du modèle Moris-Weber (Tableau III.3.3), et en particulier le paramètre C (qui caractérise l'épaisseur de la couche limite : résistance au transfert par adsorption), on observe que pour les pH 7 et 10, les valeurs de C sont semblables et inférieur à celui du pH 5. C'est faibles valeurs de résistance sont témoin de la meilleur adsorption pour le milieu neutre et le milieu basique comme il a été obtenue précédemment avec le modèle de Lagergren. Enfin, le modèle de Moris-Weber qui caractérise la diffusion intramoléculaire, peut être aussi employé pour d écrire le processus d'adsorption (modèle plus simple).

### III.3. 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 <sub>e</sub> (ppm)	43,15	30,85	20,85	12,13
q <sub>e</sub> (mg/g)	1.71	4.79	7,29	9,47



**Figure III.4 :** Variation de la quantité adsorbée sur la zéolithe Na-X en fonction de la température réactionnelle.

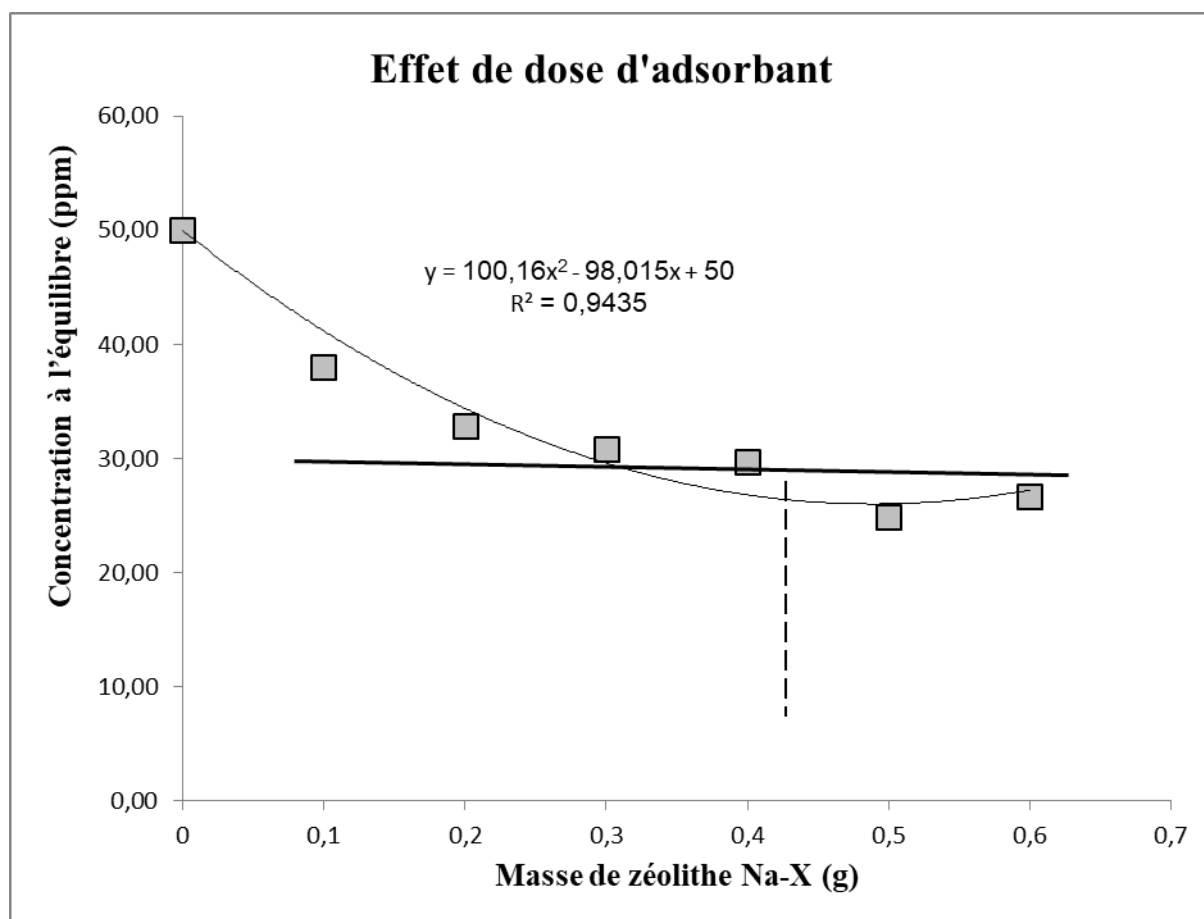
D'après cette figure III.4, pour des températures de 30 à 60°C, on observe une augmentation progressive de la quantité du phénol adsorbée (c'est-à-dire une augmentation de la quantité). Cette augmentation de quantité a été modélisée par une équation quadratique polynomiale avec un excellent coefficient de corrélation ( $R^2 = 99,99\%$ ). En conclusion, l'adsorption à 60°C est préférée selon ces résultats.

### III.4. Effet de la dose d'adsorbant

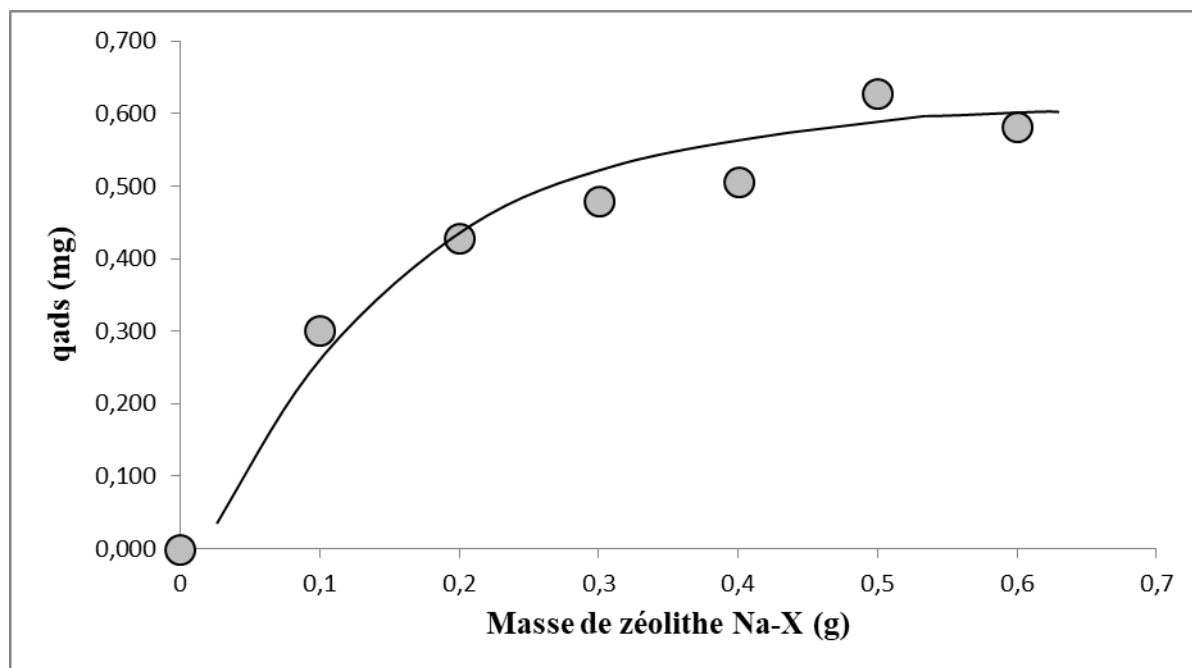
L'influence de la masse d'adsorbant sur phénol a été étudiée en augmentant la quantité de dose d'adsorbant (zéolithe) de 0,1 g à 0,6 g et les résultats sont présentés sur la figure III.5 et aussi dans le tableau III.5.

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

m (g)	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
C <sub>e</sub> (ppm)	50,00	38,00	32,85	30,79	29,77	24,90	26,69
q <sub>e</sub> (mg/g)	0,00	3,00	4,28	5,05	4,47	6,27	5,82



**Figure III.5 :** Évolution de la concentration résiduaire 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 représentée sur la Fig. III.5. La courbe semble décroître de façon exponentielle, avec une diminution rapide de la concentration résiduelle, puis stabilisation de cette concentration au-delà d'une masse de 0,3 g d'adsorbant.

De même, il est également intéressant de présenter l'évolution de la quantité de phénol absorbée au temps par gramme de zéolithe (mg/g) en fonction de la dose de cette dernière (Fig. III.5.1). Cette fois-ci, l'évolution est à l'opposé de ce qui a été démontré pour la concentration résiduelle, avec la présence des deux phases décrits au part avant (variation rapide, puis stabilisation).

En augmentant la masse des adsorbants de 0,1 g à 0,3 g, l'efficacité d'élimination du phénol est passée de 5,05 (mg/g) à 5,82 (mg/g). Plus de 0,3 gramme. Cela était attendu en raison de l'augmentation du nombre de sites actifs de l'adsorbant. Les quantités d'adsorption de phénol étaient presque constantes avec la masse de Na-X augmentant au-delà de 0,3 g, ce qui pourrait être attribué à l'interférence du site actif à une masse adsorbante plus élevée <sup>[48]</sup>.

### III.5. Modélisations du processus d'adsorption

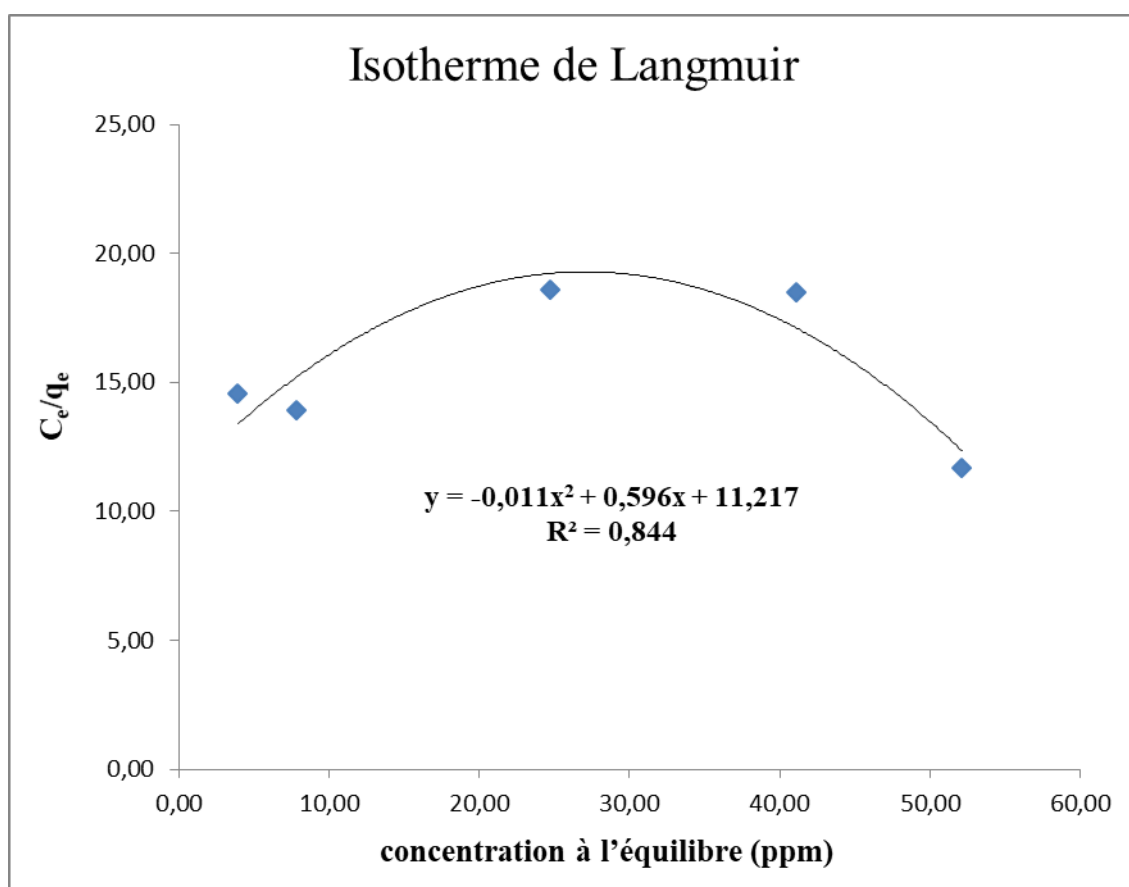
#### III.5.1. Modélisations d'isothermes d'adsorption

##### III.5.1.1. Modèle isotherme de Langmuir

Afin de tester le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisé de type X, on a tracé la variation de  $C_e/q_e$  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.

$C_i$ (ppm)	5	10	30	50	70
$C_e$ (ppm)	3,92	7,77	24,69	41,10	52,13
$q_e$ (mg/g)	0,27	0,56	1,33	2,22	4,47
$C_e/q_e$	14,57	13,93	18,61	18,48	11,67



**Figure.III.6.** Test du modèle isotherme de Langmuir de l'absorption phénol sur la zéolithe Na-X.

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.

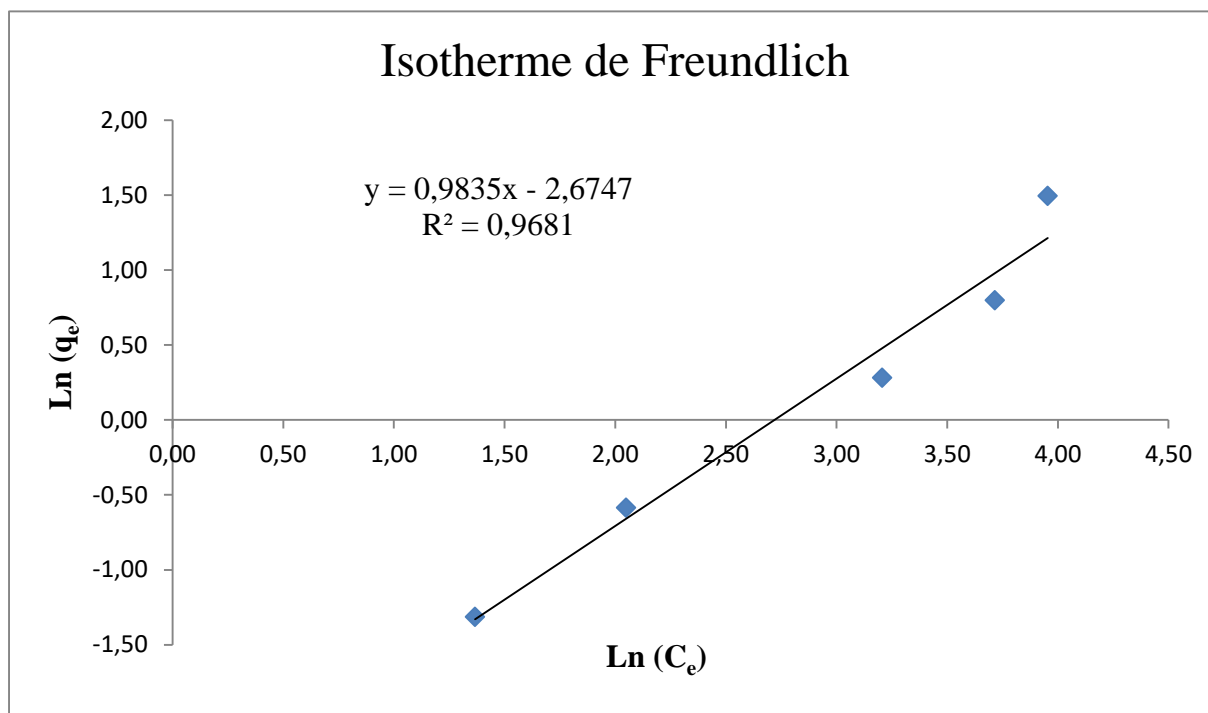
### III.5.1.2. Modèle isotherme de Freundlich

Dans cette partie, on a testé un autre modèle d'absorption qui est le modèle d'isotherme de Freundlich. Pour cela on a tracé la variation de  $\text{Ln}(q_e)$  en fonction  $\text{Log}(C_e)$ . 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.

<b><math>C_i</math> (ppm)</b>	5	10	15	20	70
<b><math>C_e</math> (ppm)</b>	3,92	7,77	24,69	41,10	52,13
<b><math>q_e</math> (mg/g)</b>	0,27	0,56	1,33	2,22	4,47
<b><math>\text{Ln}(q_e)</math></b>	-1,31	-0,58	0,28	0,80	1,50
<b><math>\text{Ln}(C_e)</math></b>	1,37	2,05	3,21	3,72	3,95

D'après la figure III.7, le tracé de  $\text{Ln}(q_e)$  en fonction  $\text{Ln}(C_e)$  a permis d'obtenir une équation d'une droite. On remarque une grande valeur du coefficient de corrélation linéaire ( $R^2 = 96,81\%$ ) entre les données expérimentales et l'équation linéarisée du modèle de Freundlich, qui décrit dans ce cas l'adsorption du phénol sur la zéolithe FAU-X. En conclusion, et à l'inverse du modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich est approprié pour décrire ce phénomène d'adsorption.



**Figure III.7.** Modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich pour l'adsorption phénol sur la zéolite Na-X.

Les valeurs de  $K_F = 0,068$  et  $1/n = 0,22$  ( $n = 4,54$ ) ont été déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente des régressions linéaires comme le montre la Fig. III.7. La valeur  $1/n$  calculée pour Na-X se situe dans la plage  $0 < (1/n) < 1$ , indiquant que cette adsorption est de type physique et elle est favorable. En plus, la valeur de  $n$  qui appartient à cet intervalle  $1 > n > 10$  indique une excellente adsorption.

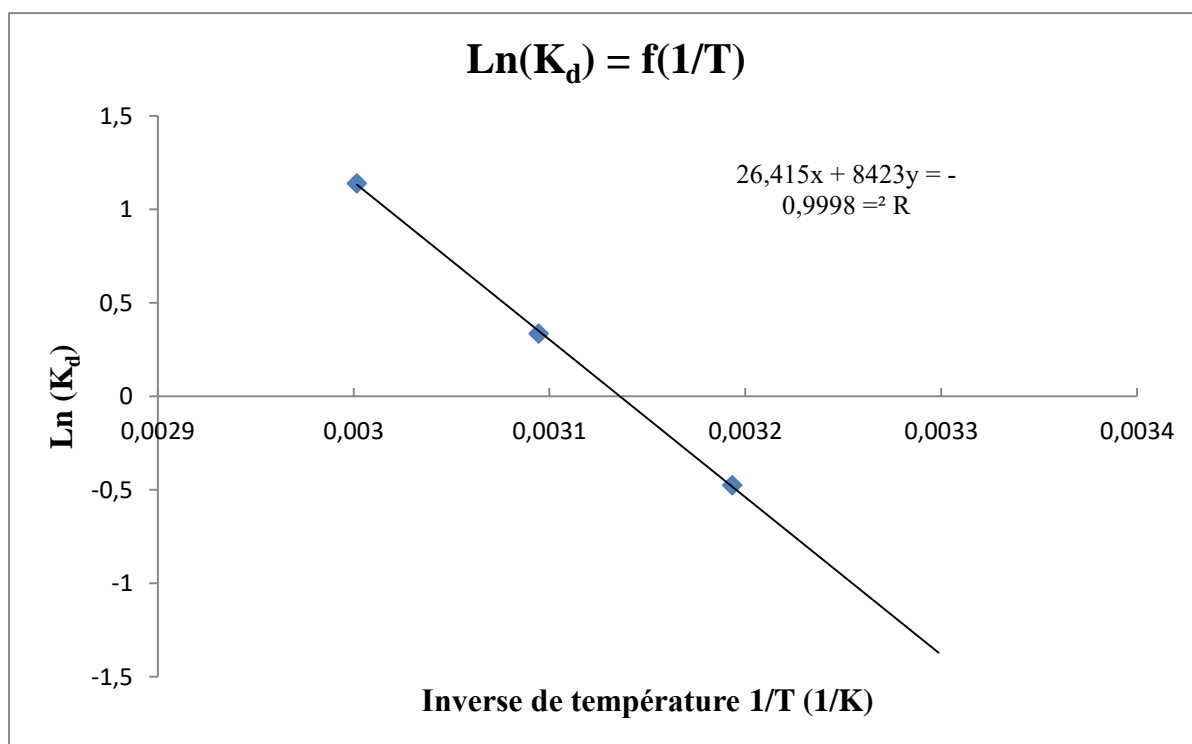
D'après les résultats obtenus, on observe que le modèle de Freundlich présente un excellent ajustement, et donc, l'adsorption du phénol peut être expliquée par une adsorption à multicouches, qui se produit sur des sites homogènes spécifiques au sein de la zéolite Na-X.

### III.5.2. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

En utilisant les valeurs déterminées expérimentalement (Tableau III.8), l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et l'entropie  $\Delta S^\circ$  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-X

<b>T (°C)</b>	30	40	50	60
<b>C<sub>e</sub> (ppm)</b>	43.15	30.85	20.85	12.13
<b>K<sub>d</sub></b>	0.159	0.621	1.399	3.123
<b>1/T (K<sup>-1</sup>)</b>	0.00330	0.00319	0.00309	0.003
<b>Ln (K<sub>d</sub>)</b>	-1.841	-0.477	0.335	1.139



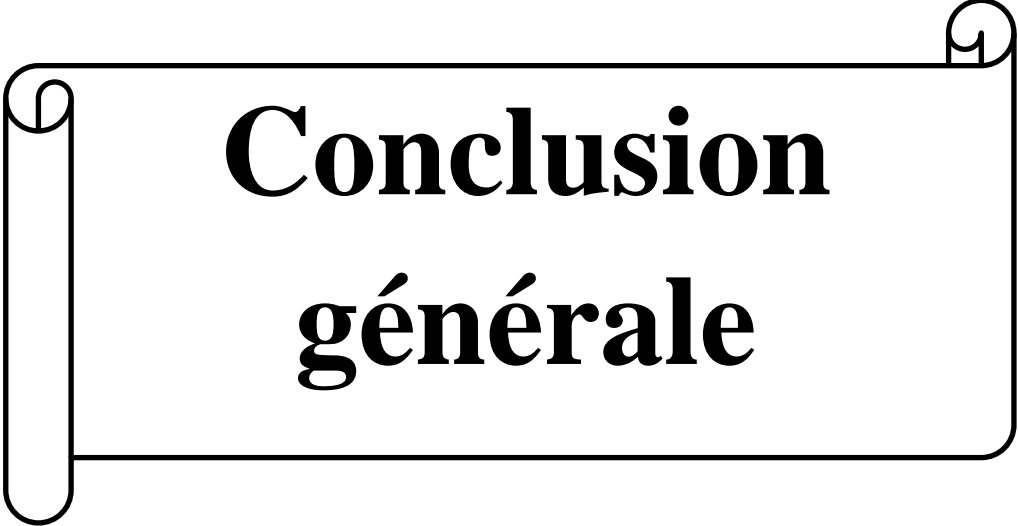
**Figure III.8** : Estimation des paramètres thermodynamiques (enthalpie  $\Delta H^\circ$  et entropie  $\Delta S^\circ$ ) d'adsorption du phénol sur la zéolithe type FAU-X en utilisant la technique de droite expérimentale reliant  $\text{Ln}(K_d)$  en fonction de  $1/T$ .

Les résultats de détermination des paramètres thermodynamiques sont récapitulés dans le Tableau III.9.

**Tableau III.8.1.** Paramètres thermodynamiques (enthalpie  $\Delta H^\circ$ , entropie  $\Delta S^\circ$  et énergie libre  $\Delta G^\circ$ ) d'adsorption du phénol sur la zéolithe type FAU-X

Enthalpie $\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	Entropie $\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	Énergie libre $\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			
		30°C	40°C	50°C	60°C
70,03	0,22	3,47	1,27	-0,93	-3,12

La valeur estimée de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  est positive (Tableau III.8.1), 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 et plus spécialement favorisée à 60°C. Plus précisément, à partir d'une température  $T > 45,6^\circ\text{C}$  (température estimée qui correspond à une valeur nulle d'énergie libre), le processus d'adsorption devient spontané.



**Conclusion  
générale**

### Conclusion générale

Les expériences menées sur l'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisée FAU-X montre que ce support est très bien adapté pour récupérer le phénol à partir des solutions aqueuses. La cinétique d'absorption du phénol est rapide, avec un temps de contact ne dépassant pas 60 min, et l'absorption 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). L'étude effet de dose a montré que à partir de 0,3 g de zéolite on observe une stabilisation de la quantité du phénol adsorbé ( $\approx 6$  mg/g).

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 encourager pour valider ces derniers.

## Références biographiques



## Références biographiques

- [1] Banat, F. A., et al. "Adsorption of phenol by bentonite." *Environmental pollution* 107.3 (2000) : 391-398
- [2] Esplugas, Santiago, et al. "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation." *Water research* 36.4 (2002): 1034-1042.
- [3] Liu, Qing-Song, et al. "Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers." *Chemical engineering journal* 157.2-3 (2010): 348-356
- [4] Gupta, Vinod K, et al. "Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO<sub>2</sub>/UV in aqueous suspensions." *Materials science and engineering: C* 32.1 (2012): 12-17
- [5] Gupta, V. K, and Arunima Nayak. "Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles." *Chemical engineering journal* 180 (2012): 81-90.
- [6] Saleh, Tawfik A., and Vinod K. Gupta. "Column with CNT/magnesium oxide composite for lead (II) removal from water." *Environmental science and pollution research* 19.4 (2012): 1224-1228.
- [7] Fortuny, A., J. Font, and A. Fabregat. "Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental* 19.3-4 (1998): 165-173.
- [8] Saleh, Tawfik A., and Vinod 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." *Journal of colloid and interface science* 371.1 (2012): 101-106.
- [9] Gupta, Vinod Kumar, et al. "Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review." *Advances in colloid and interface science* 193 (2013): 24-34.
- [10] Mittal, Alok, et al. "Adsorptive removal of hazardous anionic dye "Congo red" from wastewater using waste materials and recovery by desorption." *Journal of colloid and interface science* 340.1 (2009): 16-26.
- [11] Lin, S. H., and Y. F. Wu. "Catalytic wet air oxidation of phenolic wastewaters." *Environmental Technology* 17.2 (1996): 175-181.
- [12] Mozia, Sylwia, and Maria Tomaszewska. "Treatment of surface water using hybrid processes—adsorption on PAC and ultrafiltration." *Desalination* 162 (2004): 23-31.
- [13] Lazarova, Z., and S. Boyadzhieva. "Treatment of phenol-containing aqueous solutions by membrane-based solvent extraction in coupled ultrafiltration modules." *Chemical Engineering Journal* 100.1-3 (2004): 129-138.

- [14] Kujawski, Wojciech, et al. "Removal of phenol from wastewater by different separation techniques." *Desalination* 163.1-3 (2004): 287-296.
- [15] Rzeszutek, Kathy, and Art Chow. "Extraction of phenols using polyurethane membrane." *Talanta* 46.4 (1998): 507-519.
- [16] Alderman, N. Scott, Adeola L. N'Guessan, and Marianne C. Nyman. "Effective treatment of PAH contaminated Superfund site soil with the peroxy-acid process." *Journal of hazardous materials* 146.3 (2007): 652-660.
- [17] Annachhatre, A. P., and S. H. Gheewala. "Biodegradation of chlorinated phenolic compounds." *Biotechnology Advances* 14.1 (1996): 35-56.
- [18] Sano, Noriaki, et al. "Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46.6 (2007): 513-519.
- [19] Guo, Zhifeng, Ruixin Ma, and Guojun Li. "Degradation of phenol by nanomaterial TiO<sub>2</sub> in wastewater." *Chemical engineering journal* 119.1 (2006): 55-59.
- [20] Saleh, Tawfik A., Abdulaziz A. Al-Saadi, and Vinod Kumar Gupta. "Carbonaceous adsorbent prepared from waste tires: experimental and computational evaluations of organic dye methyl orange." *Journal of Molecular Liquids* 191 (2014): 85-91.
- [21] El-Naas, Muftah H., Sulaiman Al-Zuhair, and Manal Abu Alhaija. "Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon." *Chemical engineering journal* 162.3 (2010): 997-1005.
- [22] Bergaoui, Manel, et al. "Novel insights into the adsorption mechanism of methylene blue onto organo-bentonite: Adsorption isotherms modeling and molecular simulation." *Journal of molecular liquids* 272 (2018): 697-707.
- [23] Naseem, Khalida, et al. "Adsorptive removal of heavy metal ions using polystyrene-poly (N-isopropylmethacrylamide-acrylic acid) core/shell gel particles: adsorption isotherms and kinetic study." *Journal of Molecular Liquids* 277 (2019): 522-531.
- [24] Rezakazemi, Mashallah, and Saeed Shirazian. "Lignin-chitosan blend for methylene blue removal: adsorption modeling." *Journal of Molecular Liquids* 274 (2019): 778-791.

- [25] Naushad, Mu, et al. "Green and eco-friendly nanocomposite for the removal of toxic Hg (II) metal ion from aqueous environment: adsorption kinetics & isotherm modelling." *Journal of Molecular Liquids* 279 (2019): 1-8.
- [26] Baker, Hutaf M., and Raed Ghanem. "Evaluation of treated natural zeolite for the removal of o-chlorophenol from aqueous solution." *Desalination* 249.3 (2009): 1265-1272.
- [27] S. Syamsiah, I.S. Hadi, Adsorption cycles and effect of microbial population on phenol removal using natural zeolit, *Sep. Purif. Technol.* 34 (2004) 125–133. doi:10.1016/S1383-5866(03)00186-2.
- [28] Damjanović, Ljiljana, et al. "The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents." *Journal of hazardous materials* 184.1-3 (2010): 477-484.
- [29] Hashemi, Monireh Sadat Hosseini, Fatemeh Eslami, and Ramin Karimzadeh. "Organic contaminants removal from industrial wastewater by CTAB treated synthetic zeolite Y." *Journal of Environmental Management* 233 (2019): 785-792.
- [30] Mojoudi, N., et al. "Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies." *Scientific Reports* 9.1 (2019): 1-12.
- [31] Djeflal, Nadjiba, and Mohammed Benbouzid. "Application de la zéolite préparée à partir de source naturelle pour l'élimination des polluants." (2017): 20-21
- [32] Djeflal, Nadjiba, and Mohammed Benbouzid. "Application de la zéolite préparée à partir de source naturelle pour l'élimination des polluants." (2017).
- [33] Park, Kwang-Hyun, et al. "Adsorption characteristics of phenol on novel corn grain-based activated carbons." *Microporous and Mesoporous Materials* 127.1-2 (2010): 1-8.
- [34] Carvajal-Bernal, Ana María, et al. "Adsorption of phenol and 2, 4-dinitrophenol on activated carbons with surface modifications." *Microporous and mesoporous materials* 209 (2015): 150-156.
- [35] Crawford, Jewell, et al. "Toxicological profile for phenol." (2008).
- [36] Ehtash, Moamer. Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants. Diss. INSA de Rouen, 2011.
- [37] He, Yuanzhen, and Hefa Cheng. "Degradation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) and its precursor dimethylamine (DMA) in mineral micropores induced by microwave irradiation." *Water research* 94 (2016): 305-314.

- [38] Liu, Y. J., A. N. Zhang, and X. C. Wang. "Biodegradation of phenol by using free and immobilized cells of *Acinetobacter* sp. XA05 and *Sphingomonas* sp. FG03." *Biochemical Engineering Journal* 44.2-3 (2009): 187-192.
- [39] Nwanyannwu, C. E., and G. O. Abu. "Biodegradation of phenol at low and high doses by bacterial strains indigenous to Okrika River in the Niger Delta of Nigeria." *J. Res. Biol* 3.3 (2013): 911-921.
- [40] De Ridder, David J., et al. "Zeolites for nitrosamine and pharmaceutical removal from demineralised and surface water: Mechanisms and efficacy." *Separation and purification technology* 89 (2012): 71-77.
- [41] Crawford, Jewell, et al. "Toxicological profile for phenol." (2008).
- [42] Basha, K. Mahammedilyas, Aravindan Rajendran, and Viruthagiri Thangavelu. "Recent advances in the biodegradation of phenol: a review." *Asian J Exp Biol Sci* 1.2 (2010): 219-234.
- [43] R. Aiello, J. B. Nagy, G. Giordano, A. Katovic et F. Testa, Isomorphous substitution in zeolites, *Comptes Rendus de Chimie*, 2005, 8,321-329.
- [44] Ehtash, Moamer. *Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants*. Diss. INSA de Rouen, 2011.
- [45] 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.
- [46] Déjeux, Jean. "Littérature nord-africaine d'expression française: Etat présent de la production littéraire et des travaux universitaires." *L'Esprit Créateur* 12.4 (1972): 243-261.
- [47] Channa, Abdul Majid, et al. "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of removal of phenol from aqueous solution using surface engineered chemistry." *Heliyon* 5.6 (2019): e01852.
- [48] Mishra, P. C., and R. K. Patel. "Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents." *Journal of hazardous materials* 168.1 (2009) : 319-325.
- [49] Lillerud, HRaKP, and H. Robson. "Verified Synthesis of Zeolitic Materials." (2001): 2001-2005.

**عنوان المذكرة:**

دراسة امتصاص الفينول على الزيوليت من نوع FAU-X

**اللقب:** بهاز**الإسم:** خثير**الموخر:** قورين النذير**اللقب:** نواصر**الإسم:** خالد**ملخص:**

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة امتصاص الفينول على الزيوليت المصنعة فوجاسيت Faujasite من نوع Na-X. في هذه الدراسة، تم فحص العوامل المختلفة التي تؤثر على عملية الامتزاز هذه، وهي: حموضة الوسط، والتركيز الأولي، ودرجة حرارة التفاعل، وكمية الزيوليت (أو جرعة 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 الإمتصاص 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 ( $\Delta H^{\circ}$ ) والإنتروبي ( $\Delta S^{\circ}$ ) والطاقة الحرة  $\Delta G^{\circ}$ .

**كلمات مفتاحية:**

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

**Memory title:** Study of phenol adsorption on FAU-X type zeolite**Name:** BHAZ**First name:** Khatir**Directed by:** GOURINE Nadhir**Name:** NOUACER**First name:** Khaled**Abstract:**

The aim of the present work is to study the adsorption of phenol on the synthesized Faujasite type zeolite Na-X. 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  $\Delta H^{\circ}$ , the entropy  $\Delta S^{\circ}$  and the free energy  $\Delta G^{\circ}$  were also estimated.

**Key words:**

Phenol; Zeolite; FAU-X; 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-X**Nom :** BHAZ**Prénom :** Khatir**Encadreur :** GOURINE Nadhir**Nom :** NOUACER**Prénom :** Khaled**Résumé :**

Le but de ce travail est d'étudier l'adsorption du phénol sur la zéolithe synthétisée Faujasite de type Na-X. 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  $\Delta H^{\circ}$ , l'entropie  $\Delta S^{\circ}$  et l'énergie libre  $\Delta G^{\circ}$  ont été aussi estimés.

**Mots clés :**

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