

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE DE DOCTORAT

Présenté Par

OMAR BOUCHHER

EN VUE DE L'OBTENTION D'UN DIPLOME DE **DOCTORAT**
EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie de l'Environnement

TITRE

**ELIMINATION DES MICROPOLLUANTS DES EAUX USEES
PAR ADSORPTION SUR MATERIAUX NANOSTRUCTURES
DE TYPE ZSM-5 ET 13X**

Devant le jury composé de :

Mr MESSAOUD-BOUREGHDA Mohamed Ezzine	MCA (UMBB)	Président
Mr BENRACHEDI Khaled	Professeur (UMBB)	Directeur de thèse
Mr MOUFFOK Benali	Professeur (UDLSBA)	Examineur
Mr AOUDJ Salaheddine.	MCA (USDB1)	Examineur
Mr AKSAS Hammouche	MCA (UMBB)	Examineur
Mr CHEKNANE Benamar	Professeur (USDB1)	Examineur
Mr LOUHAB Krim	Professeur (UMBB)	Invité

Année Universitaire 2020/2021

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تصنيع مواد هجينة، عضوية وغير عضوية، عن طريق تعديل سطح نوعين من الزيوليت الاصطناعي 13X و ZSM-5 عن طريق تطعيمها بمجموعات من السيلان العضوي من نوع ثلاثي ميثيل كلورو سيلان (TMCS) للحصول على مواد هجينة طاردة للماء بهدف تحسين نشاط وانتقائية واستقرار هذه المواد وزيادة قدرتها على امتصاص الملوثات العضوية مما يسمح باستخدامها كمتزازات فعالة لإزالة الفينول من المياه المستعملة. لقد تم تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لهذه المواد، قبل وبعد تطعيمها، باستعمال تقنيات تحليل مختلفة (DRX و FTIR و BET و MEB). ان نتائج تحليل الزيوليتات بعد التطعيم، باستعمال تقنية DRX، اثبت ان تطعيم أسطح الزيوليتات بمجموعات عضوية لا يؤثر على بنائها البلوري. كما ان نتائج تحليل الزيوليتات بعد التطعيم باستعمال تقنية FT-IR أظهرت قمم امتصاص جديدة في مجال العدد الموجي من 2962 سم⁻¹ الى 2963 سم⁻¹ وهو مجال خاص باهتزازات مجموعة ثلاثي ميثيل سيليل $Si(CH_3)_3$ ، مما يؤكد نجاح عملية تطعيم السيلان العضوي على سطح الزيوليتات. ان نقصان المساحة النوعية للزيوليتات والتغير الطفيف في مورفولوجيا أسطحها بعد تطعيمها، حسب نتائج التحليل باستعمال تقنية BET وتقنية MEB يؤكدان أيضا نجاح عملية تطعيم الزيوليتات وتحويلها الى مواد هجينة قادرة على امتزاز الملوثات العضوية.

تمت دراسة امتزاز الفينول بواسطة الزيوليتات قبل وبعد تطعيمها وذلك بدراسة أهم العوامل المؤثرة، مثل كتلة المادة المازة، والتركيز الأولي للفينول، ودرجة الحموضة، ومدة التلامس ودرجة الحرارة، على سعة امتزاز هذه المواد للفينول. لقد تم نمذجة منحنيات الامتزاز متساوي الحرارة باستخدام نموذج لانجموير وفروندليش وتيمكين ودوبينين رادوسكفيتش فتبين أن منحنيات الامتزاز متساوي الحرارة للزيوليتات قبل التطعيم يتوافق جيدا مع نموذج لانجموير بقدرة امتصاص قصوى تبلغ 42,17 ملغ/غ بالنسبة للزيوليت X13 و 37,10 ملغ/غ بالنسبة للزيوليت ZSM-5، أما منحنيات الامتزاز متساوي الحرارة للزيوليتات بعد التطعيم فيتوافق جيدا مع نموذج فروندليش. أما الدراسة الحركية لعملية الامتزاز فقد تمت باستعمال نموذج الدرجة الأولى، ونموذج الدرجة الثانية ونموذج إلفيتش ونموذج الانتشار داخل الجسيمات فتبين ان نموذج الدرجة الثانية يتوافق بشكل أفضل مع النتائج التجريبية لامتزاز الفينول على الزيوليتات قبل وبعد تطعيمها. ان الدراسة التيرموديناميكية لعملية الامتزاز عن طريق دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز سمحت بحساب المقادير التيرموديناميكية ΔS° ، ΔH° و ΔG° فأظهرت النتائج ان امتزاز الفينول بواسطة جميع الزيوليتات المستعملة هي ظاهرة طاردة للحرارة وغير تلقائية أي ان عملية الامتزاز تقل عند زيادة درجة الحرارة.

لقد أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من خلال هذا العمل أن قدرة امتزاز الفينول تزداد مع زيادة حجم المسام وأن تطعيم الزيوليتات بمجموعات عضوية يزيد من قدرتها على طرد جزيئات الماء التي قد تشغل المسامات وتؤثر على عملية الامتزاز وهذا ما أدى الى زياد قدرتها على امتزاز الفينول بحوالي 35%.

الكلمات المفتاحية: زيوليت 13X، زيوليت ZSM-5، تطعيم، ثلاثي ميثيلكلوروسيلان، المجموعات الوظيفية، الامتزاز، الفينول،

Résumé

Ce travail a pour but la synthèse des matériaux hybrides, organique-inorganique, en modifiant la surface de deux zéolithes synthétiques de types ZSM-5 et 13X par greffage d'un organosilane de type Triméthylchlorosilane (TMCS) afin d'obtenir des matériaux plus hydrophobe et par conséquent d'améliorer l'activité, la sélectivité et la stabilité de ces matériaux et d'augmenter leur pouvoir adsorbant des polluants organiques dans le but de les utiliser comme adsorbants pour l'élimination du phénol des eaux usées. Les zéolithes calcinées et greffées ont été caractérisée par différentes techniques d'analyse (DRX, FTIR, BET et MEB). Les résultats DRX des zéolithes greffées confirment que la fonctionnalisation ne détruit pas la structure cristalline des zéolithes. L'analyse FT-IR des matériaux fonctionnalisés montre l'apparition des bandes d'absorption, à 2962 cm^{-1} et 2963 cm^{-1} , attribuée aux vibrations du groupe triméthylsilyl Si $(\text{CH}_3)_3$ ce qui confirme le greffage de ce groupe a la surface des zéolithes commerciales. L'analyse texturale des zéolithes avant et après greffage par BET et par MEB montrent une diminution de la surface spécifique et une légère modification de la morphologie de la surface des zéolithes fonctionnalisés ce qui démontre que les zéolithes commerciales ont été greffés avec succès en utilisant la méthode post-synthèse.

L'adsorption du phénol sur les zéolithes commerciales et fonctionnalisées a été étudié en mode batch. L'effet de certains paramètres comme la masse de l'adsorbant, la concentration initiale, le pH, le temps de contact et la température sur la capacité d'adsorption ont été étudiés. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées à l'aide du modèle de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Raduskevich. Le modèle de Langmuir correspondait bien aux données expérimentales pour les zéolithes calcinées avec une capacité d'adsorption maximale de $17,42\text{ mg/g}$ pour 13X calcinée et $10,37\text{ mg/g}$ pour ZSM-5 calcinée, mais pour les zéolithes greffées c'est le modèle de Freundlich qui correspondait bien aux données expérimentales. Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion intraparticulaire ont été utilisés pour modéliser les données cinétiques expérimentales. Le modèle du pseudo-second ordre décrit le mieux les données expérimentales. Les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° ont été calculés et ont montré que l'adsorption du phénol a matériaux zéolithiques est un phénomène exothermique et non spontanée.

Les résultats obtenus dans ce travail révèlent que la capacité d'adsorption du phénol augmente avec la taille des pores et que la modification de la surface des zéolithes par silylation augmente leur hydrophobicité ce qui conduit à une augmentation de leur capacité d'adsorption d'environ 35%.

Mots clés : Zéolithe 13X ; Zéolithe ZSM-5 ; Greffage ; TMCS ; Fonctionnalisation ; Adsorption ; phénol

Abstract

The purpose of this work is the synthesis of hybrid materials, organic-inorganic, by modifying the surface of two synthetic zeolites of the ZSM-5 and 13X types by grafting an organosilane of the Trimethylchlorosilane (TMCS) type in order to obtain more hydrophobic materials and consequently to improve the activity, the selectivity and the stability of these materials and to increase their capacity to adsorb organic pollutants with the aim of using them as adsorbents for the elimination of phenol from wastewater. The calcined and grafted zeolites were characterized by different analysis techniques (XRD, FTIR, BET and SEM). The XRD results of the grafted zeolites confirm that the functionalization does not destroy the crystalline structure of the zeolites. The FT-IR analysis of the functionalized materials shows the appearance of the absorption bands, at 2962 cm⁻¹ and 2963 cm⁻¹, attributed to the vibrations of the trimethylsilyl Si (CH₃)₃ group, which confirms the grafting of this group the surface of commercial zeolites. The textural analysis of the zeolites before and after grafting by BET and by SEM show a reduction in the specific surface and a slight modification of the morphology of the surface of the functionalized zeolites, which demonstrates that the commercial zeolites have been successfully grafted using the post-synthesis method.

The adsorption of phenol on commercial and functionalized zeolites was studied in batch mode. The effect of certain parameters such as the mass of the adsorbent, the initial concentration, the pH, the contact time and the temperature on the adsorption capacity have been studied. Adsorption isotherms were modelled using the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Raduskevich model. The Langmuir model corresponded well to the experimental data for the calcined zeolites with a maximum adsorption capacity of 17.42 mg/g for calcined 13X and 10.37 mg/g for calcined ZSM-5, but for the grafted zeolites it is the Freundlich model which well fitted the experimental data. Pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intraparticle diffusion kinetic models were used to model the experimental kinetic data. The pseudo-second-order model best describes the experimental data. The thermodynamic parameters ΔH° , ΔS° and ΔG° were calculated and showed that the adsorption of phenol on the surface of zeolitic materials is an exothermic and not spontaneous phenomenon.

The results obtained in this work reveal that the adsorption capacity of phenol increases with the size of the pores and that the modification of the surface of the zeolites by silylation increases their hydrophobicity which leads to an increase in their adsorption capacity of approximately 35%.

Keys Words: Zeolite 13X; Zeolite ZSM-5; Grafting; TMCS; Functionalization; adsorption; phenol

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A l'âme de ma chère mère qui j'aurai souhaité qu'elle soit avec moi ce jour là

A mes chères frères et sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

*A mes chers enfants, **Hadil, Ramy et Mohamed sami**, puisse Dieu vous donne santé, bonheur et réussite*

A ma très chère femme pour sa patience son soutien tout au long de mon travail de recherche,

Que ce travail soit l'accomplissement de tes vœux tant allégués, et le fruit de ton soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

*Sans oublier mon cousin **Halim** pour son soutien moral et son encouragement tout au long de ce travail.*

Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse le professeur **KHALED BENRACHEDI** pour la confiance qu'il m'a fait en acceptant la direction de ce travail, puis pour m'avoir dirigé, sans jamais cesser de m'encourager, en partageant ses connaissances. Je le remercie pour tout l'aide qu'il m'a apporté durant toutes les étapes de ce travail et de m'avoir tant appris au cours de ma thèse.*

*Je remercie vivement le docteur **M. MAKHLOUF**, maître de conférence à l'académie militaire de Cherchell, pour son aide tout au long de ce travail et pour ces encouragements continus, ainsi pour ses précieux conseils et suggestions.*

*J'exprime ma gratitude au docteur **M. MESSAOUD-BOUREGHDA**, directeur du laboratoire de technologie alimentaire de l'université M'hamed Bougara de Boumerdes, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour les conseils stimulants que j'ai pu recevoir de sa part. Je le remercie également pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de juger et de présider le jury de cette thèse de doctorat.*

*J'adresse mes remerciements respectueux au professeur **B. MOUFFOK**, de l'université université djillali liabès de sidi bel abbès, de me faire l'honneur de participer à mon jury de thèse*

*J'adresse mes sincères remerciements au professeur **B. CHEKNANE**, de l'université Saad Dahlab de Blida et au docteur **S. AOUDJ**, maître de conférence à l'université Saad Dahlab de Blida, de me faire l'honneur de participer à mon jury de thèse.*

*Je remercie vivement le docteur **H. AKSAS**, chef de département de génie des procédés à l'université M'hamed Bougara de Boumerdès, d'avoir accepté d'être membre de jury.*

*J'exprime aussi ma gratitude au professeur **K. LOUHAB** d'avoir accepté l'invitation à ce jury.*

*Les analyse physico-chimiques de nos matériaux ont été réalisées en collaboration avec le Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico – Chimiques (CRAPC) de Bousmail. J'exprime ma profonde reconnaissance aux personnels de ce centre. Je tiens à remercier **Mr. DILIMI RIDHA**, non seulement pour ses compétences professionnelles, mais aussi pour ses qualités humaines. Son accueil chaleureux et sa disponibilité pour la réalisation des analyses dans les meilleures conditions m'ont permis de prendre cette partie du travail avec beaucoup d'intérêt.*

J'adresse mes sincères remerciements à ma femme pour son soutien, sa patience et ses encouragements qui ont toujours été pour moi une source de motivation.

Enfin, Je tiens à remercier l'ensemble de ma famille, plus particulièrement mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours universitaire.

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

ZSM-5 : Zéolite Socony Mobil five

PBU: Primary Building Unit

SBU: Second Building Unit

IUPAC : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

MCM : Mobil Composition of Matter

MFI : Code de structure de la zéolithe ZSM-5

FAU : Zéolithe faujasite

BEA : Zéolithe béta

HEU : Zéolithe Clinoptilolite

PHI : Zéolithe Phillipsite

CHA : Zéolithe Chabasite

LTA : Zéolithe A

GIS : Zéolithe P

LSX : Low Silica X

OFF: Zéolithe Offretite

ERI: Zéolithe Erionite

MOR: Zéolithe Mordenite

AEL : Zéolithe

FER : Zéolithe Ferrierite

D6R : Doubles cycles à 6 tétraèdres

Fd3m : Groupe d'espace cubique du cristal

TEA : Triéthanolamine

COV : Composé organique volatil

ΔH_{ads} : Variation d'enthalpie de l'adsorption

ΔS_{ads} : Variation d'entropie de l'adsorption

ΔG_{ads} : Variation d'enthalpie libre de l'adsorption

q_e : Quantité du polluant adsorbé sur l'adsorbant par g de l'adsorbant (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg/L).

Liste des abréviations et symboles

C_e : Concentration du polluant à l'équilibre (mg/L).

V : Volume de solution introduit au départ (L).

m : masse de de l'adsorbant (mg).

K_L : Coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir.

R_L : Facteur de séparation de l'isotherme de Langmuir.

K_F : Constante de Freundlich

$1/n$: Facteur sans dimension qui mesure l'intensité d'adsorption.

B_T : Constante Temkin (J/mol).

A_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie maximale de liaison (L/g).

R : Constante universelle des gaz parfaits.

ε : Potentiel de Polanyi

q_m : Capacité maximum théorique de soluté adsorbé à la surface du solide (mg/g).

β : Constante d'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution.

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

q_t : Quantités de soluté adsorbées l'instant (t) (mg/g).

K_2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre ($g/mg.min$).

K_D : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg/g.min - 1/2$)

C' : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

α : Constante de le vitesse initiale d'adsorption

β : Constante de vitesse de désorption (mg/g).

K_d : Coefficient de distribution de l'adsorption.

DRX : Diffraction des rayons X sur poudre

Θ : Angle de déviation des rayons X.

n : Ordre de diffraction.

λ : Longueur d'onde des rayons X

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

BET : Méthode Brunauer, Emmett et Teller

Liste des abréviations et symboles

P : Pression d'équilibre de gaz adsorbée.

P_0 : pression de saturation de gaz adsorbée,

V_m : Volume de gaz adsorbé en monocouche

C : Constante de **BET**.

E_1 : Chaleur d'adsorption de la première couche

E_L : Chaleur de vaporisation de gaz.

S_T : Surface totale de l'échantillon.

n : Nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche.

S_m : Surface d'une molécule de gaz.

N_A : Nombre d'AVOGADRO

V_{mol} : Volume molaire des gaz parfaits.

S_{BET} : Surface spécifique de l'échantillon m^2/g .

m : Masse de l'échantillon (en g).

r_{moyen} : Rayon moyen des pores

V_T : Volume total adsorbé

BJH : Barrett, Jayne, Halenda.

r_p : Rayon des pores.

γ : Tension superficielle.

t : Epaisseur d'une couche adsorbée.

MEB : Microscopie électronique à balayage

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATD : Analyse thermodifférentielle

UV : Ultraviolet

I : Intensité lumineuse transmise

T : Transmittance

I_0 : Intensité incidente

A : Absorbance sans unité,

Liste des abréviations et symboles

ϵ : Coefficient d'absorption molaire en (L/cm . mol).

I : Epaisseur de la solution traversée en (cm).

C : Concentration molaire en (mol/L).

TMCS : Triméthylchlorosilane

ICDD : International Centre of Diffraction Data

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1: Désignation et année d'innovation de quelques zéolites	16
Tableau I. 2: Classification des zéolithes	16
Tableau I. 3: Rôle des réactifs utilisés dans la synthèse des zéolithes	20
Tableau I. 4: Les rapports Si/Al pour quelques zéolithes	23
Tableau I. 5: Différentes espèces organiques utilisées comme agents structurants dans la synthèse de zéolithes	25
Tableau I. 6: Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique	26
Tableau I. 7: Structures zéolithiques utilisées ou à fort potentiel industriel en catalyse.....	28
Tableau I. 8: Description structurale de la zéolite ZSM-5	31
Tableau I. 9: Description structurale de la zéolite 13X.....	34
Tableau I. 10: Source de phénol et composés aromatiques dans les eaux usées.....	42
Tableau I. 11: Propriétés physico-chimiques du phénol	43
Tableau I. 12: Distinction entre l'adsorption physique et chimique	48
Tableau I. 13: Importance grandeurs thermodynamiques sur le phénomène d'adsorption ...	50
Tableau I. 14: Exemple de répartition des pores d'un adsorbant	53
Tableau II. 1: Produits chimiques utilisés.....	83
Tableau II. 2: Caractéristiques textuelle des zéolithes utilisées.....	83
Tableau II. 3: Instruments utilisés.....	83
Tableau II. 4: Paramètres structurale du ZSM-5 calciné et greffé.....	98
Tableau II. 5: Paramètres structurale du 13X calciné et greffé.....	101
Tableau III. 1: Réactifs utilisés pour l'étude d'adsorption du phénol sur nos zéolithes.....	113
Tableau III. 2: Matériels utilisés pour l'étude d'adsorption du phénol sur nos zéolithes.....	114
Tableau III. 3: Propriétés physico-chimiques du phénol	114
Tableau III. 4: Paramètres du modèle de Langmuir correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage	129
Tableau III. 5: Paramètres du modèle de Freundlich correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage	131
Tableau III. 6: Paramètre du modèle de Temkin correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage.....	133
Tableau III. 7: Paramètres du modèle de Dubinin-Raduskevich correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage	135

Liste des tableaux

Tableau III. 8: Comparaison des paramètres de différents modèles utilisés correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage.....	136
Tableau III. 9: Paramètres du modèle cinétique de pseudo-premier ordre correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage.....	138
Tableau III. 10: Paramètres du modèle cinétique de pseudo-second ordre correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage.....	140
Tableau III. 11: Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage.....	141
Tableau III. 12: Paramètres du modèle cinétique d'Elovich correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage	143
Tableau III. 13: Comparaison des paramètres de différents modèles cinétiques utilisés correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage	144
Tableau III. 14: Paramètres thermodynamiques correspondent à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage	147

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1: Zéolithe naturelle stilbite	9
Figure I. 2: Représentation schématique d'une zéolithe	9
Figure I. 3: Arrangement tétraédrique des liaisons Si-O et Al-O formant un bloc unitaire d'une zéolithe	10
Figure I. 4: Arrangement tétraédrique des molécules de AlO_4 et SiO_2 formant un bloc unitaire d'une zéolithe	10
Figure I. 5: Représentation bidimensionnelle de la structure de charpente des zéolithes. Les <i>Men +</i> signifient des cations extra charpente	11
Figure I. 6: Unité de construction principale des zéolithes	12
Figure I. 7: Unités de construction secondaires et leurs symboles. Le nombre entre parenthèses indique la fréquence d'occurrence.....	12
Figure I. 8: Composition et taille des anneaux dans la charpente zéolitique	13
Figure I. 9: Combinaison de $(SiO_2) + 4$ pour former des SBU qui conduit à la formation d'une cage.....	13
Figure I. 10: Image de deux zéolithes naturelles (a) : clinoptilolite ;(b) : mordenite).	14
Figure I. 11: Sites acides de Brønsted et Lewis dans la charpente zéolitique	19
Figure I. 12: Principe de synthèse des zéolithes.....	20
Figure I. 13: Schéma de la synthèse des zéolithes	21
Figure I. 14: Représentation 3D du réseau d'une zéolithe MFI.	29
Figure I. 15: Eléments constituant la structure d'une zéolithe ZSM-5. (a) Unité de construction secondaire SBU de type 5-1. Assemblage d'unités de construction secondaires (b) en groupe pentasil, (c) en chaîne, et (d) en couches de tétraèdres.	29
Figure I. 16: Représentation du système de pores tridimensionnel constitué de canaux sinusoidaux et de canaux droits dans ZSM-5.	30
Figure I. 17: Sites d'adsorption dans la zéolithe ZSM-5.....	30
Figure I. 18 : Organigramme de synthèse hydrothermale de la zéolithe ZSM-5	32
Figure I. 19: Différentes représentations schématiques de l'unité sodalite	34
Figure I. 20: Structure de la zéolithe de type X.....	35
Figure I. 21: (a) Cage sodalite; (b) unité D6R ; (c) canaux(12T).....	35
Figure I. 22: Structure de la faujasite montrant le supercage central entouré d'une cage de sodalite.....	36
Figure I. 23: Trois différents type de zéolithes.....	37
Figure I. 24: Etapes de synthèse de la zéolithe NaX (13X).....	38

Liste des figures

Figure I. 25 : Fonctionnalisation des matériaux poreux par greffage post-synthèse.....	40
Figure I. 26 :Fonctionnalisation des matériaux poreux par co-condensation.....	40
Figure I. 27 : Schéma de l'adsorption physique.....	48
Figure I. 28 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide	49
Figure I. 29 : Représentation schématique de l'adsorption	50
Figure I. 30 : Représentation schématique des différents types de pores.....	53
Figure I. 31 : Représentation schématique de la méthode de détermination des isothermes d'adsorption.....	57
Figure I. 32 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure	58
Figure II. 1 : Etapes de fonctionnalisation des zéolithes.....	85
Figure II. 2 : Diffractogramme de la zéolithe ZSM-5 calcinée.....	87
Figure II. 3 : Diffractogramme de référence de la zéolithe ZSM-5	87
Figure II. 4 : Diffractogramme de la zéolithe ZSM-5 greffée.....	88
Figure II. 5 : Comparaison des spectre DRX de la zéolithe ZSM-5 avant et après greffage ...	88
Figure II. 6 : Diffractogramme de la zéolithe 13X calcinée	89
Figure II. 7 : Diffractogramme de référence de la zéolithe 13X.....	89
Figure II. 8 : Diffractogramme de la zéolithe 13X greffée	90
Figure II. 9 : Comparaison des spectre DRX de la zéolithe 13X avant et après greffage.....	90
Figure II. 10 : Spectre infrarouge de la zéolithe ZSM-5 calcinée	92
Figure II. 11 : Spectre infrarouge de la zéolithe ZSM-5 greffée.....	93
Figure II. 12 : Comparaison des spectres infrarouges de la zéolithe ZSM-5 avant et après greffage.....	93
Figure II. 13 : Spectre infrarouge de la zéolithe 13X calcinée.....	94
Figure II. 14 : Spectre infrarouge de la zéolithe 13X greffée	95
Figure II. 15 : Comparaison des spectres infrarouges de la zéolithe 13X avant et après greffage.....	95
Figure II. 16 : Isotherme adsorption-désorption du nitrogène la zéolithe ZSM-5 calcinée	97
Figure II. 17 : Isotherme adsorption-désorption du nitrogène la zéolithe ZSM-5 greffée	98
Figure II. 18 : Isotherme adsorption-désorption du nitrogène la zéolithe 13X calcinée.....	99
Figure II. 19 : Isotherme adsorption-désorption du nitrogène la zéolithe 13X greffée.....	100
Figure II. 20 : Image par MEB de la zéolithe ZSM-5 calcinée.....	102
Figure II. 21 : Image par MEB de la zéolithe ZSM-5 greffée.....	103
Figure II. 22 : Image par MEB de la zéolithe 13X calcinée.....	104

Figure II. 23: Image par MEB de la zéolithe 13X greffée	105
Figure III. 1: Spectre d'absorption du phénol	115
Figure III. 2: Courbe d'étalonnage du phénol.....	116
Figure III. 3: Effet de la masse de la zéolithe 13X, avant et après greffage, sur le pourcentage d'élimination du phénol.....	117
Figure III. 4: Effet de la masse de la zéolithe ZSM-5, avant et après greffage, sur le pourcentage d'élimination du phénol	117
Figure III. 5: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X avant et après greffage	119
Figure III. 6: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 avant et après greffage.....	119
Figure III. 7: Comparaison de l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du phénol par nos matériaux avant et après greffage	120
Figure III. 8: Effet du temps de contact la capacité d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X avant et après greffage.....	121
Figure III. 9: Effet du temps de contact la capacité d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 avant et après greffage	121
Figure III. 10: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du phénol par nos matériaux avant et après greffage	122
Figure III. 11: Effet de la concentration initiale du phénol sur la capacité d'adsorption du 13X calcinée et greffée	123
Figure III. 12: Effet de la concentration initiale du phénol sur la capacité d'adsorption du ZSM-5 calcinée et greffée	123
Figure III. 13: Comparaison de l'effet de la concentration initiale du phénol sur la capacité d'adsorption de nos matériaux avant et après greffage	124
Figure III. 14: Effet de la température sur la capacité d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée	125
Figure III. 15: Effet de la température sur la capacité d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée	125
Figure III. 16: Comparaison de l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage	126
Figure III. 17: Isothermes d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X et ZSM-5 calcinées	127
Figure III. 18: Isothermes d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X et ZSM-5 greffées ..	127

Figure III. 19: Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée	128
Figure III. 20: Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée	129
Figure III. 21: Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée	130
Figure III. 22: Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée	131
Figure III. 23: Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée	132
Figure III. 24: Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée	133
Figure III. 25: Modèle de Dubinin-Raduskevich pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée	134
Figure III. 26: Modèle de Dubinin-Raduskevich pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée.....	135
Figure III. 27: Modèle cinétique de pseudo-premier ordre relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée	137
Figure III. 28: Modèle cinétique de pseudo-premier ordre relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée.....	137
Figure III. 29: Modèle cinétique de pseudo-second ordre relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée	139
Figure III. 30: Modèle cinétique de pseudo-second ordre relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée.....	139
Figure III. 31: Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée	141
Figure III. 32: Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée.....	141
Figure III. 33: Modèle cinétique d'Elovich relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée	143
Figure III. 34: Modèle cinétique d'Elovich relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée	143
Figure III. 35: Relation entre la constante de distribution et la température relative à l'adsorption du par la zéolithe 13X calcinée et greffée	145

Figure III. 36: Relation entre la constante de distribution et la température relative à l'adsorption du par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée	146
Figure III. 37 : Comparaison de la relation entre la constante de distribution et la température relative à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage	146

Résumé
Dédicace
Remerciement
Liste des abréviations
Liste des tableaux
Liste des figures
Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale.....1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES4

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 LES ZEOLITHES.....8
I.1.1 Introduction..... 8
I.1.2 Historique..... 8
I.1.3 Définition des zéolithes 9
I.1.4 Composition chimique des zéolithes 9
I.1.5 Structure poreuse des zéolithes 11
I.1.6 Types des zéolithes 13
I.1.7 Nomenclature des zéolithes 15
I.1.8 Classification des zéolithes 16
I.1.9 Propriétés des zéolithes..... 17
I.1.10 Synthèse des zéolithes 19
I.1.11 Principales applications des zéolithes 25
I.1.12 Description des zéolithes utilisées dans ce travail 28
I.1.13 Synthèse des matériaux hybrides par fonctionnalisation 39
I.2 LE PHENOL.....41
I.2.1 Définition 41
I.2.2 Origine 41
I.2.3 Propriétés physico-chimiques du phénol 42
I.2.4 Applications 44
I.2.5 Danger du phénol..... 44
I.2.6 Biodégradation du phénol 46
I.2.7 Techniques d'élimination du phénol..... 46

I.3 L'ADSORPTION.....	47
I.3.1 Introduction.....	47
I.3.2 Définition de l'adsorption.....	47
I.3.3 Les différents types d'adsorption.....	47
I.3.4 Description du processus d'adsorption.....	49
I.3.5 Aspect énergétique de l'adsorption.....	49
I.3.6 Les différents types d'adsorbants	51
I.3.7 Les propriétés physiques d'un adsorbant.....	52
I.3.8 Différentes interactions adsorbant -adsorbat	54
I.3.9 Facteurs influent sur le phénomène d'adsorption	55
I.3.9.1 Nature des substituants de la molécule.....	55
I.3.9.2 Taille et forme de la molécule	56
I.3.9.3 Hydrophobicité et hydrosolubilité de la molécule.....	56
I.3.9.4 Influence du pH	56
I.3.9.5 Influence de la température	56
I.3.10 Isotherme d'adsorption.....	57
I.3.10.1 Les différents types d'isothermes d'adsorption	58
I.3.10.2 Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption	59
I.3.10.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption	62
I.3.11 Etude thermodynamiques de l'adsorption.....	65
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	66

CHAPITRE II : FONCTIONNALISATION ET CARACTERISATION DES ZEOLITHES DE TYPE 13X ET ZSM-5

II.1. INTRODUCTION.....	81
II.2. MATERIELS.....	83
II.2.1. Produits chimiques	83
II.2. 2. Zéolithes	83
II.2. 3.Instruments	83
II.3. METHODE DE FONCTIONNALISATION.....	83
II.3.1. Greffage post-synthèse	84
II.3.2. Différentes étapes de greffage	84
II.4. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ZEOLITHES AVANT ET APRES FONCTIONNALISATION.....	85
II.4.1 Caractérisation par diffraction des rayon X.....	85

II.4.1.1. Zéolithe de type ZSM-5	86
II.4.1.2. Zéolithe de type 13X.....	88
II.4.2. Caractérisation par infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).....	90
II.4.2.1. Zéolithe de type ZSM-5	91
II.4.2.2. Zéolithe de type 13X.....	93
II.4.3. Caractérisation par adsorption- désorption du nitrogène à 77K (BET).....	96
II.4.3.1. Zéolithe de type ZSM-5	96
II.4.3.2. Zéolithe de type 13X.....	99
II.4.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	101
II.4.4.1. Zéolithe de type ZSM-5	101
II.4.4.2. Zéolithe de type 13X.....	103
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	106

CHAPITRE III: ETUDE DE L'ADSORPTION DU PHENOL PAR LES ZEOLITHES ZSM-5 ET 13X AVANT ET APRES FONCTIONNALISATION

III.1. INTRODUCTION.....	111
III.2. MATERIELS ET REACTIFS.....	113
III.2.1. Réactifs.....	113
III.2.2. Matériels.....	113
III.3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU PHENOL.....	114
III.4. Préparation de la solution mère du phénol	114
III.5. DETERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE OPTIMALE D'ADSORPTION DU PHENOL.....	114
III.6. PREPARATION DES SOLUTIONS FILLES POUR LA COURBE D'ETALONNAGE.....	115
III.7. PROCEDURE D'ADSORPTION DU PHENOL.....	116
III.8. ETUDE DES PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES INFLUENÇANT SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION.....	116
III.8.1. Effet de la masse d'adsorbant.....	117
III.8.2. Effet du pH de la solution	118
III.8.3. Effet du temps de contact	120
III.8.4. Effet de la concentration initiale du polluant	122
III.8.5. Effet de la température sur l'adsorption du phénol	124
III.9. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	126
III.10. MODELISATION MATHEMATIQUE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	127
III.10.1. Modèle de Langmuir	128

Sommaire

III.10.2. Modèle de Freundlich.....	130
III.10.3. Modèle de Temkin.....	132
III.10.4. Modèle de Dubinin-Raduskevich.....	133
III.11. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION.....	136
III.11.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre.....	137
III.11.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre.....	138
III.11.3. Modèle de diffusion intraparticulaire.....	140
III.11.4. Modèle cinétique d'Elovich.....	142
III.12. ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DU PHENOL.....	144
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	148

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale.....	151
--------------------------	-----

ANNEXE

PRINCIPALES METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est très indispensable à la survie de tous les êtres vivants. Avec le développement de l'industrie et l'utilisation intensive des pesticides, les rejets d'eaux usées ont considérablement évolué en quantité et en qualité [1]. Le phénol et les composés phénoliques présents dans les eaux usées sont toxiques pour l'homme et la vie aquatique [1,2]. Les principales sources de pollution au phénol dans l'environnement aquatique sont les eaux usées provenant des industries de la peinture, des pesticides, de la conversion du charbon, des résines polymères, du pétrole et de la pétrochimie [3]. L'introduction de composés phénoliques dans l'environnement ou la dégradation de ces substances entraîne l'apparition de phénol et de ses dérivés dans l'environnement. Ainsi, il est recommandé d'éliminer le phénol des effluents industriels avant d'entrer dans le courant d'eau [4]. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé pour le traitement de l'eau du fait de leur forte capacité d'adsorption et de son faible coût, cependant, sa régénération est difficile et coûteuse [1,5]. Cela a conduit de nombreux laboratoires à se concentrer sur la recherche de nouveaux adsorbants efficaces et régénératifs [1]. Les zéolithes et les zéolithes modifiées ont été récemment signalées comme une alternative pratique au charbon actif en raison de leur surface spécifique élevée, de leur sélectivité élevée et de leur coût économique de régénération après utilisation [6,7].

Ces matériaux ont des caractéristiques uniques dans le monde solide. À l'échelle atomique, ils sont les seuls qui présentent un arrangement tridimensionnel et périodique d'atomes, où des cages ou tunnels nanométriques apparaissent de manière ordonnée. Ces caractéristiques structurales leur permettent d'être utilisées dans des applications spécifiques. Les cations des métaux alcalins (ou alcalino-terreux) de la charpente zéolithiques peuvent être substituées par d'autres cations (en particulier des cations des métaux de transition). Ces substitutions peuvent changer la charge de la charpente et ses propriétés acido-basiques, ou créer de nouvelles propriétés physiques (conductivité, magnétisme, optique) couramment rencontrées dans les matériaux solides denses.

Les pores avec leurs propriétés géométriques sont les meilleurs endroits pour l'adsorption des molécules. Leur surface interne est responsable des nombreuses caractéristiques catalytiques des matériaux poreux. Plus la taille des pores des matériaux est grande, plus le pouvoir adsorbant de ces matériaux est grand.

Selon la composition chimique de la charpente, on distingue deux classes pour les matériaux poreux : matériaux purement inorganique (aluminosilicates, phosphates métalliques...) ou hybride organique-inorganique [8,9]. Selon la taille de leurs pores, les matériaux poreux sont

classés en trois types : les microporeux (dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm), les mésoporeux ($2 < \phi < 50\text{nm}$) et les macroporeux ($50\text{nm} < \phi$) [10].

Les zéolithes, appartiennent aux solides microporeux, font l'objet d'une intense recherche depuis quelques décennies, en particulier dans l'espoir de découvrir de nouvelles structures susceptibles de trouver une application en catalyse, en adsorption ou en séparation. Le défi de la synthèse de nouvelles structures zéolithiques continue de susciter l'enthousiasme de la communauté scientifique [11]. L'utilisation des zéolites comme catalyseurs de réactions chimiques et comme adsorbants pour les processus de séparation des constituants de l'air et de purification de l'eau a été étendue à des matériaux hôtes pour de nouveaux nanocomposites avec des propriétés optiques [12], magnétiques [13] et électriques [14] et pour l'administration de médicaments. Parallèlement à l'effort important sur la synthèse, un effort important a été consacré à la modification des zéolithes existantes pour améliorer leur efficacité dans les procédés, pour adapter l'espace des pores et des cages et l'acido-basicité, et pour tendre à créer de nouvelles propriétés tels que l'hydrophobicité. Les premiers chercheurs qui ont travaillé sur la modification des zéolithes ont utilisé des méthodes de modification conventionnelles telles que la désalumination, l'échange d'ions, l'occlusion, etc. Plus tard, la substitution de Si et Al par une série d'hétéroatomes tels que B, Ga, Fe, Co, Mg, Be, Zn et Ti dans la charpente a été considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces pour modifier et introduire de nouvelles fonctions dans les zéolithes sans changer la charpente cristalline. Dans les dernières années, la modification des zéolithes se diversifie et passe de l'inorganique à l'organique en utilisant la stratégie de fonctionnalisation de surface [15]. La fonctionnalisation par greffage des groupements organiques à la surface et dans les pores des zéolithes va élargir leur utilisation vers des applications sélectives et très spécifiques.

La modification des propriétés physico-chimiques de la surface de ces matériaux par greffage d'un organosilane présente actuellement un intérêt particulier. Cette modification vise à améliorer l'activité et la sélectivité de ces matériaux [16] et à protéger la structure de l'hydrolyse, organique-inorganique les matériaux hybrides qui ont également été obtenus ont été testés avec succès dans diverses réactions catalytiques et dans divers domaines.

L'objectif de mon travail a pour intérêt principal la fonctionnalisation de deux types de zéolithes commerciales, ZSM-5 et 13-X, par greffage d'un organosilane de type Triméthylchlorosilane (TMCS) à fin d'obtenir de nouveaux matériaux hybrides organiques – inorganiques plus hydrophobes et par conséquent plus efficaces pour l'élimination de polluants organiques des eaux usées.

Nos matériaux, commerciaux et synthétisés, ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisation des matériaux et testés pour l'adsorption du phénol dissout dans l'eau.

Notre but visé, est la modification des propriétés physicochimique de ces deux matériaux afin d'obtenir une surface plus hydrophobe qui favorise l'adsorption des molécules organiques.

Cette thèse a été répartie en quatre chapitres :

Le premier *chapitre* est une étude bibliographique, elle est décomposée en trois parties :

- La première partie une étude bibliographique sur les matériaux nanostructurés les et leurs applications dans les différents domaines de l'adsorption et de la catalyse.
- La deuxième Une étude bibliographique sur le phénol, un polluant organique qui était choisi comme un exemple d'adsorbat pour tester la capacité d'adsorption de nos zéolithes greffées et non greffées.
- La troisième partie est une généralité sur le phénomène d'adsorption

Le *chapitre II* a été consacré à la fonctionnalisation de deux matériaux nanostructurés de type ZSM-5 et 13X, par greffage du TMCS sur leur surface, et à leur caractérisations.

Le chapitre III a été réservé à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du phénol à la surface de nos matériaux zéolithiques greffées et non greffées de type ZSM-5 et 13X, en se basant sur la détermination de l'influence de quelques paramètres physicochimiques tels que la masse de l'adsorbant, le pH du milieu, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat et la température.

Enfin, notre travail de recherche a été terminé par une conclusion générale et quelques perspectives..

Références bibliographiques

- [1] Koubaissy, B., Toufaily, J., El-Murr, M., Daou, T. J., Hafez, H., Joly, G., ... & Hamieh, T. (2012). Adsorption kinetics and equilibrium of phenol drifts on three zeolites. *Open Engineering*, 2(3), 435-444.
- [2] Fleeger, J. W., Carman, K. R., & Nisbet, R. M. (2003). Indirect effects of contaminants in aquatic ecosystems. *Science of the total environment*, 317(1-3), 207-233.
- [3] Yousef, R. I., El-Eswed, B., & Ala'a, H. (2011). Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical engineering journal*, 171(3), 1143-1149.
- [4] Özkaya, B. (2006). Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of hazardous materials*, 129(1-3), 158-163.
- [5] Koubaissy, B., Toufaily, J., El-murr, M., Hamieh, T., Magnoux, P., & Joly, G. (2011). Elimination of aromatic pollutants present in wastewater by adsorption over zeolites. *physics Procedia*, 21, 220-227.
- [6] Koubaissy, B., Joly, G., Batonneau-Gener, I., & Magnoux, P. (2011). Adsorptive removal of aromatic compounds present in wastewater by using dealuminated faujasite zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(9), 5705-5713.
- [7] Schick, J., Daou, T. J., Caullet, P., Paillaud, J. L., Patarin, J., & Mangold-Callarec, C. (2011). Surfactant-modified MFI nanosheets: a high capacity anion-exchanger. *Chemical Communications*, 47(3), 902-904.
- [8] Livage, J., Henry, M., & Sanchez, C. (1988). Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in solid state chemistry*, 18(4), 259-341.
- [9] Sanchez, C., & Ribot, F. (1994). Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, 18(10), 1007-1047.
- [10] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (1985). International union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis* reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem*, 57(4), 603-619.
- [11] Vietze, U., Krauss, O., Laeri, F., Ihlein, G., Schüth, F., Limburg, B., & Abraham, M. (1998). Zeolite-dye microlasers. *Physical review letters*, 81(21), 4628.

- [12] Nozue, Y., Kodaira, T., & Goto, T. (1992). Ferromagnetism of potassium clusters incorporated into zeolite LTA. *Physical review letters*, 68(25), 3789.
- [13] Cox, S. D., Gier, T. E., Stucky, G. D., & Bierlein, J. (1988). Inclusion tuning of nonlinear optical materials: switching the SHG of p-nitroaniline and 2-methyl-p-nitroaniline with molecular sieve hosts. *Journal of the American Chemical Society*, 110(9), 2986-2987.
- [14] Simon, U., & Franke, M. E. (2000). Electrical properties of nanoscaled host/guest compounds. *Microporous and mesoporous materials*, 41(1-3), 1-36.
- [15] Taramasso, M., Perego, G., & Notari, B. (1983). US Patent No. 4 410 501.
- [16] Stein, A., Melde, B. J., & Schrodin, R. C. (2000). Hybrid inorganic–organic mesoporous silicates—nanoscopic reactors coming of age. *Advanced Materials*, 12(19), 1403-1419.

CHAPITRE I
Etude bibliographique

Etude bibliographique

Ce chapitre présente quelques notions de base indispensables à la compréhension du travail réalisé dans le cadre de ma thèse. La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des matériaux zéolithiques leurs méthodes de synthèse et leurs domaines d'applications ainsi qu'à la description des zéolithes utilisées dans ce travail de recherche. La deuxième partie est réservée à la description du polluant organique qui sera utilisé comme adsorbat pour tester l'efficacité la capacité d'adsorption de nos matériaux zéolithiques avant et après greffage. La troisième partie est consacrée à la présentation des informations générales sur le phénomène d'adsorption, ses types et sa modélisation mathématique et cinétique.

I.1 Les Zéolithes

I.1.1 Introduction

La plupart des zéolithes naturelles sont formées à la suite des activités volcanique. Lorsque les volcans éclatent, le magma (roche fondue à l'intérieur la terre) perce la croûte terrestre et s'écoule sous forme de lave accompagnée de gaz, de poussières et de cendres épaisses. Les volcans se produisent normalement là où les plaques tectoniques divergent ou convergent. Dans les cas où de tels endroits se trouvent sur une île ou à proximité d'un océan, la lave et les cendres éjectées se déversent souvent dans la mer. En atteignant la mer, la lave chaude, l'eau et le sel de la mer subissent des réactions qui, au cours de milliers d'années, ont conduit à la production de solides cristallins appelés zéolithes [1-3].

I.1.2 Historique

L'histoire de la zéolite a commencé en 1756, lorsque le minéralogiste suédois Axel F. Cronstedt a étudié l'effet de la chaleur sur un minéral naturel, la stilbite [4]. Il constate avec étonnement que le minéral est couvert de bulles, comme s'il était en train de bouillir, quand il est chauffé à une température de 150 °C [5]. Il l'a nommé zéolite (pierre qui bout) provenant des mots grecs *zéo* (ou *zein*) signifie *bouillir* et *lithos*, signifie *Pierre*. Le premier homologue synthétique (La Levynite) des zéolithes naturelles a été synthétisé, en 1862, par Sainte-Claire Deville en utilisant la méthode hydrothermale [6]. Plusieurs travaux de recherche ont été déclenchés, Après les années 1930, sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux zéolithes [7,8]. Barrer, en 1948, a développé une méthode de synthèse hydrothermale crédible [9]. Entre 1950 et 1970, les chercheurs Milton et Breck de la compagnie Union Carbide ont réussi à synthétiser de nouveaux types de zéolithes qui sont nommées A, X et Y [10-12].

Avant les années 1961, les zéolithes étaient synthétisées sans agent structurant. C'est Barrer, en utilisant le tétraéthylammonium comme agent structurant, qui a découvert que l'ajout des cations organiques dans de la synthèse des zéolithes peuvent influencer leur morphologie [13]. Après ces travaux, les chercheurs de la compagnie Mobil Oil ont utilisé le tétraéthylammonium et tétrapropylammonium comme agents structurants pour synthétiser la zéolithe Beta [14] et la zéolithe ZSM-5[15]. Ils ont découvert que l'addition d'un agent structurant dans la synthèse de zéolithes peut augmenter sa teneur en silice. La découverte de l'importance des structurants dans la synthèse des zéolithes permet de préparer une grande variété de nouvelles zéolithes [16].



Figure I. 1: Zéolithe naturelle stilbite

I.1.3 Définition des zéolithes

Les zéolithes sont des matériaux cristallins microporeux avec un réseau de tétraèdres liés, chacun constitué de quatre atomes O (figure I.2) entourant un cation. Cette charpente contient des cavités ouvertes sous forme de canaux et de cages. Celles-ci sont généralement occupées par des molécules H_2O et des cations extra-charpentes qui sont généralement échangeables. Les canaux sont suffisamment larges pour permettre le passage des espèces invitées. La charpente peut être interrompue par des groupes (OH , F); ceux-ci occupent un sommet de tétraèdre qui n'est pas partagé avec les tétraèdres adjacents[17].

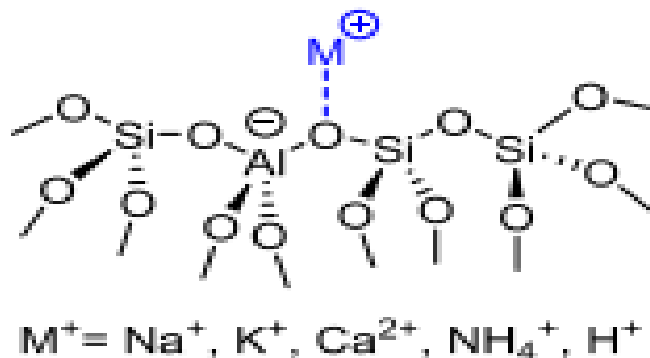


Figure I. 2: Représentation schématique d'une zéolithe

I.1.4 Composition chimique des zéolithes

Les zéolithes sont composées d'une structure élémentaire d'une charpente en aluminosilicate qui comprend un arrangement tétraédrique de cations de silicium (Si^{+4}) et de cations d'aluminium (Al^{+3}) entourés de quatre anions d'oxygène (O^{-2}). Chaque ion d'oxygène dans les liaisons $Si - O$ et $Al - O$ relie deux cations et est partagé entre deux tétraèdres (comme le

montre la figure I.3), donnant ainsi une unité tridimensionnelle macromoléculaire de SiO_2 et blocs de construction tétraédriques AlO_2 [18].

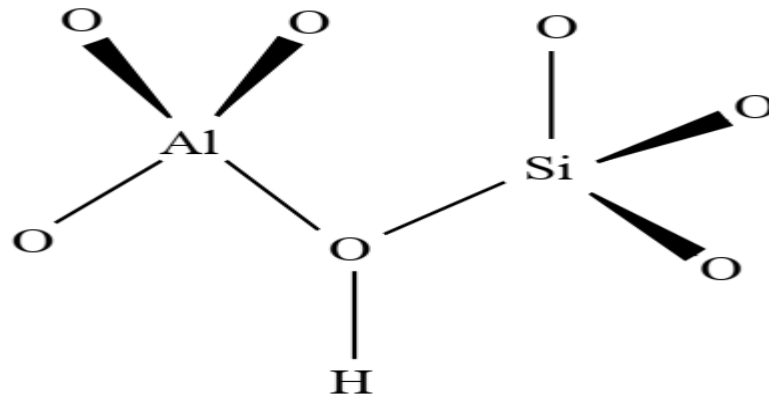


Figure I. 3: Arrangement tétraédrique des liaisons Si-O et Al-O formant un bloc unitaire d'une zéolithe[19]

Dans cet arrangement d'atomes, chaque tétraèdre se compose de quatre atomes O entourant un cation Si ou Al (figures 1.4), résultant en une structure tridimensionnelle de tétraèdres de silicate avec un rapport $Si: O$ de **1: 2**.

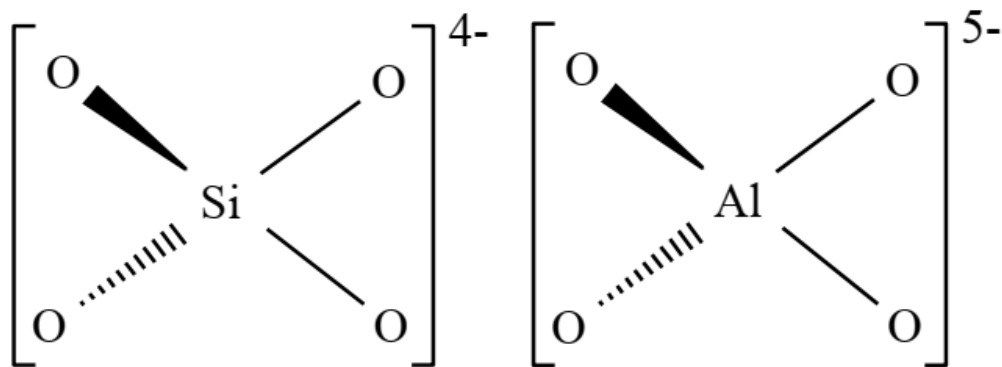


Figure I. 4: Arrangement tétraédrique des molécules de AlO_4 et SiO_4 formant un bloc unitaire d'une zéolithe[19]

Chaque ion de silicium (Si^{+4}) a une charge (+4), qui est équilibrée par quatre oxygène tétraédrique, donc le tétraèdre de silicium est électriquement neutre. Chaque tétraèdre d'alumine a une charge résiduelle de (-1), puisque l'aluminium (Al^{+3}) trivalent est lié à quatre anions oxygène (figures 1.4). Les sites négatifs résultants sont équilibrés par des cations qui sont généralement des métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que Na^+ , K^+ ou Ca^{+2} dans la plupart des cas. Li^+ , Mg^{+2} , Sr^{+2} et Ba^{+2} [18]. Ces ions se trouvent sur la surface externe de la zéolithe, liés à la structure d'aluminosilicate par des liaisons électrostatiques plus faibles [20, 21].

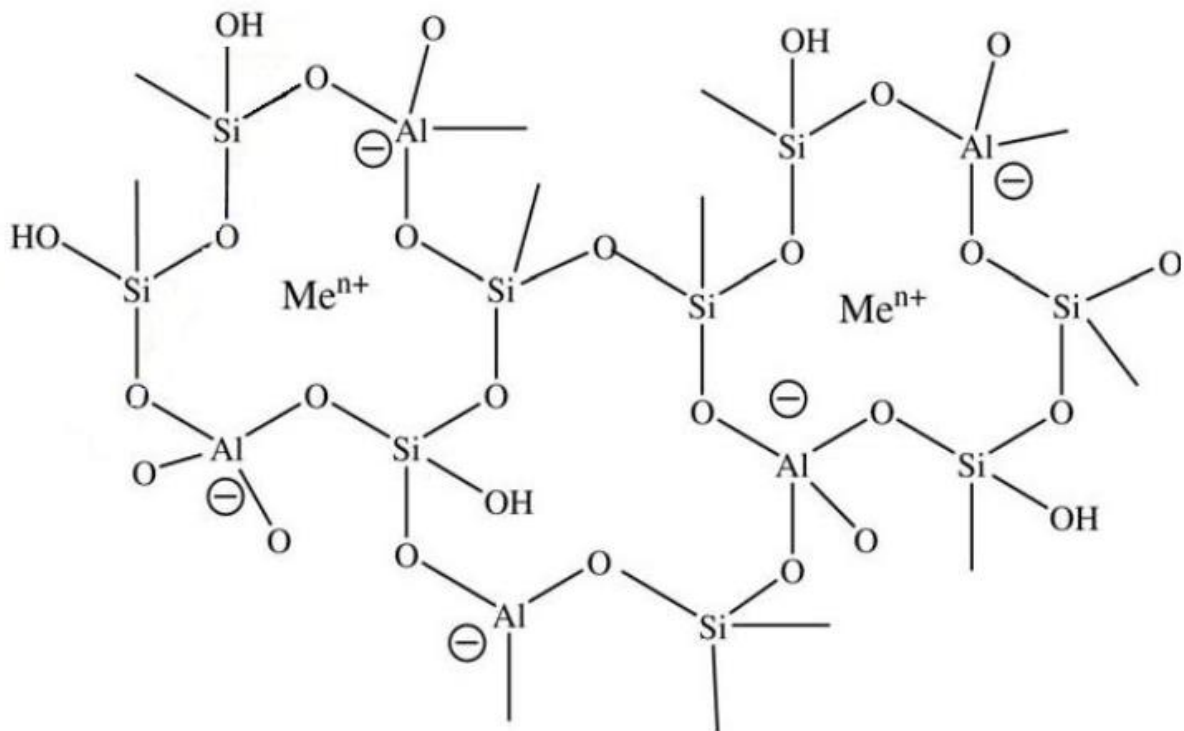


Figure I. 5: Représentation bidimensionnelle de la structure de charpente des zéolithes. Les Me^{n+} signifient des cations extra charpente[22]

Ces cations mobiles extra charpente - qui sont couramment échangeables - sont situés dans des cavités qui résultent de la liaison tridimensionnelle $Si - O / Al - O$ de la charpente tétraédrique. Des molécules H_2O se trouvent également dans ces cavités et sont la raison pour laquelle les zéolithes peuvent être hydratées à basse température. La formule chimique générale des zéolithes (naturelles ou synthétiques) est $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$, M étant un cation échangeable (métal alcalin ou alcalino-terreux) de valence n , y / x représente le rapport SiO_2/Al_2O_3 de la zéolithe et w est le nombre de molécules d'eau [23].

I.1.5 Structure poreuse des zéolithes

L'unité de construction principale (PBU) de toutes les zéolithes est un tétraèdre de quatre anions oxygène entourant un petit ion silicium ou aluminium (Fig.I.6) et les unités de construction secondaires sont les arrangements géométriques des tétraèdres [24].

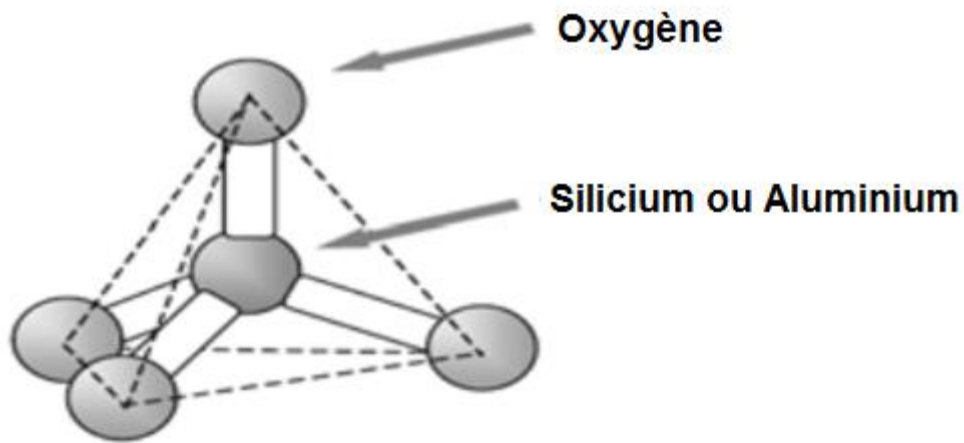


Figure I. 6:Unité de construction principale des zéolites

Les unités de construction secondaires (SBU) se présentent sous diverses formes, certaines étant des anneaux simples, des anneaux doubles, des polyèdres ou même des unités plus complexes qui sont liées entre elles de diverses manières pour produire un système unique de canaux et de cages. La cellule unitaire d'une zéolite contient toujours un nombre entier de (SBU). Il y a 23 types différents (figure I.7) de (SBU) qui sont connus [26].

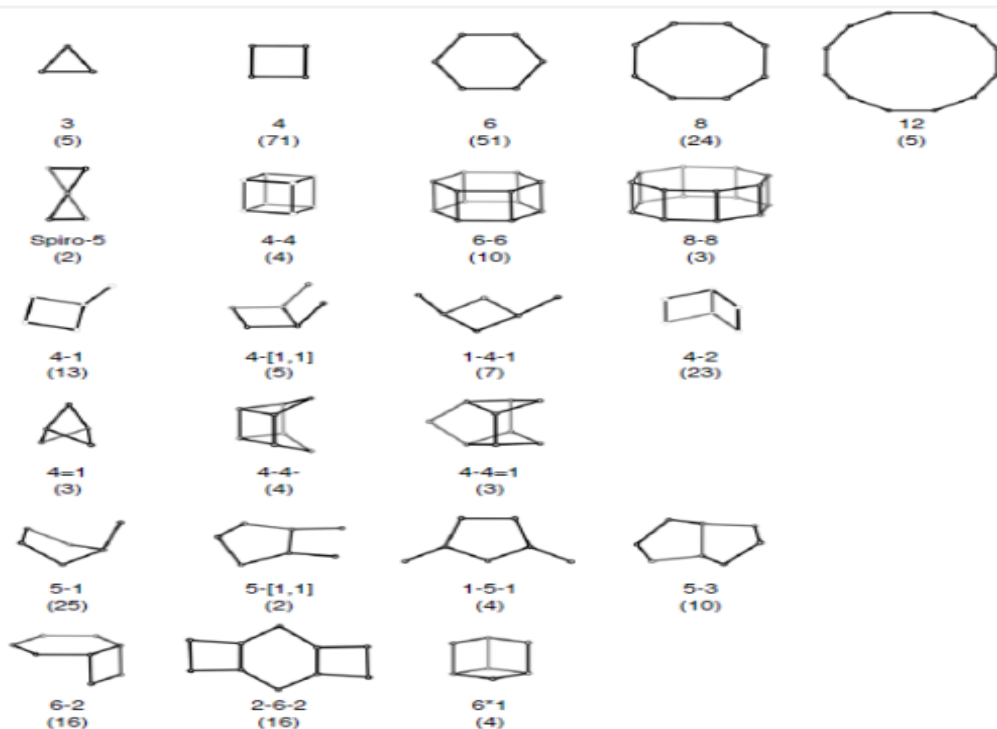


Figure I. 7:Unités de construction secondaires et leurs symboles. Le nombre entre parenthèses indique la fréquence d'occurrence

Les unités de construction composées des zéolithes se forment de l'arrangement des anneaux à quatre, six, huit, dix ou 12 tétraèdres (Fig.I.8).

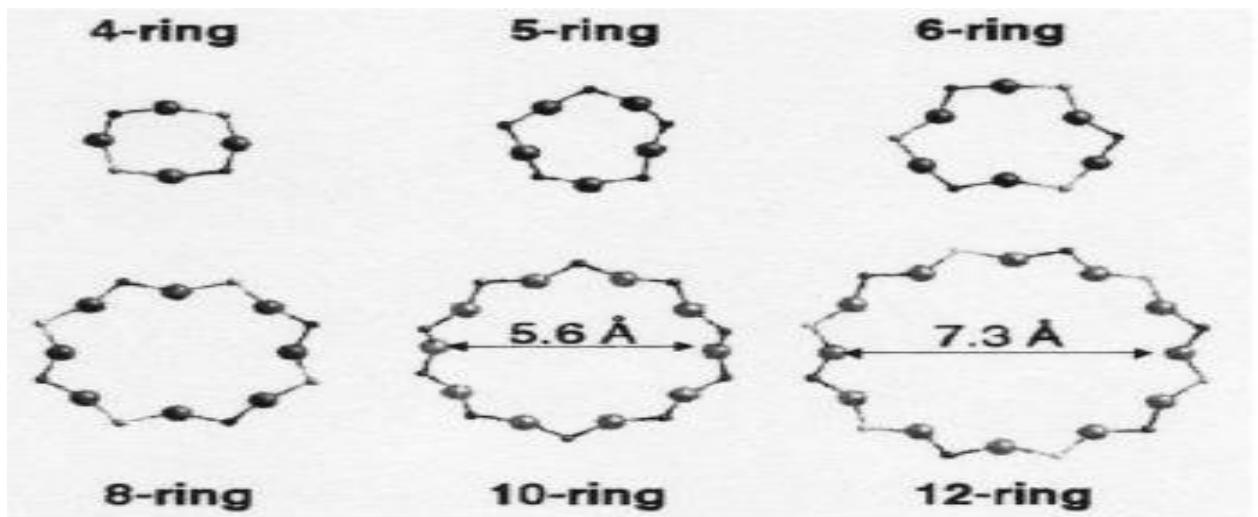


Figure I. 8:Composition et taille des anneaux dans la charpente zéolitique [26]

Il en résulte une structure très aérée constituée d'un réseau très régulier de canaux et cages avec des ouvertures inférieures à 10 Å (Fig.I.9).

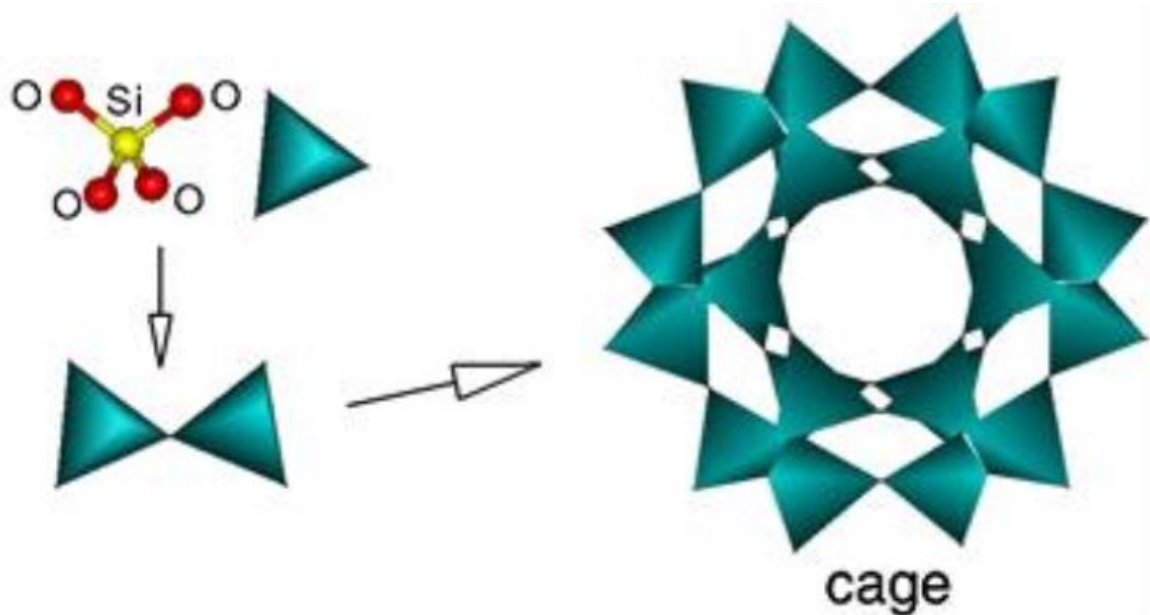


Figure I. 9:Combinaison de $(SiO_2)^{+4}$ pour former des SBU qui conduit à la formation d'une cage

I.1.6 Types des zéolithes

I.1.6.1 Les zéolithes naturelles

Les zéolithes naturelles sont hydrothermales et d'origine principalement volcanique. Ils peuvent se produire par l'interaction entre les cendres et les roches volcaniques avec l'eau souterraine. Leur nature poreuse a été cristallisée et développée sur une longue période dans les roches ignées et métamorphiques, ainsi que dans des grains de plus petits diamètres accumulés dans les roches sédimentaires. ; elles ne sont donc pas absolument pures [27]. Les sédiments du

fond des océans sont relativement énormes et riches en zéolites, mais ces dépôts sont jusqu'à présent inaccessibles aux humains. Cependant, ces minéraux peuvent également constituer des composants importants des tufs ou de l'argile. Les zéolites naturelles peuvent être trouvées sous forme de minéraux en quantités énormes. Cependant, leur application industrielle est limitée en raison des exigences élevées en matière de pureté et d'uniformité de la taille des particules. Les principales zéolithes naturelles utilisées dans le domaine industriel sont : la clinoptilolite ; mordénite ; chabazite.

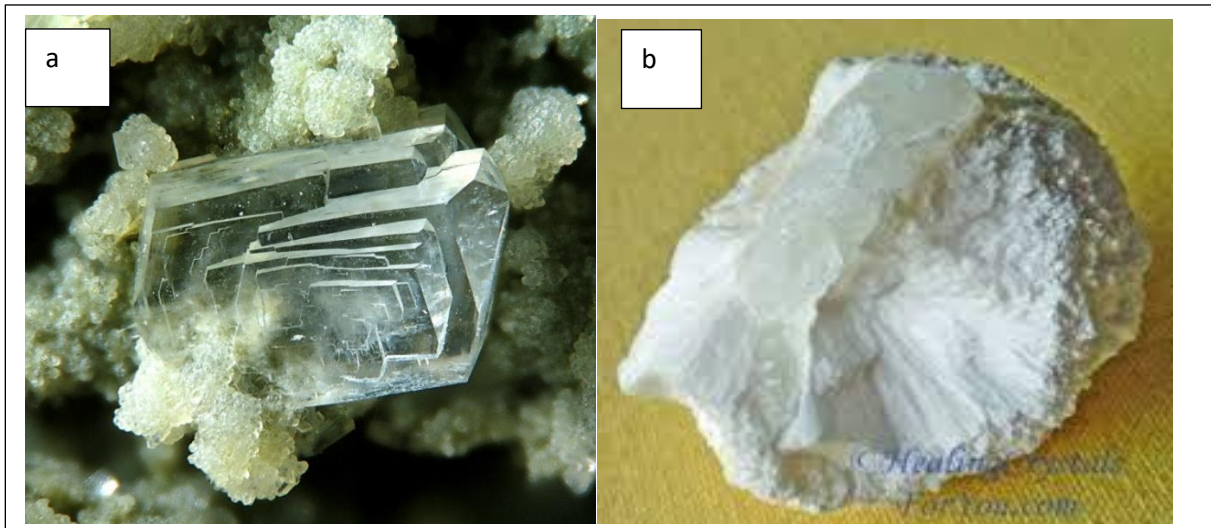


Figure I. 10:Image de deux zéolithes naturelles (a) :clinoptilolite ;(b) : mordénite).

I.1.6.2 Les zéolithes synthétiques

Les zéolites ont été reconnues comme des minéraux d'origine naturelle, mais actuellement, plus d'une centaine de types différents de structures de zéolites sont connus qui peuvent être obtenus par synthèse. Dans des conditions naturelles, des zéolithes se sont formées à la suite de la réaction des cendres volcaniques avec les eaux des lacs de base. Ce processus a duré plusieurs milliers d'années. Dans des conditions de laboratoire, on peut tenter d'imiter les processus hydrothermaux en utilisant une température ou une pression élevée et en utilisant des matières premières naturelles et / ou des silicates synthétiques. La réaction de synthèse nécessite un équipement approprié, des substrats propres et de l'énergie. En conséquence, le prix du produit peut être beaucoup plus élevé que le prix de la zéolite naturelle [28].

Par conséquent, la recherche se concentre souvent sur la recherche de substrats moins chers et disponibles pour la production de zéolithes, tout en s'efforçant de réduire le coût de la réaction elle-même. Les tendances actuelles de la recherche sur la synthèse des zéolithes sont façonnées

par des aspects environnementaux, ce qui implique l'utilisation de matières premières naturelles ou de déchets à cet effet.

I.1.7 Nomenclature des zéolithes

Les minéralogistes ont historiquement divisé les silicates en grandes catégories de minéraux, dont les tectosilicates. Ce groupe se compose de minéraux contenant une charpente tridimensionnelle de tétraèdres SiO_4 , dans lesquelles est présentée la famille des zéolithes [29].

C'est Haüy en 1801 qui commença la nomenclature des zéolithes, donnant le nom de stilbite à des phases minérales aux formes orthorhombiques et lamellaires.

I.1.7.1 Nomenclature des zéolithes naturelles

Pour nommer les zéolites naturelles, la loi de priorité est utilisée, où la distinction de nommer une phase est généralement donnée au découvreur de la zéolite naturelle. Par exemple, la stellerite est nommée d'après G.W. Steller, qui a découvert l'île de la mer de Béring où la zéolite naturelle a été trouvée. Dans certains cas, les zéolites naturelles portent le nom de géologues, de collectionneurs de minéraux et de scientifiques.

Ce n'est qu'en 1975 qu'un sous-comité de l'association minéralogique International a proposé un ensemble de lignes directrices pour l'identification de nouvelles espèces minérales des zéolithes naturelles [30].

I.1.7.2 Nomenclature des zéolithes synthétiques

Tout comme dans les zéolithes naturelles, la loi de priorité est utilisée lors de la dénomination des zéolithes synthétiques. Cependant, dans ce cas, une lettre ou un groupe arbitraire de lettres et de chiffres a été attribué au matériau synthétisé, avec peu de relation avec la structure ou la composition chimique. Les premières zéolites synthétiques industrielles ont été nommées par ordre alphabétique (Les types A, B et ainsi de suite à X et Y ont été utilisés par les chercheurs d'Union Carbide). De plus, d'autres groupes de recherche universitaires et industriels ont commencé à développer leurs propres schémas de dénomination. Par exemple, Mobil a utilisé ZSM (Zeolite Secony Mobil) and MCM (Mobil Composition of Matter) [30].

En 1979, Barrer a présenté un ensemble de règles publiées par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC). Pour décrire une zéolite, le nom doit être basé sur des informations sur: (1) l'échange de cations; (2) remplacement isomorphe; (3) type de structure; (4) défauts de réseau induits chimiquement. La convention de dénomination actuelle découle

des recommandations de Barrer. Cependant, les noms traditionnels appliqués aux zéolites sont encore largement utilisés [31].

Pour systématiser la nomenclature «La Commission de structure de l'Association internationale des zéolites» et l'IUPAC ont attribué à chaque structure de zéolite des codes officiels à trois lettres [32]. Les codes sont dérivés du nom de la zéolite ou du type de matériau, par ex. FAU de faujasite, LTA de Linde Type A, MFI de ZSM-5 (Zéolite Socony Mobil five) [32].

La désignation IUPAC et l'année d'innovation de certaines zéolithes sont données dans le tableau I.1 :

Tableau I. 1: Désignation et année d'innovation de quelques zéolithes

Zéolithe	Nomenclature (IUPAC)	Année	Zéolithe	Nomenclature	Année
Analcime	ANA	1978	Linde Type A	LTA	1978
Faujasite	FAU	1978	ALPO-11	AEL	1987
Erionite	ERI	1978	Beta	BEA	1992
ZSM-5	MFI	1978	MCM-22	MWW	1997
Mordénite	MOR	1978	SSZ-23	STT-23	1998

I.1.8 Classification des zéolithes

Les zéolithes sont classées en fonction de la taille des ouvertures de pores, de la composition chimique (Si / Al) et de leur occurrence. La classification des zéolithes avec quelques exemples est donnée dans le tableau (I.2) suivant

Tableau I. 2:Classification des zéolithes

Classification	Type de zéolithe	Exemple
Taille des ouvertures de pores	Petits pores : Anneaux à 8 unités (diamètre de 0.30 - 0.45 nm)	Zéolithe A
	Moyens pores : Anneaux à 10 unités(diamètre de 0.45 - 0.60 nm)	ZSM-5
	Larges pores : Anneaux à 12 unités(diamètre de 0.60 - 0.80 nm)	FAU
	Très larges pores : Anneaux à 14 unités(diamètre de 0.30 -0.45)	

Composition chimique	Faible teneur en silice :le rapport : $\frac{Si}{Al} = 1 - 1.5$ et $SiO_2/Al_2O_3 < 4$	Zéolithe X
	Moyenne teneur en silice :le rapport $\frac{Si}{Al} \geq 2.5$ et $4 < SiO_2/Al_2O_3 < 20$	Zéolithe Y
	Haute teneur en silice :le rapport : $\frac{Si}{Al} = 5 - 500$ et $20 < SiO_2/Al_2O_3 < 200$	ZSM-5
	Purement silicique : $\frac{Si}{Al} = \infty$	Silicalite-1
Occurrence	Naturelle	MOR
	synthétique	Zéolithe A

I.1.9 Propriétés des zéolithes

Les zéolithes sont normalement des poudres cristallines incolores. Ils peuvent se colorer s'ils contiennent des impuretés de métaux de transition ou s'ils ont été modifiés par échange d'ions avec ces éléments. La taille de leurs particules primaires est de l'ordre de 0,1 à 15 μm . Lors du chauffage, les zéolithes hydratées libèrent de l'eau. La plupart des zéolithes peuvent être complètement déshydratées sans altération majeure de leur charpente par calcination à 400-550 °C. La densité des zéolithes est faible, allant d'environ 1,9 à 2,3 g / cm^3 . Elle dépend de l'ouverture de la structure de la zéolite et du cation [33].

I.1.9.1 Stabilité des zéolithes

La stabilité thermique des zéolithes augmente avec l'augmentation du rapport Si/Al de la charpente zéolitique. Avec les zéolites à faible teneur en silice ($Si/Al < 5$), le cristal peut se décomposer à une température près de 700 °C, alors que dans les zéolites à haute teneur en silice, la température de décomposition cristalline peut être supérieure à 1300 °C. Cette stabilité implique la possibilité de recycler les zéolithes [34]. Le rapport Si/Al de la charpente zéolitique influe également sur la stabilité des zéolithes dans le milieu acide et le milieu basique. Les zéolites à faible teneur en silice sont instables en présence d'acides, tandis que les zéolites à haute teneur en silice sont relativement stables, même pendant l'ébullition avec des acides minéraux concentrés. D'autre part, les zéolites à haute teneur en silice sont instables dans les solutions basiques, tandis que les zéolites à faible teneur en silice présentent une grande stabilité [35].

I.1.9.2 Caractère hydrophile / hydrophobe des zéolithes

Le caractère hydrophile des zéolithes est lié à la présence d'atomes d'aluminium, qui introduisent une charge négative dans la structure cristalline. Les interactions avec les molécules polaires telles que l'eau sont importantes malgré la présence des cations de compensation charge. Par conséquent, les zéolithes riches en aluminium ont une forte affinité pour les molécules polaires y compris l'eau. Cependant, les zéolithes qui ont des rapports molaires Si/Al supérieurs à 8 ou 10 présentent un caractère hydrophobe [36].

Les études effectuées par Olson et al et Chen et al [38] sur des zéolithes à pourcentage variable en aluminium telles que la zéolithe ZSM-5 et la mordénite ont montré que la capacité d'adsorption de l'eau augmente avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Stelzer et al. [39] ont démontré que l'augmentation du rapport molaire Si/Al de la zéolithe beta conduit à l'augmentation de son caractère hydrophobe. La réactivité chimique de la zéolithe dépend fortement du fait que les zéolithes sont hydrophiles ou hydrophobes [39]. Donc afin de limiter l'adsorption concurrente d'eau, il est nécessaire d'utiliser des zéolithes plus hydrophobes pour l'adsorption de polluants organiques présents en phase aqueuse. Cependant, selon la structure, la valeur du rapport molaire Si/Al est comprise entre 1 et 5, c'est pourquoi la majorité des zéolithes possèdent un caractère hydrophile. Pour obtenir des rapports Si/Al plus élevées, les zéolithes doivent subir un traitement de désalumination, qui permet de remplacer les atomes d'aluminium par des atomes de dioxyde de silicium ou de les éliminer complètement. On peut également augmenter l'hydrophobicité des zéolithes par fonctionnalisation d'un groupement organique sur leur surface.

I.1.9.3 Acidité des zéolithes

L'acidité est l'une des caractéristiques les plus importantes des zéolithes qui est importante pour la réactivité et la sélectivité. Une bonne compréhension de la nature des sites acides est essentielle pour le développement de nouveaux catalyseurs pour des applications dans les industries chimiques [40]. Les zéolithes peuvent posséder deux types d'acidité : *Brønsted* ou *Lewis*. Les protons (H^+) utilisés pour équilibrer la charpente chargée négativement, donnent lieu à l'acidité de *Brønsted*. L'atome d'aluminium possédant une orbitale vacante se comporte comme un site acide de *Lewis* car il peut accepter une paire d'électrons. Un proton peut être introduit dans une zéolithe en remplaçant les cations compensateurs, qui sont généralement des cations alcalins, par des protons (H^+) ou par des ions ammonium, suivi d'une calcination [41].

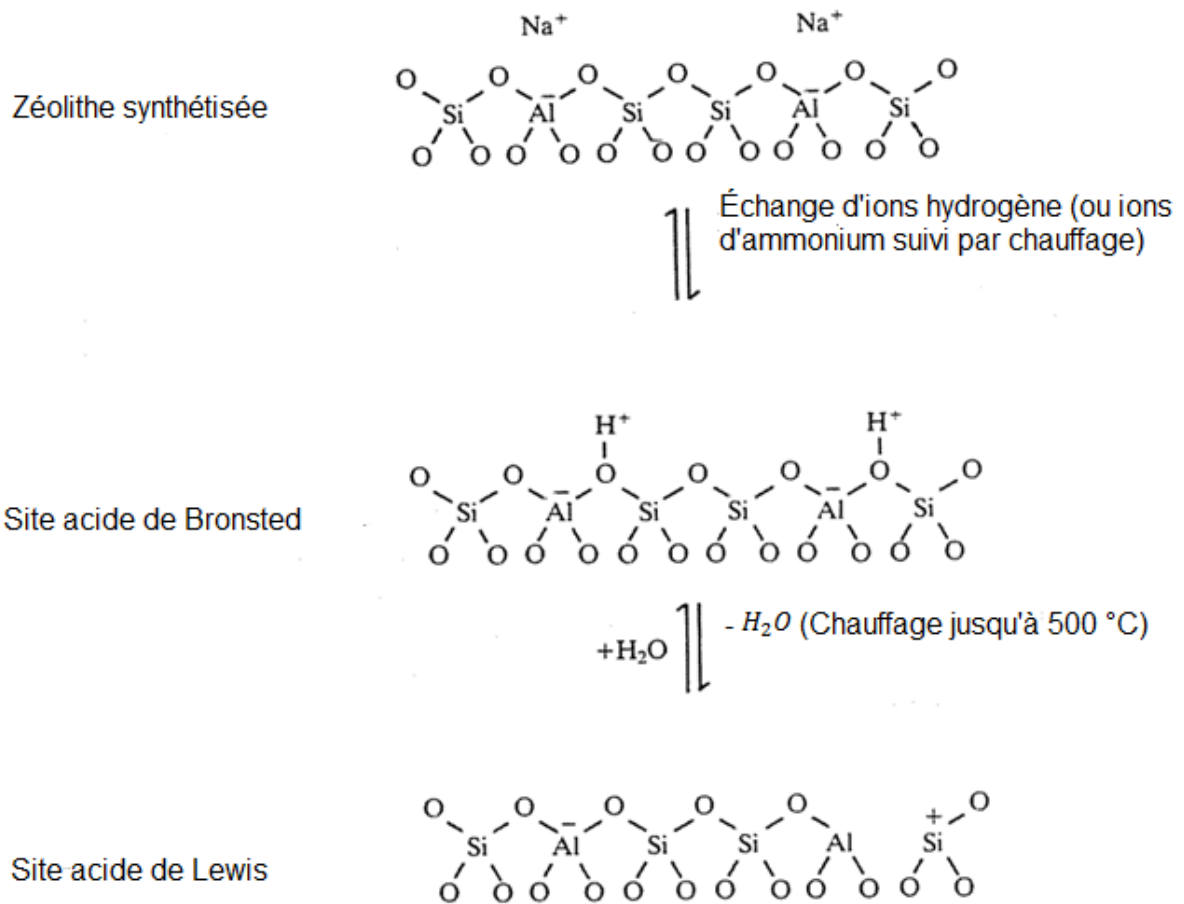


Figure I. 11:Sites acides de Brönsted et Lewis dans la charpente zéolitique

Une nouvelle augmentation de la température de calcination ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) de la zéolite entraîne le processus de déshydroxylation et les sites acides de Brönsted sont convertis en sites acides de Lewis.

Les propriétés acides des zéolithes dépendent principalement du rapport molaire Si/Al ainsi que de la température d'activation. En faisant varier le ratio silicium/aluminium (Si/Al), on peut donc avoir une acidité de Brönsted plus ou moins élevée et de l'acidité de Lewis ou non.

I.1.10 Synthèse des zéolithes

La principale méthode de préparation des zéolithes est basée sur une synthèse hydrothermale. Quel que soit le type de zéolithes préparées, on trouve toujours les mêmes éléments de départ pour la préparation : une source de silicate (silicate de sodium, tétraéthoxysilane, ...), une source d'aluminate (aluminate de sodium, hydroxyde d'aluminium, ...), de l'eau, un minéralisant (pour solubiliser les silicates et les aluminates) et un agent

structurant (tétrapropylammonium, ...) (Figure I.12). Le rôle de chacun des réactifs mentionnés ci-dessus est résumé dans le tableau suivant :

Tableau I. 3: Rôle des réactifs utilisés dans la synthèse des zéolithes

Réactifs	Rôle
$(SiO_4)^{-4}$	Unité de construction primaire de la charpente
$(AlO_4)^{-5}$	Unité de construction primaire de la charpente
OH^-	minéralisateur et fournisseur de milieu basique
M^+	Ion compensateur de charge de la charpente
Agent structurant	stabilisateur de pores
H_2O	Solvant,

Les différents réactifs sont introduits dans un ordre précis dans un autoclave afin de former un gel. L'autoclave est alors chauffé entre 100 °C et 150 °C. La zéolithe est ensuite récupérée par filtration et enfin l'agent structurant est éliminé par calcination. En faisant varier la quantité de silicates et/ou d'aluminates, la structure de l'agent structurant, la concentration du minéralisant, l'ordre d'addition des réactifs, la température, le temps dans l'autoclave, il est possible d'accéder à différentes morphologies de zéolithes [16].

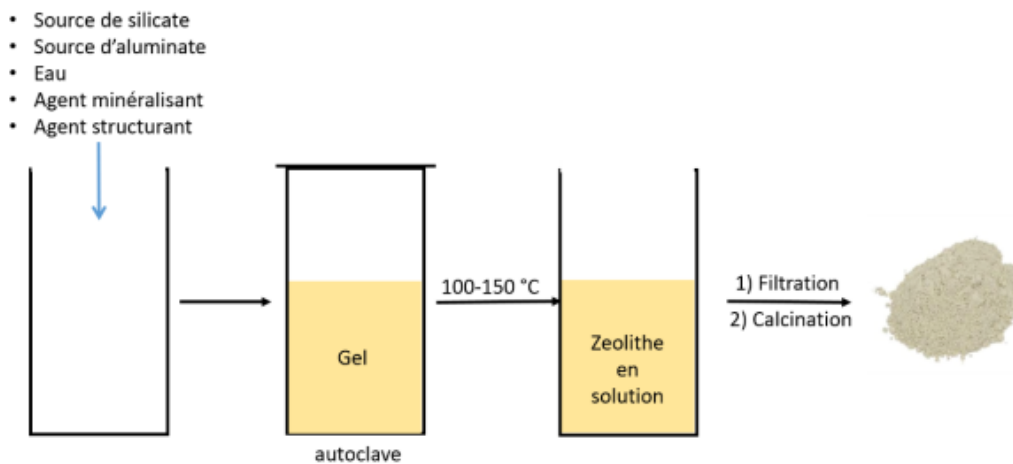


Figure I. 12: Principe de synthèse des zéolithes

La famille de minéralisant la plus utilisée est celle des hydroxydes de métaux alcalins. Ils ont été employés lors des premières synthèses de zéolithes. Ce minéralisant impose de travailler à pH élevé ce qui peut poser problème. Un autre minéralisant a été développé en 1978 par Flanigen et Patton, basé sur les ions fluorures [42]. Ce minéralisant permet de travailler à un pH moins élevé et d'obtenir des plus gros cristaux de zéolithes. Cependant, il est nécessaire de

travailler avec des ions fluorures qui peuvent être dangereux notamment si on utilise de l'acide fluorhydrique [43].

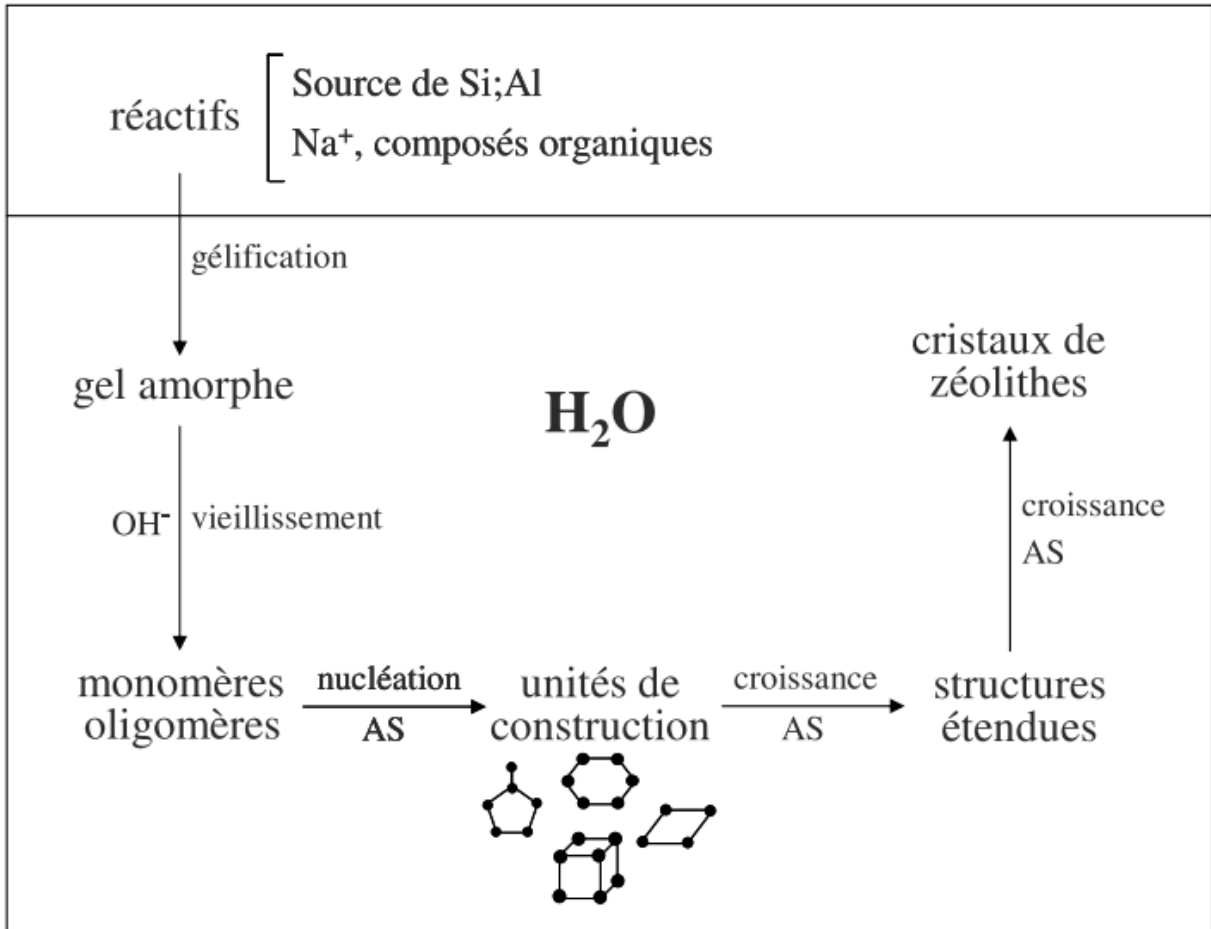


Figure I. 13:Schéma de la synthèse des zéolithes [43]

I.1.10.1 Mécanismes de formation des zéolithes

Comprendre le mécanisme de formation de la zéolithe est l'un des problèmes de chimie structurale les plus complexes dans les processus de cristallisation. La formation des zéolithes dans des conditions de métastabilité élevée conduit à une dépendance de la phase zéolitique spécifique cristallisant sur un grand nombre de variables en plus des variables classiques de composition du réactif, de température, et de pression trouvée dans les conditions de phase d'équilibre [44].

Généralement, les zéolithes cristallisent en deux étapes : nucléation et croissance. Ces deux étapes entrent en concurrence à un temps donné de la synthèse et sont rarement différenciées [45].

a) La nucléation

La nucléation est un phénomène thermodynamique basé sur le réarrangement du gel et la sursaturation de la solution, conduisant à la production des premières cellules cristallographiques des cristaux dans le milieu réactionnel [46]. Ces premières mailles cristallines sont appelées : « nucléis ».

Flanigen [42] considère plutôt un mécanisme de réorganisation de la phase solide, dans lequel la nucléation a lieu au sein de cette phase solide. C'est la cristallisation qui provoque la transformation solide-solide. Les ions hydroxyde présents dans le gel provoquent la dissociation de la phase amorphe (solide) en tétraèdres, puis sous l'action des cations de la phase solide, forment des unités d'anions polyédriques similaires à la prédiction de Barrer[45].

b) La croissance

Le mécanisme de croissance est défini comme étant le résultat de la réaction des espèces aluminosilicatées présentes dans la solution avec la surface d'un solide cristallin. La croissance des nuclei a lieu après l'incorporation d'espèces présentes en solution sous forme d'anions silicates, qui se forment après dissolution de la phase amorphe. Certaines molécules peuvent aussi posséder un effet bloquant, et ce phénomène a fait l'objet d'un article de Creaser et al. [46]. Creaser a démontré que la présence de faibles quantité du cation hexaméthonium dans le gel de synthèse de ZSM-5 empêche la formation de ce type de zéolithe. Ce blocage s'explique par les fortes interactions entre le cation et les surfaces de croissance du matériau ZSM-5, empêchant la formation des couches ultérieures.

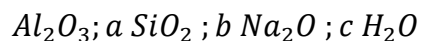
La croissance cristalline se fait à partir de petites unités en solution, et non pas de larges unités préfabriquées. C'est la solution qui assure le transport de ces unités, mais en cas de nucléation en phase solide amorphe, un réarrangement local du gel peut être envisagé. Dans tous les cas, le rôle de l'agent structurant lors de la croissance est considéré comme primordial [47].

I.1.10.2 Paramètres influençant la synthèse des zéolithes

Plusieurs paramètres, telles que la composition de l'hydrogel, l'alcalinité de la solution (pH), la température, le vieillissement, le temps, les agents structurants, peuvent influencer sur la synthèse des zéolithes.

I.1.10.2.1 Composition de l'hydrogel

Une zéolithe donnée ne peut se former que dans un domaine bien défini de rapports SiO_2/Al_2O_3 du mélange réactionnel de départ. Le changement de ce paramètre peut conduire soit à une autre phase (phase amorphe) où un mélange de phases. Par conséquent, La composition chimique de l'hydrogel est un paramètre important pour synthétiser le type de zéolithe souhaitée. La composition chimique de l'hydrogel est exprimée par le rapports molaires des oxydes, par exemple [43]:



En plus, comme le montre le Tableau II.1; le rapport Si/Al de la charpente de la zéolithe synthétisée est étroitement lié au rapport SiO_2/Al_2O_3 de la composition du mélange réactionnel.

Tableau I. 4: Les rapports Si/Al pour quelques zéolithes

Zéolithes (type structural)	Si/Al	Références
zéolithes X, Y (FAU)	1 – 5	[28]
zéolithe Bêta (BEA)	6 – ∞	[28]
zéolithe Mordenite (MOR)	3 – 15	[37]
zéolithes ZSM-5 (MFI)	5 – ∞	[37]

I.1.10.2.2 Alcalinité de la solution

Le pH du mélange réactionnel de la synthèse des zéolithes a une grande importance. Ce mélange réactionnel doit être basique (son pH est généralement supérieur à 9) car les ions OH^- sont des minéralisateurs, ils sont responsable à la dépolymérisation du gel amorphe à la vitesse souhaitée. La présence des ions OH^- est essentielle pour la nucléation et la croissance des cristaux de zéolithes. En général, l'augmentation du pH entraîne une augmentation de la concentration des précurseurs dans la solution, ce qui entraîne une nucléation et une croissance cristalline plus rapide. La basicité de la solution influence aussi sur la teneur du rapport Si/Al dans la zéolithe synthétisée (le rapport Si/Al diminue lorsque le pH augmente) et sur la morphologie de la surface des cristaux [43].

I.1.10.2.3 La température de synthèse

La température à également un effet sur la synthèse des zéolithes puisqu'elle influence la vitesse de cristallisation et la taille des cristaux obtenus. L'augmentation de la température permet de réduire le temps de cristallisation et détermine aussi le type de zéolithe formé.

Généralement des températures de synthèse élevées conduisent à la formation de phases denses [43,48]. Cependant, il existe une limite de température pour la formation de toute zéolite.

I.1.10.2.4 Le vieillissement

Il s'agit de laisser mûrir le gel à une température inférieure à la température de cristallisation de la zéolithe. Ceci a pour effet de stabiliser les germes cristallins d'une zéolithe donnée au détriment des autres zéolithes, et d'orienter le milieu de synthèse vers la formation de la phase zéolithique souhaitée. De plus, l'augmentation du temps de maturation conduit à une augmentation du nombre de germes cristallins, ce qui conduit à une diminution de la taille des cristaux de zéolithe formés [49].

I.1.10.2.5 La durée de synthèse

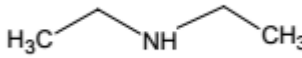
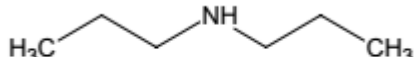
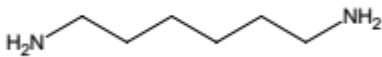



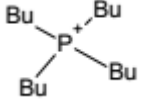
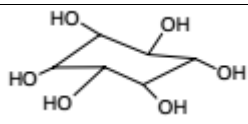
Dans la synthèse des matériaux zéolithiques, la durée de cristallisation est un paramètre limitant. Le contrôle de ce paramètre joue un rôle très important dans l'obtention de la phase zéolithique désirée. En effet, une durée de chauffage prolongée conduit à la formation des phases zéolithiques thermodynamiquement stables non désirées [48].

I.1.10.2.6 Nature des agents structurants

Les agents structurants sont des composés chimiques autour desquels se construit la charpente de la zéolithe. Par conséquent, ces composés (minéraux ou organiques) sont responsables à la porosité des zéolithes. En laboratoire, le premier agent structurant utilisé dans la synthèse de zéolithes est de nature minérale. Ces agents structurants, de nature minérale, favorisent la construction d'unités structurales de la charpente zéolithique et conduisent à la formation des zéolithes à faible teneur en silicium ($1 < \text{Si}/\text{Al} < 5$). Par exemple, l'utilisation des agents structurant de type sodium hydratés conduit à la formation de cages de type sodalite et gmelinite et également à la formation des unités de construction qui sont formées par des doubles cycles à six atomes T (unité D6R), tandis que les cations potassium et baryum ont tendance à stabiliser les cages de type cancrinite [50].

En 1961, Barrer a réussi de découvrir de nouvelles structures zéolithiques en utilisant un agent structurant de nature organique pour la première fois dans la synthèse de zéolithes [51]. Après cette découverte, plusieurs agents structurants, de nature organiques, ont été utilisés pour la synthèse de différents types zéolithes.

Tableau I. 5: Différentes espèces organiques utilisées comme agents structurants dans la synthèse de zéolithes

Fonctionnalité	Espèce organique	Zéolithes	Références
Amine		ZSM-48 Silicalite-1 (MFI)	[52]
		ZSM-23 (MTT)	[52]
diamine		ZSM-48	[52]
		ZSM-39 (MTN) ZSM-4 (MAZ)	[52]
ammonium		ZSM-5 (MFI) Silicalite-1 (MFI)	[53]
		Mordenite (MOR) Béta (BEA)	[54]
phosphonium		ZSM-11 (MEL)	[55]
alcool		Faujasite (FAU) Zéolithe A (LTA)	[56]

I.1.11 Principales applications des zéolithes

Il existe quatre principales utilisations des zéolithes dans l'industrie, la plus importante étant la catalyse, mais d'autres incluent l'échange d'ions, l'adsorption et la séparation de gaz. Les zéolithes naturelles sont utilisées principalement dans le domaine de l'échange d'ions à cause de leur faible rapport Si/Al et leurs impuretés.

I.1.11.1 L'échange ionique

Les cations alcalins et alcalino-terreux existants à l'intérieur des pores et des canaux de la charpente zéolithiques jouent le rôle de compensation des charges négatives dues à la présence l'aluminium. Ces cations peuvent facilement échanger par d'autres cations qui se trouvent dans des milieux aqueux avec une sélectivité différente en fonction de la taille et de la densité de

charge des cations entrants. Cette caractéristique unique fait des zéolites un piège très efficace pour l'élimination sélective de différentes espèces cationiques du milieu aqueux. Des applications des zéolithes comme échangeurs d'ions peuvent être vues dans les processus d'adoucissement de l'eau et dans les détergents et les savons. Il est même possible d'utiliser cette technique pour éliminer les métaux lourds et les ions radioactifs (CS^+ , Sr^{2+}) de l'eau contaminée, comme cela a été démontré lors des accidents nucléaires de Tchernobyl et de Three-Mile Island [57].

De nombreux facteurs tels que le type, la taille des pores et la taille des particules de la zéolite, la composition chimique de l'eau contaminée ainsi que d'autres facteurs tels que la salinité de l'eau, affectent l'efficacité de la réaction d'échange d'ions des zéolithes.

Le tableau I.6 présente les principales applications des zéolithes échangeuses d'ions.

Tableau I. 6: Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique

Applications	Zéolithes (type structural)	Rôles	Réf.
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Rétention des ions : NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}	[58]
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordenite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention des ions : $^{137}Cs^+$, $^{90}Sr^{2+}$	[58]
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	régulateurs de pH	[58]
Détergents	zéolithe A (LTA) et zéolithe P (GIS)	adoucissement de l'eau	[59]

I.1.11.2 L'adsorption

En 1955, Les zéolithes sont utilisées pour la première fois dans le domaine de l'adsorption pour le séchage le nettoyage des gaz naturels. Le pouvoir adsorbant des zéolithes est lié à leur hydrophobicité, sélectivité dimensionnelle, énergie d'adsorption et à leur capacité d'adsorption. La sélectivité dimensionnelle est due à la structure poreuse des zéolithes (présence des pores, des cavités et de cages). A l'échelle moléculaire, la structure zéolitique joue le rôle d'un tamis

; un bon exemple est l'adsorption de l'eau dans un solvant organique ou dans l'air, les micropores de la zéolithe réabsorbant l'eau à de très faibles concentrations. Cette propriété particulière d'adsorption conduit à l'utilisation de certains types de zéolithes telles que la zéolithe Na-X (FAU) et la zéolithe A (LTA) [60] la purification et la déshydratation des gaz et des liquides.

L'hydrophobicité des zéolithes est une propriété très importante dans l'adsorption des polluants organiques présents dans l'eau car elle a une grande influence sur la capacité d'absorption de ce type de composés. Plus la zéolithe est hydrophobe, plus sa capacité d'adsorption des polluants organique est élevée. L'hydrophobicité des zéolithes est liée directement à sa composition chimique et plus précisément à son rapport Si/Al . Plus le rapport Si/Al est grand, plus la zéolithe est hydrophobe.

I.1.11.3 La séparation

Une propriété largement utilisée des zéolites est celle de la séparation des gaz. La structure poreuse des zéolithes la permet de jouer le rôle des membranes ou des tamis moléculaires pour des molécules ayant certaines dimensions et leur permettre de pénétrer dans les pores [61]. Cette propriété peut être améliorée en faisant varier la structure en changeant la taille et le nombre de cations autour des pores. La propriété du tamis moléculaires est utilisée pour la séparation des composants des mélanges liquides ou gazeux. Par exemple en pétrochimie, des zéolithes comme 5A (LTA) [60] et HZSM-5 (MFI) [59] sont utilisées pour séparer les constituants d'un mélange pétrolière.

D'autres applications qui peuvent avoir lieu dans les pores comprennent la polymérisation de matériaux semi-conducteurs et de polymères conducteurs pour produire des matériaux ayant des propriétés physiques et électriques inhabituels.

I.1.11.4 La catalyse

Les zéolites sont extrêmement utiles comme catalyseurs pour plusieurs réactions importantes impliquant des molécules organiques. Les plus importants sont le craquage, l'isomérisation et la synthèse d'hydrocarbures (tableau I.7). Les zéolites peuvent favoriser une variété de réactions catalytiques, y compris des réactions acide-base et induites par des métaux. Les réactions peuvent avoir lieu à l'intérieur des pores de la zéolite, ce qui permet un meilleur contrôle du produit et par conséquent une production propre de différents produits de base pour l'industrie chimique [43].

Tableau I. 7: Structures zéolithiques utilisées ou à fort potentiel industriel en catalyse [62].

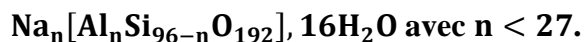
Procédés	Catalyseur
Craquage	USY – “Ultra Stable Y zéolite” (FAU)
Hydrocraquage	zéolithe Y (FAU), Offretite (OFF)-Erionite (ERI)
Alkylation	ZSM-5 (MFI), Mordenite (MOR)
Déparaffinage	ZSM-5(MFI), Pt/SAPO-11 (AEL), Mordenite (MOR), Erionite (ERI)
Isomérisation	ZSM-5 (MFI), Ferrierite (FER)
Conversion méthanol - Essence, MTG	ZSM-5 (MFI)
Oxydation	ZSM-5 (MFI)

Dans le domaine de la catalyse, l’utilisation des zéolithes est associée à leurs propriétés chimiques et structurales (présence de canaux et de cavités) et également aux sites acides présents dans leur charpente. Ces caractéristiques sont responsables à la sélectivité des zéolithes. [63]. Les performances catalytiques peuvent être modifiées en ajoutant des métaux précieux dans les pores pour créer des catalyseurs bifonctionnels.

I.1.12 Description des zéolithes utilisées dans ce travail

I.1.12.1 Zéolithe du type ZSM-5

La zéolithe ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil -5), de type structural MFI, a été synthétisé par Argauer et Landolt de Mobil Oil Corporation, en 1972 [64]. Elle fait partie des « pentasils » et caractérisé par une haute teneur en silicium (*Si/Al* entre 10 et l’infini) [65]. Sa formule chimique est :



I.1.12.1.1 Structure de la zéolithe ZSM-5

ZSM-5 est une zéolithe à moyens pores (5,4×5,6Å et 5,1×5,7Å) [66]. Elle est constituée de deux types de canaux à 10 oxygènes voisines interconnectés ce qui lui donne une structure tridimensionnelle [67].

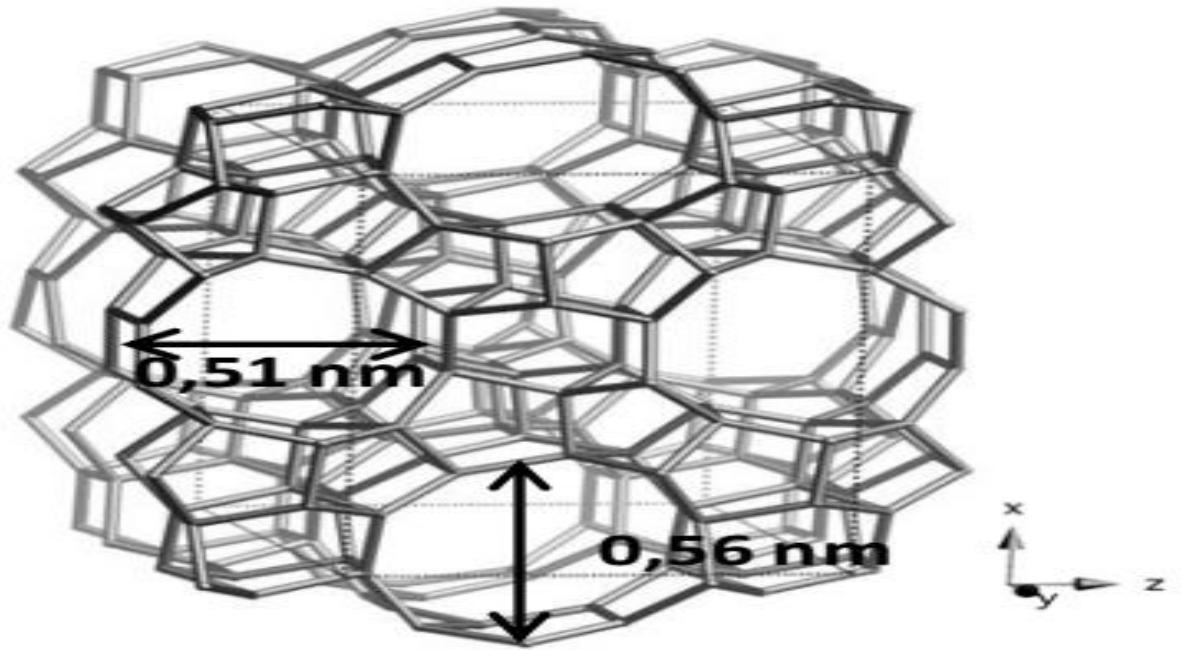


Figure I. 14: Représentation 3D du réseau d'une zéolithe MFI.

Généralement, la structure poreuse de la zéolithe ZSM-5 est définie à partir d'un agencement de six SBU 5-1 tétraèdre (figure I.15 a) ; Les groupes SBU de type 5-1 se combinent pour former des unités structurales de type pentasil (figure I.15 b). L'arrangement de ces groupes de chaînes (figure I.15 c) conduit à la formation des couches de tétraèdres (figure I.15 d) généralement choisies pour schématiser la porosité des zéolithes ZSM-5 [68].

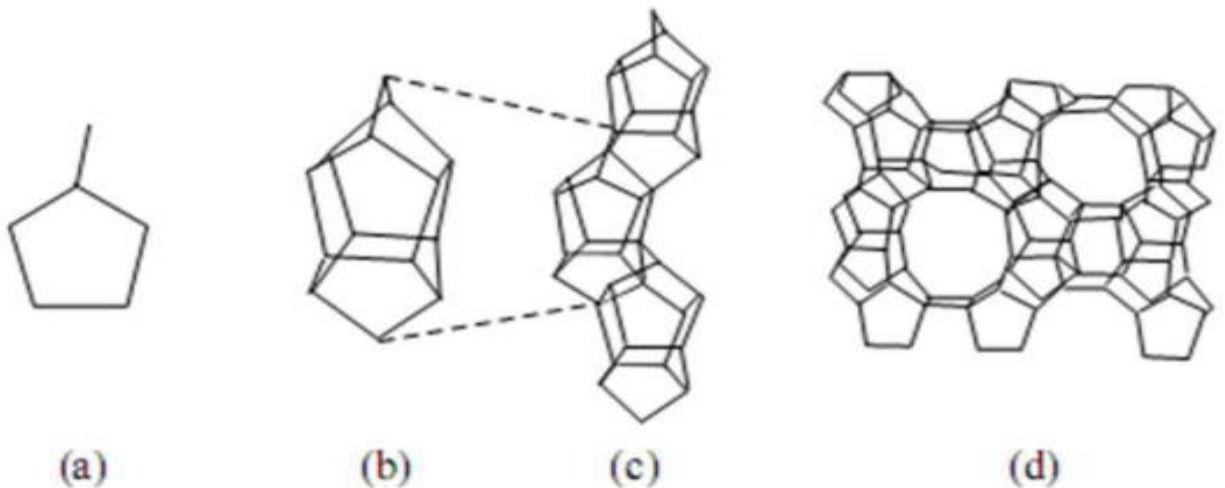


Figure I. 15: Eléments constituant la structure d'une zéolithe ZSM-5. (a) Unité de construction secondaire SBU de type 5-1. Assemblage d'unités de construction secondaires (b) en groupe pentasil, (c) en chaîne, et (d) en couches de tétraèdres [68].

Dans ce type de zéolithe, L'arrangement des unités de construction secondaires (SBU) génère une structure microporeuse composée de canaux droits interconnectés par des canaux sinusoïdaux présentent respectivement une ouverture de l'ordre de $5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$ et $5,4 \times 5,6$.

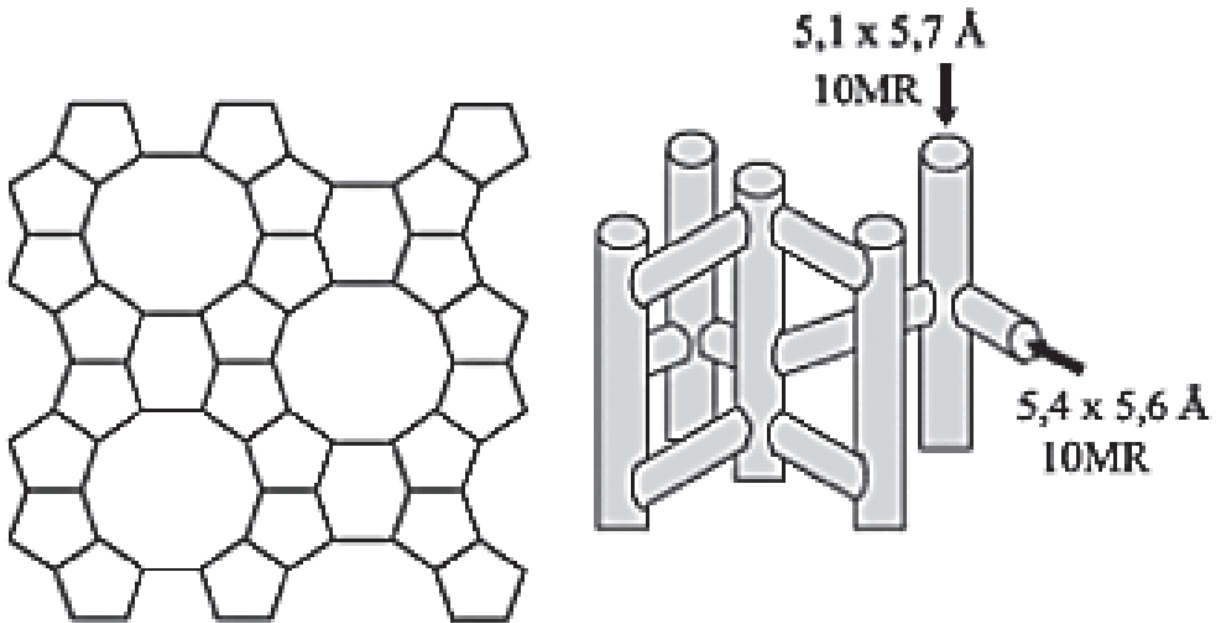


Figure I. 16: Représentation du système de pores tridimensionnel constitué de canaux sinusoïdaux et de canaux droits dans ZSM-5.

L'interconnexion de ces deux types de canaux conduit à un pseudo cage sphérique d'environ 9\AA de diamètre [69].

La zéolithe ZSM-5 contient 3 types de sites d'adsorption : un site situé dans les intersections entre les canaux droits et les canaux sinusoïdaux, un site situé dans les canaux droits entre deux intersections et un situé dans les canaux sinusoïdaux entre deux intersections (figure I.17) [70].

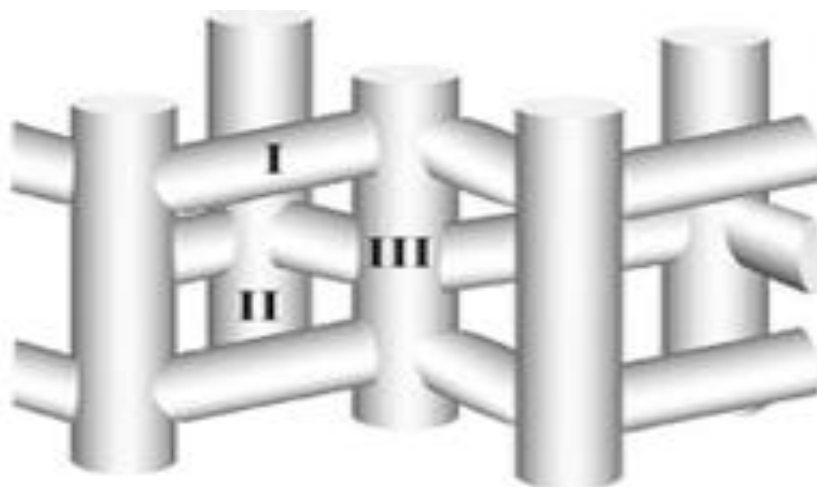


Figure I. 17: Sites d'adsorption dans la zéolithe ZSM-5

Kokotailo a rapporté la structure de ZSM-5 en 1978 [65] et la description structurale de ZSM-5 est présentée dans le tableau I.8 suivant :

Tableau I. 8: Description structurale de la zéolite ZSM-5

Nom IUPAC	ZSM-5 (MFI)
Formule chimique	$\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] \sim 16\text{H}_2\text{O}$, avec $n < 27$
Importants isotopes de structure	Silicate-1 (Al/Si = ∞) ; Boralite ; TS-1 ; (Si, Ge) – MFI
Unité de construction secondaire	5-1
Système de canaux	3-D ; 10 canaux droits $5,1 \times 5,7 \text{Å}$ interconnectés par 10 canaux sinusoïdaux $5,4 \times 5,6 \text{Å}$ cavités d'intersection 9Å de diamètre
Densité de la charpente	17,9 T atomes /1000 Å
Constantes de réseau	$a = 20,1 \text{Å}$, $b = 19,9 \text{Å}$ and $c = 13,40 \text{Å}$

La zéolithe ZSM-5 appartient aux zéolithes de taille de pores intermédiaires. La taille de ses pores rend difficile la diffusion de molécules encombrées, mais des composés tels que le naphthalène (diamètre cinétique = $7,4 \text{Å}$) peut s'adsorber dans le système poreux de la MFI grâce à la flexibilité des canaux à 10 oxygènes [71]. En raison de sa sélectivité de forme unique, de son acidité solide, de son échangeabilité des ions, de la taille de ses pores, de la stabilité thermique et de son réseau structural, le ZSM-5 a été largement utilisé comme catalyseur et adsorbant dans l'industrie pétrolière et pétrochimique et comme adsorbant dans le traitement des eaux usées [72].

I.1.12.1.2 Synthèse de la zéolithe ZSM-5

Généralement, les méthodes de synthèse de la zéolithe ZSM-5 les plus utilisées peuvent être divisées en trois catégories suivantes : synthèse dans des systèmes amine organique et amine inorganique ; synthèse dans les systèmes de charge ; et synthèse dans les systèmes hydrothermaux / non hydro-thermiques [73-76]

La méthode la plus couramment utilisée pour synthétiser ce matériau est la voie hydrothermale utilisant des composés organiques tels que le bromure de tétrapropylammonium, l'hydroxyde de tétrapropylammonium [77], tripropylamine et dipropylamine [78] comme agent structurant.

La synthèse hydrothermale de la zéolithe ZSM-5 peut être réalisée comme suit : Une source d'aluminium et une source de silicium à un mélange agité de bromure de tétrapropylammonium

et d'une solution d'hydroxyde de sodium pour obtenir un hydrogel. Ensuite, l'hydrogel a été transféré dans un autoclave en acier inoxydable avec un revêtement en Téflon et placé dans un four pendant des périodes appropriées. Après l'achèvement de la cristallisation sous pression autogène, l'autoclave est refroidi, les échantillons sont lavés et séchés à 120 °C pendant 24 h. Enfin, l'échantillon est calciné à 500 °C pendant 16 h pour éliminer les résidus organiques occluses dans la charpente de la zéolithe [79]. L'agent structurant, le rapport SiO_2/Al_2O_3 et l'alcalinité du mélange de gel sont des facteurs importants qui influencent la synthèse de la zéolithe ZSM-5. La forte teneur en silice de cette structure rend le matériau particulièrement sensible à la solubilisation dans des milieux fortement alcalins. À des concentrations d'hydroxyde élevées, les phénomènes de croissance et de dissolution des cristaux entrent en compétition, entraînant la formation de cristaux plus petits.

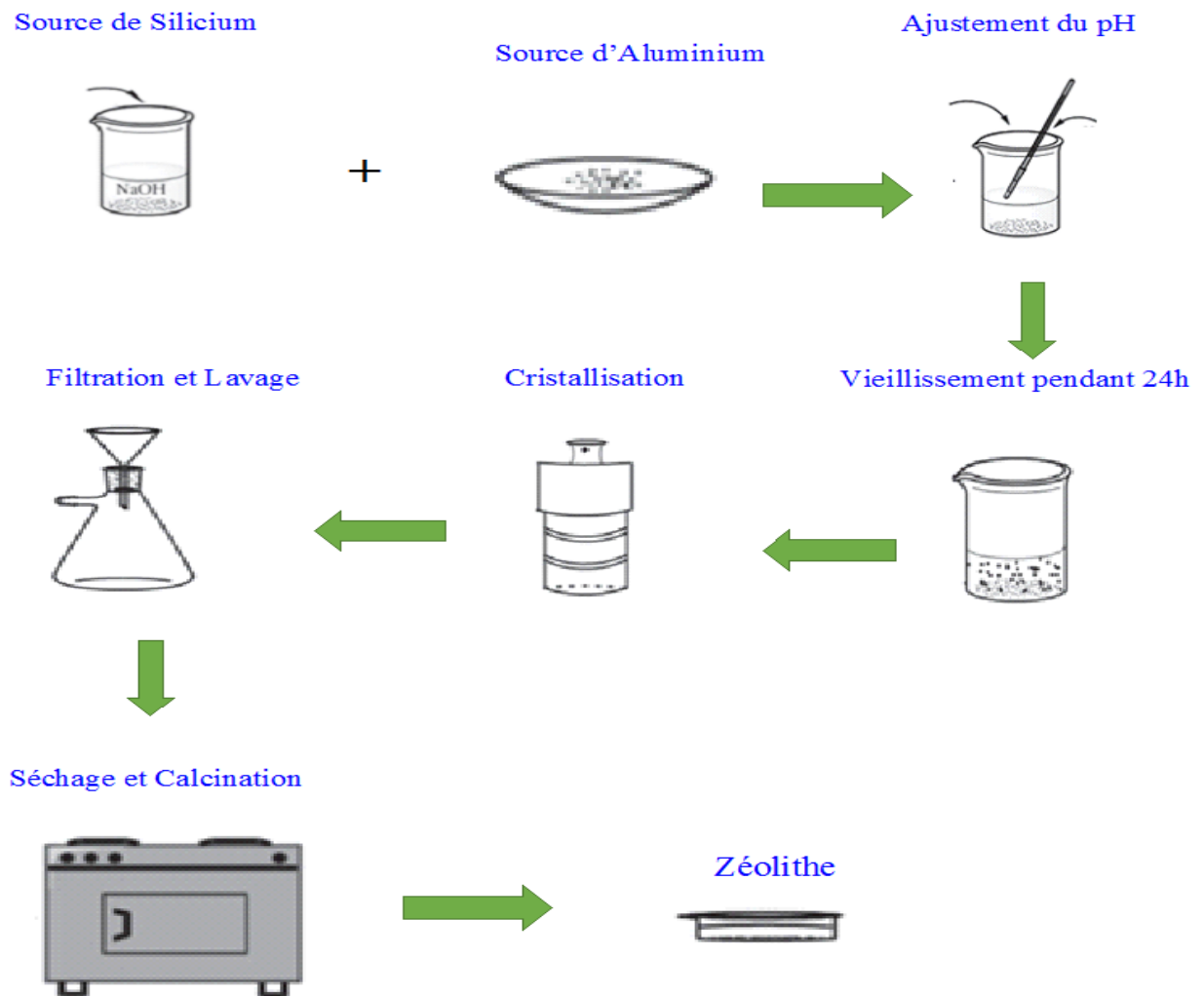


Figure I. 18 : Organigramme de synthèse hydrothermale de la zéolithe ZSM-5 [80]

I.1.12.1.3 Application des zéolithes ZSM-5 dans le domaine industriel

Les caractéristiques de la zéolite ZSM-5 mentionnées ci-dessus la rendent un matériau très appropriée pour une grande variété d'application dans le domaine industriel, y compris le craquage sélectif de forme tels que le déparaffinage des huiles lourdes et les procédés de déparaffinage des lubrifiants, les processus d'aromatisation tels que la formation et le recyclage de M-2, la conversion du méthanol en l'essence, la conversion sélectifs de forme tels que l'isomérisation du xylène [81], la synthèse de l'éthylbenzène et le para-éthyle et la synthèse du toluène. Sans aucun doute, la zéolite ZSM-5 est un matériau très précieux à tous les niveaux dans de nombreuses industries [82].

I.1.12.2 Zéolithe du type 13X (Faujasite NaX)

La zéolithe X (ou 13X) est un aluminosilicate synthétique qui a une structure de type faujasite (zéolithe naturelle). La faujasite naturelle porte le nom d'un géologue français Barthelemy Faujas de Saint Fond (1741-1819) [83]. La faujasite naturelle est une zéolithe rare, bien que ses équivalents synthétiques zéolithe X et zéolithe Y soient largement utilisés comme adsorbants et catalyseurs. La zéolithe synthétique de type X est plus riche en aluminium que son homologue naturelle (la faujasite, FAU). La zéolithe X diffère de la zéolithe Y par son rapport atomique Si / Al qui est typiquement dans la gamme de 1 à 1,5 pour la zéolithe X et supérieur à 1,5 pour la zéolithe de type Y [84].

La zéolithe 13X est un cristallin microporeux hydrophile d'origine synthétique. Sa structure est constituée d'une charpente aluminosilicate anionique, composée par des cations alcalins, alcalino-terreux, ou par des protons, qui se logent dans le vide du réseau cristallin. Elle est très ouverte et possède un système tridimensionnel de canaux parallèles [28] aux directions $\langle 110 \rangle$ avec des ouvertures constituées de cycles à douze tétraèdres de 7,4 Å. Ces tétraèdres laissent des vides interstitiels dont le plus grand a environ 13 Å de diamètre, et dans lesquels sont distribués les cations échangeables [85]. Sa formule générale chimique est décrite par :



Tableau I. 9: Description structurale de la zéolite 13X

Nom IUPAC	13X (FAU)
Formule chimique	$Na_n[Al_nSi_{192-n}O_{384}], 240H_2O$; avec $48 < n < 96$
Importants isotopes de structure	Zéolithe Y (Al/Si = 2,2 à 3) ; FAU naturelle
Système de canaux	Cycles à douze tétraèdres de $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$ Supercage de 13 \AA
Densité de la charpente	13,3 T atomes /1000 \AA
Constantes de réseau	$a = 24.74 \text{ \AA}$, $b = 24.74 \text{ \AA}$ and $c = 24.74 \text{ \AA}$

I.1.12.2.1 Structure de la zéolite 13X

L'unité structurale de base de la zéolite X (13X) est appelée sodalite. il s'agit d'un octaèdre tronqué, comme le montrent les représentations suivantes :

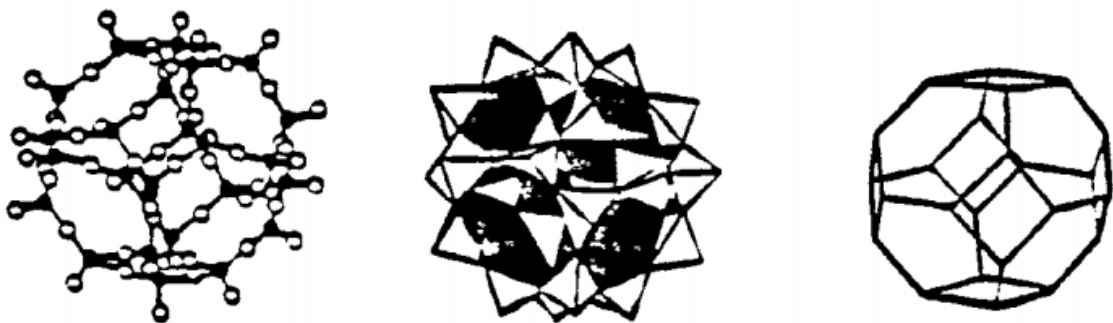


Figure I. 19: Différentes représentations schématiques de l'unité sodalite [87]

La structure de la zéolite de type X (Figure I.20) est similaire à celle de la faujasite naturelle mais elle a un rapport Si/Al différent ($Si/Al = 1 - 1,5$). Elle est basée sur une charpente aluminosilicate constituée d'un empilement de cuboctaèdres appelés « cages sodalites » (Figure I.23.a) qui comporte huit faces hexagonales et six faces carrées, dont les sommets sont occupés par les ions Al^{3+} et Si^{4+} .

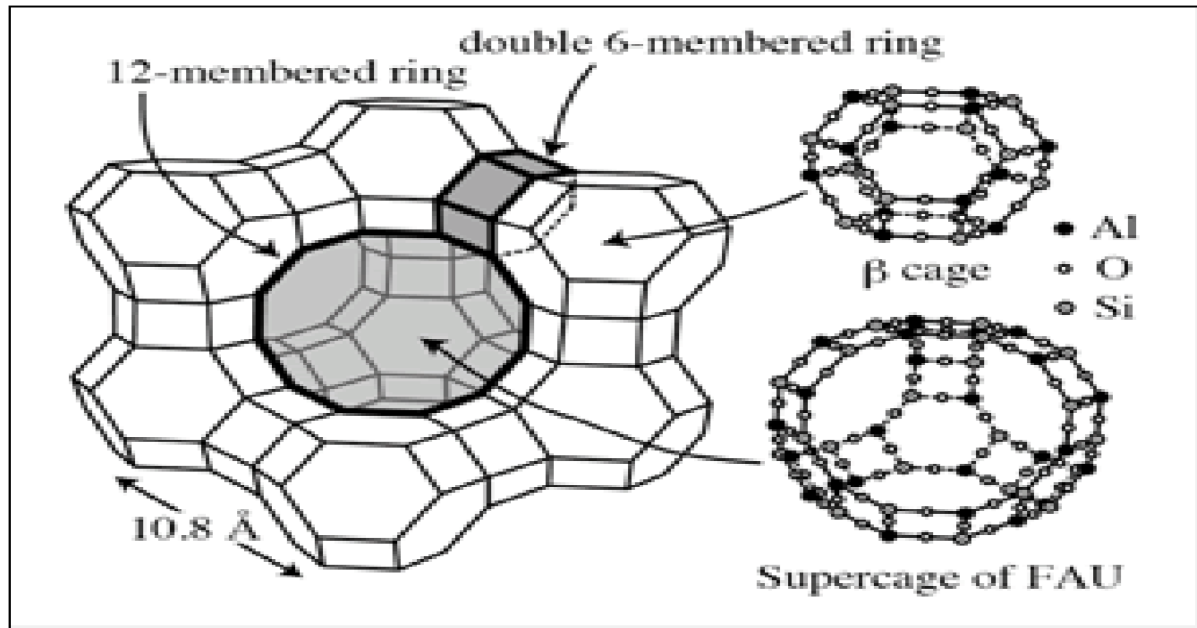


Figure I. 20: Structure de la zéolithe de type X

Cet assemblage s'effectue par le biais des faces hexagonales, chaque cuboctaèdre est relié à quatre autres par l'intermédiaire de prismes hexagonaux (D6R : doubles cycles à 6 tétraèdres) (Figure I.21.b). Chaque motif sodalite délimite une cavité interne appelée (cage) de diamètre 6,6 Å. L'arrangement tétraédrique des cubo-octaèdres et des prismes hexagonaux délimite de grandes cavités, appelées supercage (ou cages α) de 13 Å de diamètre. Elles sont reliées entre elles par des ouvertures circulaires à 12 atomes T de 7,4 Å de diamètre (Figure I.21.c).

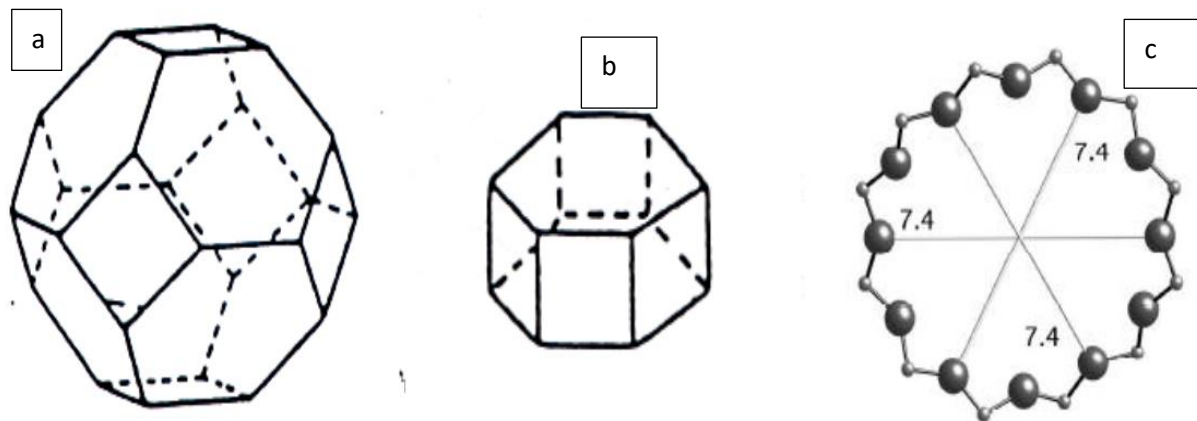


Figure I. 21: (a) Cage sodalite; (b) unité D6R ; (c) canaux(12T)

Les cages sodalites sont connectées aux supercage par des anneaux de six tétraèdres ayant un diamètre de 2,2 Å (Figure I. 22) .

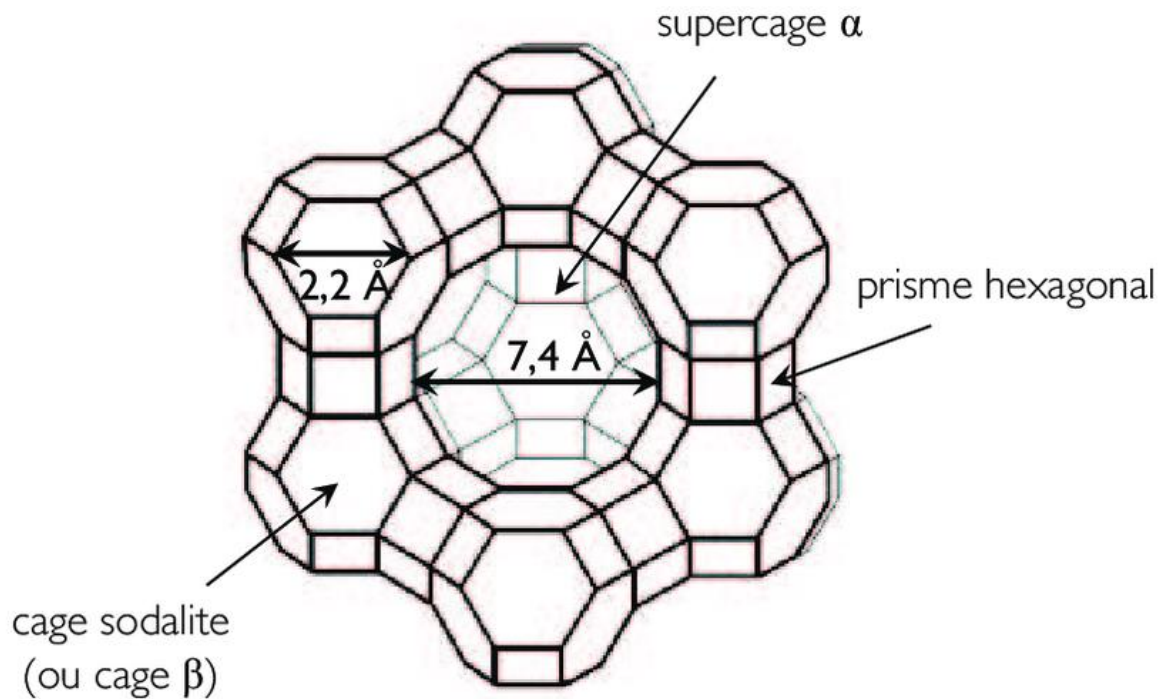


Figure I. 22: Structure de la faujasite montrant le supercage central entouré d'une cage de sodalite

La zéolithe de type X synthétique cristallise dans le système cubique à faces centrées avec un paramètre de maille variant de 24,86 Å à 25,09 Å suivant la valeur du rapport Si/Al et un groupe d'espace $Fd3m$ [25]. Le réseau cristallographique des zéolithes Na-X est constitué de mailles, chaque maille élémentaire contient 192 tétraèdres comportant [87] ; 16 prismes hexagonaux : 2,5 à 2,6 Å, 16 cages sodalites (cavité β) : 5 à 6,6 Å et 8 supercages (cage α) : 13 Å.

I.1.12.2.2 Synthèse de la zéolithe 13X

En 1958, sous la direction de Milton, la division Linde de Union Carbide avait réussi à synthétiser presque toutes les zéolithes commercialement importantes telles que les zéolithes de type faujasite (zéolite X) [88].

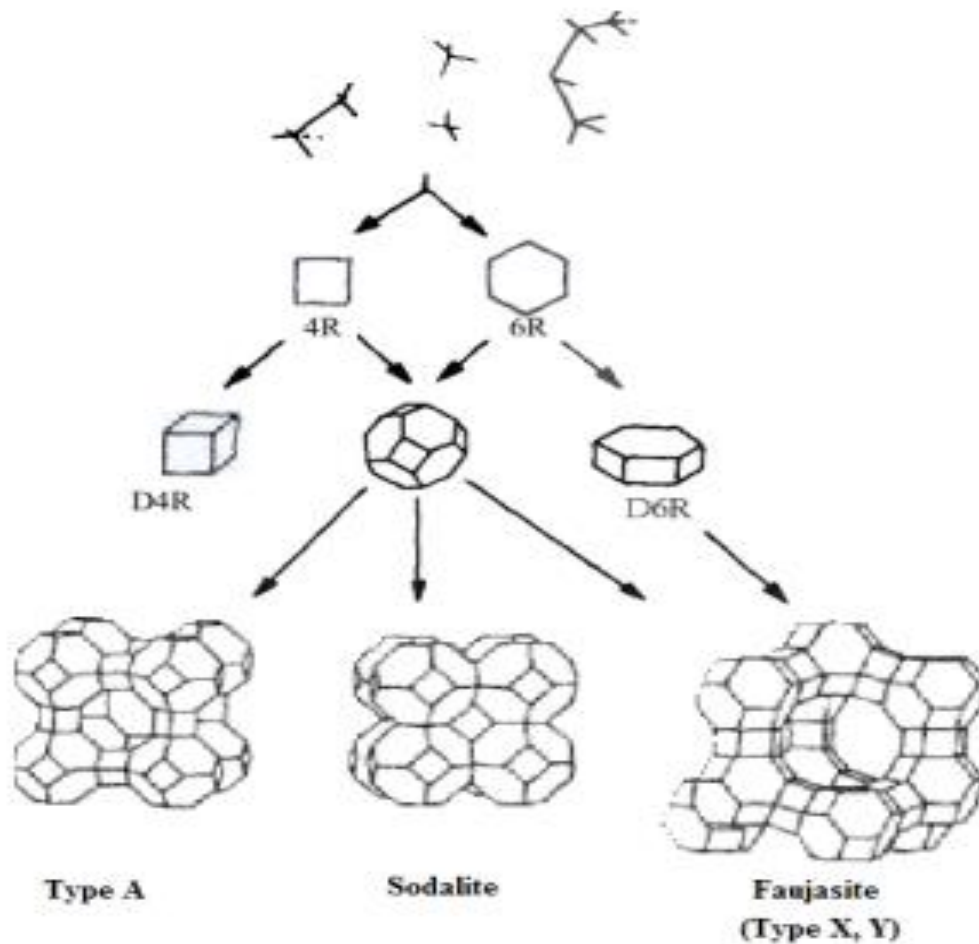


Figure I. 23: Trois différents type de zéolithes [89]

Généralement, la zéolite 13X est préparée par des gels d'aluminosilicate de sodium, en utilisant une large gamme de sources de silice et d'alumine par voie de synthèse hydrothermale. Selon la littérature, plusieurs méthodes de synthèse de la zéolithe 13X ont été décrites tels que la méthode de synthèse développé par Hamilton et al. [85]. Dans cette méthode, la préparation du gel se fait de la manière suivante : de la silicate de sodium (Na_2SiO_3), de l'hydroxyde de sodium ($NaOH$) et l'eau distillée sont mélangés et laissés sous agitation jusqu'à dissolution de la silice. Une seconde solution est préparée en dissolvant de l'aluminate de sodium : $NaAlO_2$ (54% Al_2O_3 ; 37% Na_2O) dans une solution contenant de l'hydroxyde de sodium ($NaOH$) et l'eau distillée. Après dissolution, de la triéthanolamine (TEA) a été ajouté à cette solution. Ensuite, les sources d'aluminium et de silice sont mélangées sous agitation afin d'obtenir un gel homogène de composition molaire : $4,76 Na_2O : 2 TEA : 1 Al_2O_3 : 3,5 SiO_2 : 454 H_2O$. Le mélange réactionnel est placé dans un autoclave de 40 cm^3 chemisé de Téflon et la cristallisation se fait à 115 °C pendant 48 heures. Après chauffage, le produit est filtré sur Büchner et lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Il est ensuite séché dans une étuve à 60 °C .

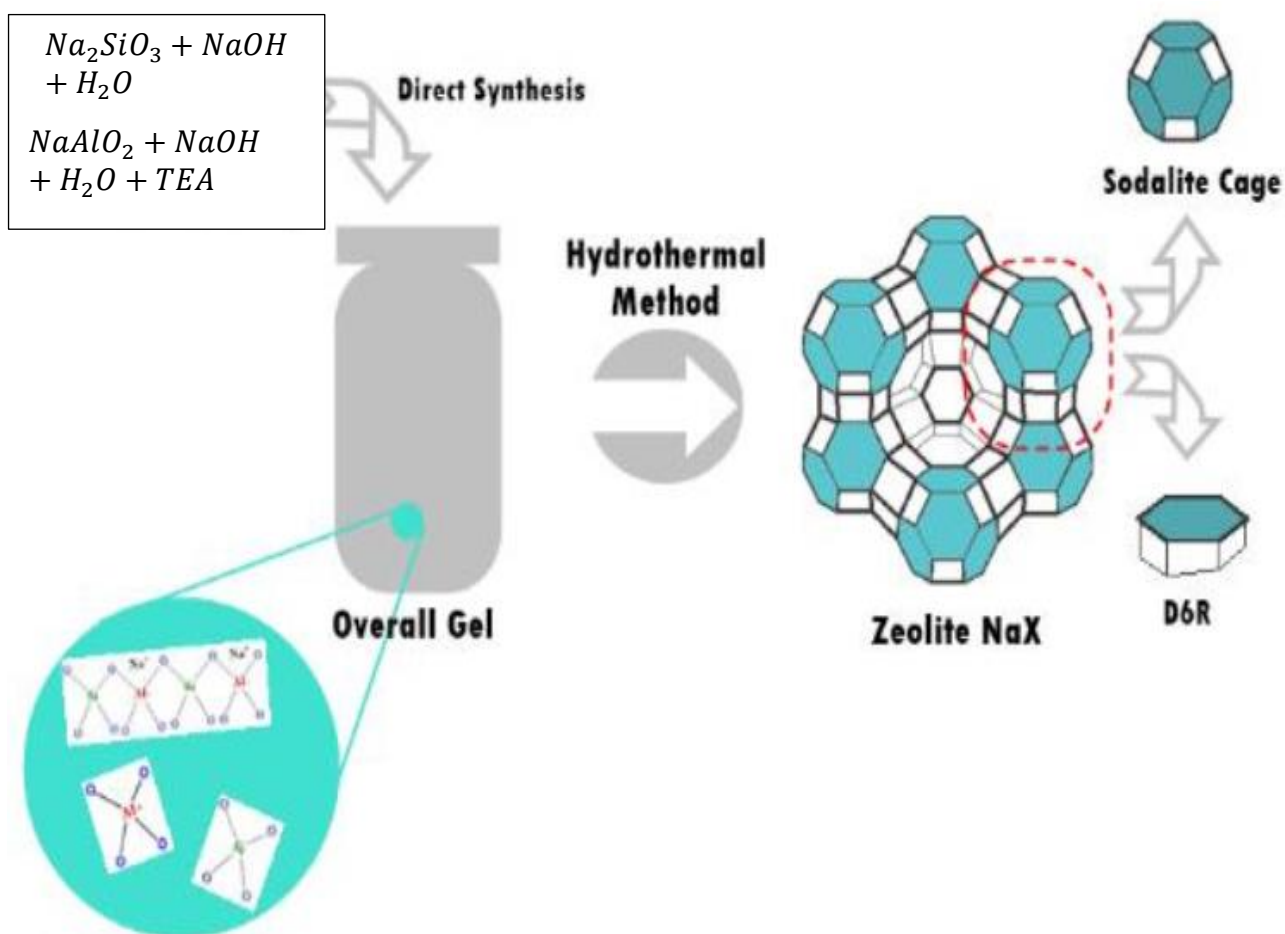


Figure I. 24: Etapes de synthèse de la zéolithe NaX (13X)

I.1.12.2.3 Applications industrielles de la zéolithe X

La zéolithe de type X a une large gamme d'applications industrielles pour l'adsorption, la séparation de gaz ou de vapeur et comme catalyseur. Des exemples d'applications dans des réactions chimiques comprennent l'isomérisation du 1-butène, l'alkylation du toluène avec de l'éthylène ou du méthanol et la cycloaddition de dioxyde de carbone en oxyde d'éthylène [90]. Les zéolites de type X peuvent être utilisées pour adsorber un composé indésirable pendant les réactions de décomposition telles que l'élimination des hydroperoxydes d'alkyle des éthers et des oléfines pendant l'hydrobromation d'alcènes [91]. La déshydratation de l'alcool par évaporation est une application potentielle pour les membranes de type X [92]. Les zéolithes X, avec sa grande capacité d'adsorption et d'échange d'ions, ont largement utilisées dans la purification des eaux usées [93]. La zéolithe de type X est l'un des meilleurs adsorbants pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées [94]. Des études récentes se sont concentrées sur la modification des zéolites avec des métaux ou des oxydes métalliques pour améliorer leur capacité d'élimination des métaux lourds [94] et avec des groupements organiques pour augmenter leurs capacités d'adsorption des composés organiques des eaux usées.

I.1.13 Synthèse des matériaux hybrides par fonctionnalisation

La modification des propriétés physicochimiques de la surface des zéolithes par greffage des groupements organiques ou inorganique est nécessaire pour une application spécifique et sélective de ces matériaux dans le domaine de la catalyse et de l'adsorption. Le greffage de nouveaux groupements organiques à une structure poreuse peut ajouter de nouvelles propriétés au solide poreux et par conséquent élargir ses domaines d'application. Par ailleurs, la modification de la surface des zéolithes peut aussi à améliorer leurs propriétés mécaniques et thermiques ou leurs stabilités chimiques. Selon la littérature, les principales méthodes utilisées pour la fonctionnalisation des solides poreux sont le greffage par post-synthétique, la co-condensation.

I.1.13.1 Méthode de greffage post-synthèse

Cette méthode de fonctionnalisation consiste à fixer des groupements fonctionnels organiques à la surface ou à l'intérieur des pores des matériaux poreux préalablement calcinés. La méthode de greffage post-synthèse est effectuée en deux étapes. Elle est basée sur des réactions de silylation entre les groupements silanol $-\text{SiOH}$ de surface et des silanes de type organosilane $\text{SiR}(\text{OR})_3$ tels que le triméthylchlorosilane(TMCS), dans un solvant approprié sous reflux. Lors de ce type de fonctionnalisation, la structure cristalline du matériau est maintenue, cependant la distribution des groupes fonctionnels sur les surfaces est généralement considérée inhomogène, avec la plupart des groupes attachés autour de l'entrée des pores et sur la surface externe des particules [95].

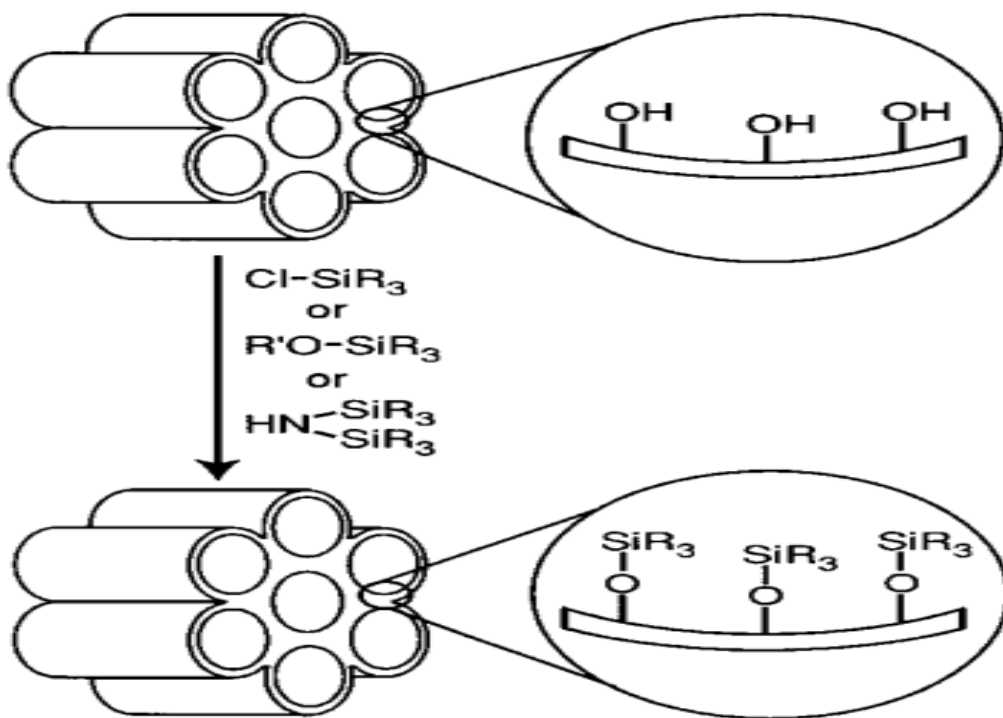


Figure I. 25 : Fonctionnalisation des matériaux poreux par greffage post-synthèse [96]

I.1.13.2 Méthode de co-condensation

La méthode de fonctionnalisation par co-condensation est méthode directe qui est réalisée en une seule étape. Les précurseurs siliciques sont co-condensés avec les organosilanes, en présence d'agents structurants. Les groupements organiques sont ainsi fixés de manière covalente à la surface des matériaux. Les avantages de cette méthode sont qu'elle conduit à une répartition plus homogène des groupes fonctionnels, tandis que l'inconvénient est qu'elle produit des matériaux avec une structure moins ordonnée. De plus, il est impossible d'éliminer l'agent structurant pour libérer la porosité du matériau par calcination car les fonctions greffées sont généralement sensibles à la température [97].

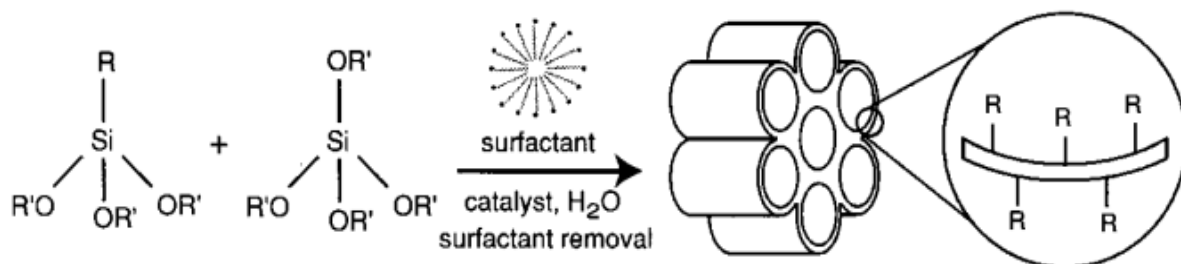


Figure I. 26: Fonctionnalisation des matériaux poreux par co-condensation [96]

I.2 Le phénol

I.2.1 Définition

Le phénol est l'un des premiers composés de la grande famille des composés aromatiques. Ce sont des molécules organiques de structure cycliques hydrocarbonées insaturées qui présentent des propriétés odorantes et des propriétés spéciales, notamment une stabilité inhabituelle, en raison de leur aromaticité. Le phénol fait partie de la famille des phénols, c'est la molécule plus simple de cette famille. Il est composé d'un cycle aromatique benzénique à six atomes de carbone liés entre eux alternativement par une liaison simple et par une liaison double [98]. Cinq atomes de carbone supportent, de plus, un atome d'hydrogène et le sixième supporte un groupement hydroxyle (-OH). Le groupement hydroxyle caractérise, en chimie organique, les alcools. Par conséquent, Les phénols sont les homologues aromatiques des alcools ; ils ont des propriétés similaires, mais diffèrent par de nombreux propriétés physico-chimiques [100].

Le choix de cette molécule résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses. Il est aussi l'un des polluants aromatiques les plus rencontrés dans la littérature.

I.2.2 Origine

Le phénol fait partie de nombreux procédés industriels comme la fabrication du papier, des plastiques, des colorants ou des produits pharmaceutiques et agrochimiques. Il est également présent dans les effluents de raffineries, de cokeries, de pétrochimie [99]. Le phénol provient aussi de la dégradation des insecticides organophosphorés et des herbicides ainsi que des transformations de composés organiques naturels comme lignines, les tanins et les acides humiques [103].

A l'état naturel, Le phénol se trouve dans le bois et les aiguilles de pin, dans l'urine des herbivores et dans le goudron de houille. Dans la nature, Le phénol monovalent forme de nombreuses substances odorantes (thymol dans le thym, carvacrol, zingivérone dans le gingembre, aldéhyde salicylique) [100].

Tableau I. 10: Source de phénol et composés aromatiques dans les eaux usées

Sources	Composés phénoliques importants
Raffineries pétrolière	Hydrocarbures, benzènes, naphtalènes, biphényles, cyanure, sulfure, ammoniac et phénol
pétrochimique	Phénol, résorcinol, naphtalène, heptanes benzène et butadiène
fabrication de produits chimiques organiques de base	Phénol, m-aminophénol, résorcinol, dinitrophénol, p-nitrophénol, aniline, chlorobenzène et toluène
raffinage du charbon	Phénol, catéchol, résorcinol, hydroquinone, pyridine, toluène et xylènes
Produits pharmaceutiques	Chloroforme, éther, phénol, alcool éthylique, acide phénylacétique et toluène
Tannerie	Tanin, phénol, chlorophénol, catéchine et nitrophénols
Usines de papeterie papiers	Phénols, chlorophénols, lignine, acide cinnamique, acide phénylpropionique et acide vanillique

I.2.3 Propriétés physico-chimiques du phénol

I.2. 3.1 Propriétés physiques

Les phénols sont des liquides incolores ou des solides cristallins blancs mais ils peuvent se colorer en rose à cause d'une lente oxydation avec l'air. Ses odeurs sont fortes et désagréables. Le phénol est modérément soluble dans l'eau - environ 8 g de phénol se dissolvent dans 100 g d'eau. En raison de sa capacité à former des liaisons hydrogène avec l'eau, les phénols sont des composés hygroscopiques

Comme l'ensemble des composés hydroxylés, les phénols sont des molécules liées par liaisons hydrogène, donc ils sont peu volatils. Le phénol, qui est un solide fondant à 43 °C, a une température d'ébullition de 182 °C. les phénols sont très solubles dans la majorité des solvants organiques[101]. Le phénol est plus polaire que les autres composés aromatiques, mais il est moins polaire que les alcools, aldéhydes et cétones.

En infrarouge, les bandes apparus vers 3 300 cm⁻¹, 1 600 cm⁻¹ et 2 900 cm⁻¹ qui sont attribuées à la liaison O-H, à la structure aromatique et à la liaison C-H respectivement, caractérise le phénol. Dans le domaine UV, l'absorbance maximale du phénol est vers 270nm.

Le phénol lui-même forme avec l'eau un hydrate peu stable, fondant à 15 °C avec décomposition en ses éléments. Il a un moment dipolaire de 1,6 D dirigé en sens inverse, c'est-à-dire de l'oxygène vers le cycle, par suite de la conjugaison de l'hétéroatome avec le système aromatique[101].

I.2. 3.1 Propriétés chimiques

La réactivité des phénols est similaire à celle des alcools et des dérivés du benzène, mais offre également de grandes particularités en rapport avec la conjugaison des doublets électroniques d'oxygène avec le cycle.

Le phénol est un acide faible. Réagit de manière exothermique avec les bases. Il réagit avec les agents oxydants puissants. Il émet de la fumée âcre et des vapeurs irritantes lorsqu'il est chauffé jusqu'à la décomposition. En présence de chlorure d'aluminium, il subit des réactions potentiellement explosives avec le nitrométhane, le butadiène, le formaldéhyde, l'acide peroxydisulfurique, l'acide peroxosulfurique et le nitrite de sodium. Il réagit violemment avec le nitrate de sodium en présence d'acide trifluoroacétique [102]

Les propriétés chimiques peuvent être classées en cinq groupes : les réactions correspondant à la rupture de la liaison $O - H$, celles correspondant à la rupture de la liaison $C_6H_5 - OH$, l'oxydation, l'hydrogénation du noyau et les substitutions dans le noyau benzénique. Les propriétés physico-chimiques du phénol sont rassemblées dans le tableau I .12 :

Tableau I. 11: Propriétés physico-chimiques du phénol [103,104]

Paramètres	Valeur	étendue
Formule chimique	C_6H_5OH	
Masse molaire (g/mol)	94,11	94,11 – 94,144
Densité (g/cm ³)	1,07	1,050 – 1,071
pK _a	9,9	
Température de fusion (°C)	40.9	40 -42
Température d'ébullition (°C)	181.8	181,78 - 182
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	83,5	82 - 84
Pression de vapeur (Pa) à 20°C	28,7	20 -47,6

Taille de molécule (nm)	0.54	0,46 -054
Noms alternatifs pour le phénol	Monohydroxybenzène, hydroxybenzène, benzénol, acide carbolique et acide phénylique	

I.2.4 Applications

Le phénol est un produit chimique organique qui est utilisé dans une grande variété de produits chimiques vitaux pour l'économie du monde. Il réagit de diverses manières avec des aldéhydes pour former ce que l'on appelle communément des « résines phénoliques », des matériaux qui sont solides, résistants à l'eau et ont de bonnes propriétés diélectriques. Ils sont à leur tour largement utilisés comme adhésifs (liants en contreplaqué, garnitures de frein, comptoirs, isolation), formes structurelles (pièces automobiles, appareils électriques) et stratifiés électriques (cartes de circuits imprimés). Les autres utilisations du phénol comprennent la fabrication de caprolactame utilisé dans la fabrication du nylon, de bisphénol-A (un intermédiaire dans la fabrication de résines époxy et de thermoplastiques techniques en polycarbonate), d'alkylphénols, d'acide salicylique, de diphenyl-éthers de chlorophénols, et autres substances chimiques, telles que l'acide adipique, la phénolphtaléine, l'acide picrique, d'herbicides, de produits de préservation du bois, de fluides hydrauliques, de tensioactifs lourds, de lubrifiants additifs pétroliers et auxiliaires d'extraction, produits pharmaceutiques, matériaux désinfectants, revêtements de réservoirs et matériaux de revêtement, et comme intermédiaires pour plastifiants et autres produits chimiques de spécialité[105].

I.2.5 Danger du phénol

Le phénol est classé comme polluant prioritaire en raison de sa forte toxicité et de sa présence dans l'environnement à grande échelle. Diverses autorités réglementaires ont imposé des limites strictes à la concentration de phénol dans les rejets industriels. De nombreux pays réglementent le phénol rejeté dans l'environnement. Pour l'eau potable, une concentration recommandée de 1 µg / L a été prescrite [106].

Le phénol est aisément absorbé par voie percutanée et digestive, les vapeurs phénoliques passant facilement dans la circulation pulmonaire. Après absorption d'une dose sub létale, la plus grande partie du phénol est oxydée ou transformée en sulfo- et glucuroconjugués ou autres, puis excrétée par l'urine sous cette forme conjuguée [107]. Une petite fraction **est excrétée sous** forme libre. Les effets toxiques du phénol sont directement liés à la concentration de phénol libre dans le sang. La présence de phénol dans l'eau potable et l'eau d'irrigation représente un

grave danger pour la santé des humains, des animaux, des plantes et des micro-organismes [108].

I.2.5.1 Effet sur l'être humain

La concentration sanguine létale pour le phénol est d'environ 4,7 à 130 mg / 100 ml. Chez l'être humain, une intoxication phénolique aiguë se manifeste par une vasodilatation, une dépression cardiaque, une hypothermie, un coma et un arrêt respiratoire. L'ingestion continue de phénol pendant une période prolongée provoque une intense douleur abdominale, de la diarrhée, l'excrétion d'urine foncée, une sensation de brûlure dans la cavité buccale et une altération de la vision à des concentrations comprises entre 10 et 240 mg / L [109]. Le phénol affecte également le système nerveux et les principaux organes comme la rate, le pancréas et les reins. L'intoxication chronique par le phénol est aujourd'hui relativement rare. Les cas graves se caractérisent par des troubles généraux, par exemple d'ordre digestif, notamment des vomissements, une gêne à la déglutition, une sialorrhée, de la diarrhée et une anorexie. L'ingestion d'une dose de 1 g de phénol est mortelle pour les sujets humains.

I.2.5.2 Effet sur l'animal

Chez l'animal, les signes d'intoxication aiguë sont très semblables, indépendamment de la voie ou du mode d'administration de ce composé. Les effets s'exercent principalement sur les centres moteurs de la moelle épinière et se traduisent par des tremblements et des convulsions violentes.

Le phénol est mortel pour les poissons même à des niveaux relativement bas, par ex. 5-25 mg / L, [110]. Les composés phénoliques sont également responsables de plusieurs effets biologiques, notamment l'antibiose, la dissuasion ovipositive et la phytotoxicité [111-113].

I.2.5.3 Effet sur l'environnement

Le phénol, qui est plus dense que l'eau, a tendance à se déposer dans l'eau. Il se dissout lentement et, même dilué, continue à former des solutions toxiques. À cause de sa toxicité élevée dans l'eau, le phénol entre dans la catégorie des risques de pollution de l'eau. Dans l'atmosphère, les vapeurs de phénol plus lourdes que l'air forment des mélanges explosifs lorsqu'elles sont chauffées. Le phénol s'oxyde dans l'air et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou les impuretés catalytiques.

Le phénol est décomposé dans le sol en aérobie ou en anaérobie, de manière que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation du phénol dans le sol est fonction de la présence de minéraux argileux [114,115].

I.2.6 Biodégradation du phénol

La biodégradation des phénols naturels est généralement très bonne, il est donc peu probable qu'ils s'accumulent dans les plantes et les animaux. La dégradation de phénol par les bactéries est complète jusqu'à la formation de dioxyde de carbone. Dans le sol, une condensation et la formation d'acide humique peuvent se produire. Par contre, les phénols synthétiques sont moins dégradables car nombre d'entre eux ont des effets bactéricides.

Le phénol est converti par les bactéries dans des conditions aérobies en dioxyde de carbone [116] et dans des conditions anaérobies en dioxyde de carbone ou en méthane [117,118]. Les intermédiaires dans la biodégradation du phénol sont le benzoate, le catéchol, le cis, le cis-muconate, le β -cétoadipate, le succinate et l'acétate [119]. La dégradation du phénol par des cultures microbiennes pures et mixtes a été activement étudiée [120]. La plupart des cultures testées sont capables de dégrader le phénol à de faibles concentrations. La plupart des études sur la dégradation du phénol ont été menées avec des bactéries principalement du genre *Pseudomonas* [121,122].

I.2.7 Techniques d'élimination du phénol

L'élimination des phénols du milieu aquatique est une exigence obligatoire afin de sauvegarder la vie des êtres humains et des organismes aquatiques par une éventuelle contamination de ces produits chimiques toxiques. Différentes méthodes physico-chimiques de traitement sont disponibles pour réduire la teneur en phénol des eaux usées. Les principaux techniques employés pour éliminer efficacement le phénol des eaux usées sont la chloration, le processus d'oxydation avancé, l'oxydation électrolytique, l'extraction par solvant, L'extraction liquide-liquide et extraction en phase solide, Les méthodes biologiques (microbienne et enzymatique), la coagulation, la floculation, l'osmose inverse, l'ozonisation, la photo catalyse et l'adsorption [123,124].

L'adsorption est considérée comme l'une des techniques les plus efficaces pour l'élimination des phénols des effluents industriels des eaux usées car elle est facile à concevoir et à utiliser. Elle ne produit aucun déchet toxique. L'adsorbant utilisé peut servir de source de combustible pour produire de l'énergie [125,126].

I.3 L'adsorption

I.3.1 Introduction

Le mot adsorption a été utilisée par Kayser au début du 20^{ème} siècle pour décrire les interactions qui se fait entre les molécules de soluté d'un fluide et la surface d'un solide. La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus utilisées dans notre industrie et dans notre vie quotidienne. La première application industrielle de l'adsorption dans le procédé de séparation sélective de composés gazeux ou liquides a ouvert la voie à diverses applications telles que la purification de l'eau et de l'air des polluants toxiques.

Dans le domaine industriels, l'adsorption a de nombreuses applications tels que la production des gaz industriels, la séparation des hydrocarbures, l'élimination de polluants organique et inorganiques des eaux et des effluents et les traitements de l'air [103].

I.3.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants par des forces d'interaction physiques ou par des liaisons chimiques. Le processus d'adsorption est basé sur le phénomène de transfert de masse dû à différentes interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant [127] [128].

I.3.3 Les différents types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

I.3.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique (ou la physisorption) se fait par des forces d'interactions physiques. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. Ce type d'adsorption fait intervenir des forces non spécifiques de type des forces de Van der Waals et des interactions spécifiques de type des forces électrostatiques dues aux interactions entre sites chargés de l'adsorbant et le nuage électronique de l'adsorbat. La chaleur d'adsorption est relativement faible, elle est généralement inférieure à 40 kJ/mole. En raison des interactions adsorbat/adsorbant et adsorbat/adsorbat, la physisorption peut conduire à la formation de multicouches (**Figure I.25**) [103]. Les forces de physisorption sont de trois types :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes.
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

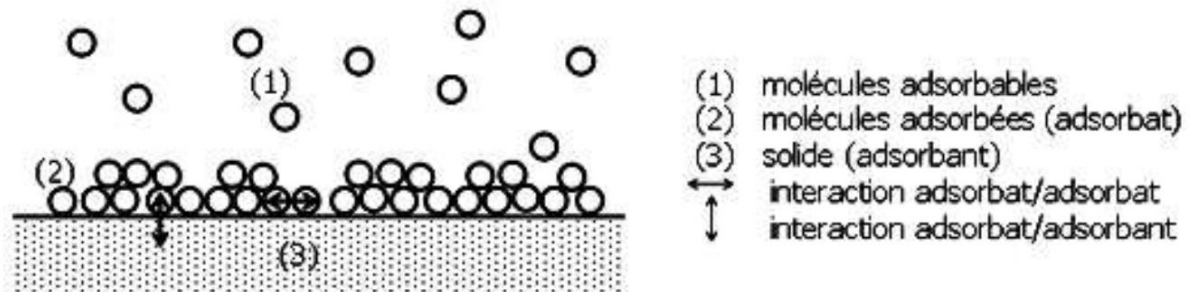


Figure I. 27: Schéma de l'adsorption physique [126]

I.3.3.1 Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) résulte d'une réaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules d'adsorbat. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison covalente, elle est supérieure à 80 kJ/mol et le processus d'adsorption est souvent irréversible. Ce type d'adsorption fait intervenir des interactions spécifiques car la formation des liaisons covalentes se fait entre les molécules adsorbées et les sites chimiquement actif de l'adsorbant. Contrairement à la physisorption, la chimisorption ne peut conduire qu'à la formation d'une monocouche sur la surface d'adsorbant. La chimisorption est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation [130].

Le tableau suivant regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique

Tableau I. 12: Distinction entre l'adsorption physique et chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	2,1-40 kJ /mol	80 à 200 kJ/mol
Liaisons	Physiques : Van der Waals	chimiques
Cinétique	Rapide , Réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formés	Mono ou Multicouches	Uniquement monocouches

I.3.4 Description du processus d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide s'opère sur trois étapes, comme illustré dans la figure (**Figure I.26**) [128] :

- Le transfert de matière externe : C'est la diffusion moléculaire à travers la couche limite (diffusion externe) de fluide présente autour du grain d'adsorbant.
- Le transfert de matière interne : C'est la diffusion des molécules d'adsorbat dans les pores du grain d'adsorbant.
- La réaction de surface : qui est la fixation des molécules l'adsorbat sur la surface interne de l'adsorbant.

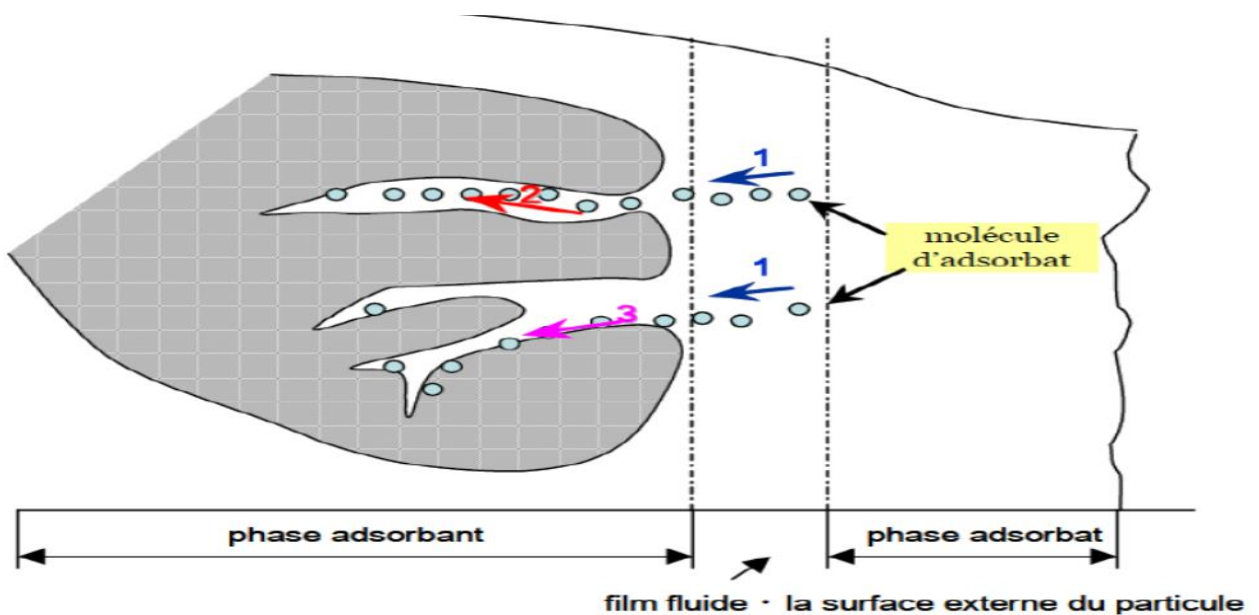


Figure I. 28: Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide

I.3.5 Aspect énergétique de l'adsorption

La variation résultant de l'interaction avec la surface de l'adsorbant conduit à une variation de l'énergie d'adsorption. Dans le cas de l'adsorption gaz-solide, les interactions entre les molécules de gaz sont souvent négligeables en raison de très petites pressions de vapeur, mais dans le cas de l'adsorption liquide-solide, les interactions entre les molécules de solvant doivent être prises en compte [131].

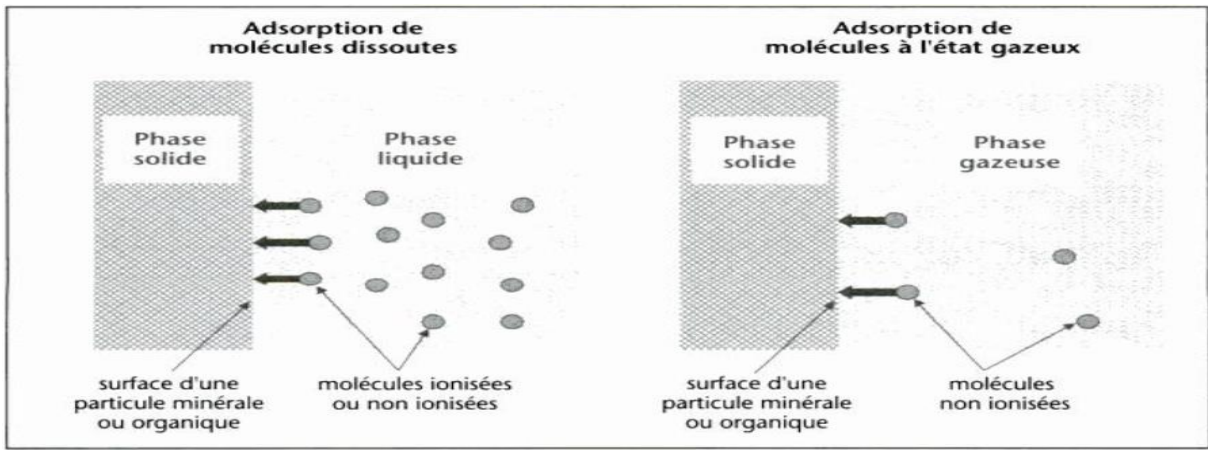


Figure I. 29: Représentation schématique de l'adsorption [128]

L'expression de la variation d'énergie libre du système adsorbant – adsorbat est donnée par la relation de Gibbs :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \dots \dots \dots (I.1)$$

Cette énergie d'adsorption est gouvernée par deux grandeurs thermodynamiques :

L'enthalpique (ΔH_{ads}) qui représente les variations de toutes les énergies d'interaction mises en jeu lors de l'adsorption.

L'entropique (ΔS_{ads}) qui représente les variations d'énergie liée aux modifications de l'arrangement des molécules à la fois sur la surface adsorbante et dans la solution. Le tableau I.13 indique l'importance de ces deux grandeurs thermodynamiques.

Tableau I. 13: Importance grandeurs thermodynamiques sur le phénomène d'adsorption

	Espèces chimiques adsorbées		
	Ions	Molécules non ionisées	
		Molécules polaires	Molécules non polaires
Terme enthalpique	+++++	+++,,++	+
Terme entropique	+	++,+++	+++++
Caractère hydrophile	+++++	+++,,++	0
Caractère hydrophobe	0	++,+++	+++++

Les interactions entre les molécules adsorbées et les surfaces adsorbantes mettent en jeu des énergies variées :

- Très petite énergie quand il s'agit des forces de dispersion (2 à 30kJ/mol) ou des liaisons hydrogène (10 à 40kJ/mol),
- Très grande énergie quand il se forme des liaisons covalentes (200kJ/mol à 800kJ/mol) et intermédiaire pour les molécules polaires et les ions [131].

I.3.6 Les différents types d'adsorbants

Dans l'industrie, on distingue cinq grands types d'adsorbants : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées.

I.3.6.1 Les charbons actifs

Le charbon actif est un adsorbant organophile amorphe. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement peut atteindre plusieurs ordres de grandeur. Il est préparé en pyrolysant des matériaux contenant du carbone, du charbon de bois ou des matières végétales pour produire du charbon de bois, qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour former une structure microporeuse. Selon le précurseur et les conditions de traitement, Il existe plusieurs qualités de charbons actifs tels que les charbons actifs dits « chimiques », qui sont activés thermiquement en présence d'acide phosphorique, chlorure de zinc ou d'agents chimiques déshydratants [132].

I.3.6.2 Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates de structure cristallines tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plusieurs types de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils possèdent une structure microporeuse de dimension régulière et une surface interne homogène composée de canaux et cavités interconnectés de forme définie et de taille uniforme. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 10^{10} V/m, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires [133].

I.3.6.3 Les gels de silice

Les gels de silice sont des hydroxydes de silicium $Si(OH)_4$. Ils sont préparé à partir d'un silicate de sodium Na_2SiO_3 , d'un sel de silice ou par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La polymérisation rapide de la solution fluide obtenue conduit à la formation d'un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les gels de silice présentent une porosité élevée qui

lui permet d'absorber l'excès d'humidité dans des espaces confinés. Les groupement silanol $Si - OH$ de la surface des grains de gel sont responsables de leur très forte polarité et à la formation des liaisons hydrogène. Selon la taille de ses pores, on distingue deux types de gels de silice : les microporeux (assez hydrophiles) et les macroporeux (universelle) [134].

I.3.6.4 Les alumines activées

Les alumines activées sont des adsorbants spécifiques importants car elles sont destinées à adsorber une molécule particulière ou une famille de molécules de manière spécifique. Elles sont préparées à partir du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ en la déshydroxylant à fin d'obtenir d'un produit très poreux de composition $Al_2O_3, 0,5H_2O$. l'adsorption sur les alumines activées se fait préférentiellement par liaison hydrogène en raison de la présence des groupement $Al - OH$ sur la surface de leurs pores. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, hydrophiles et moyennement polaires [103].

I.3.6.5 Les argiles activées

Les argiles sont des matériaux rocheuses naturelles à base d'aluminosilicates hydratés de structure lamellaire. Elles ont une formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Elles sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique. Dans une activation chimique, on utilise en général le carbonate de sodium [135] ou des acides forts, tels que l'acide sulfurique [136]. Les argiles activées sont utilisées surtout pour le séchage, mais elles sont utilisées aussi pour l'adsorption des composés organiques toxiques des eaux polluées [137,138].

I.3.7 Les propriétés physiques d'un adsorbant

I.3.7.1 Porosité de l'adsorbant

Un solide poreux est défini à partir de la saturation des pores ouvertes d'un gramme de ce solide par un volume de la substance adsorbée. Par conséquent, le volume poreux, exprimée en cm^3/g , n'est qu'une caractéristique de la porosité ouverte des adsorbants. Les pores ouverts de la surface des grains de l'adsorbant sont les pores accessibles à la substance absorbée (Figure I.29).

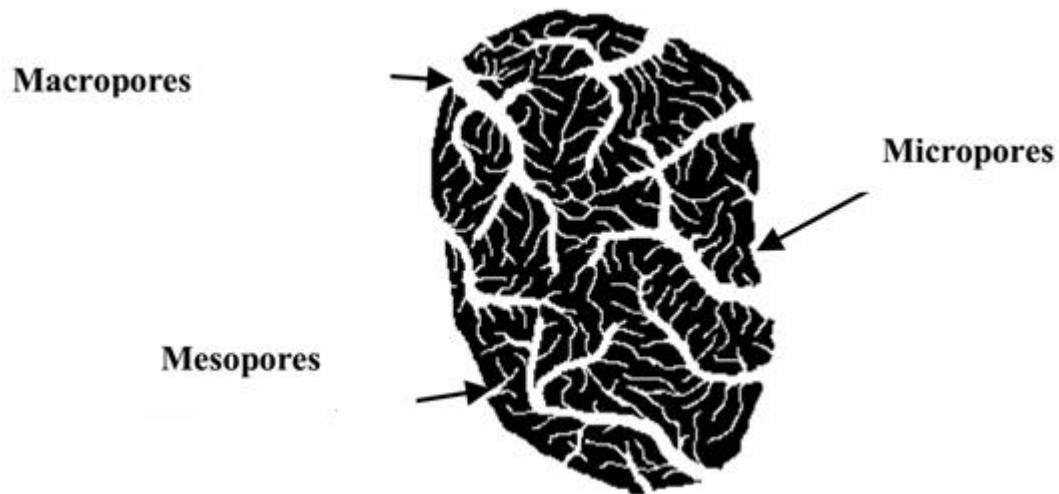


Figure I. 30: Représentation schématique des différents types de pores

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A) a classé les matériaux poreux selon la taille de leurs des pores en trois (03) groupes (Tableau I.14) :

- Les micropores
- Les mésopores
- Les macropores

Tableau I. 14: Exemple de répartition des pores d'un adsorbant[139]

Désignation	Diamètre des pores (nm)	Volumes poreux (cm ³ .g-1)	Surface spécifique (m ² .g-1)
Micropores	< 2	0,2 - 0,6	400 - 900
Mésopores	2 - 50	0,02 - 0,1	20 - 70
Macropores	> 50	0,2 - 0,8	0,5 - 2

Chaque type de pore joue un rôle spécifique dans les phénomènes d'adsorption. Les macropores permettent au fluide de pénétrer à l'intérieur de la surface de l'adsorbant. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption [140].

I.3.7.1 Surface spécifique des adsorbants

L'essentiel des propriétés physiques d'un matériau adsorbant se rapporte à la mesure de sa surface spécifique qui est la surface totale par unité de masse (m²/g) d'adsorbant accessible aux molécules d'adsorbant. La surface spécifique d'un matériau adsorbant comprend sa surface externe et la surface intérieure de tous les pores constituant le grain de ce matériau d'adsorbant.

Elle est calculée selon la méthode BET qui consiste à établir l'isotherme d'adsorption de l'azote [140].

I.3.8 Différentes interactions adsorbant -adsorbat

Il est difficile d'identifier la nature des liaisons pouvant s'établir entre un polluant et un adsorbant, mais il est indispensable de comprendre les mécanismes d'adsorption à fin d'interpréter correctement la partition d'un soluté entre la phase liquide et la phase solide. Pour un même couple adsorbant-polluant, plusieurs liaisons de natures différentes peuvent s'établir [141].

I.3.8.1 Liaisons ioniques

Les liaisons ioniques jouent un rôle important dans l'adsorption des polluants organiques ionisables. Elle se forment entre des cations (ou des anions) et des charges négatives (ou positives) situées à la surface de l'adsorbant. Les énergies de liaison peuvent dépasser 200 kJ/mol [141].

I.3.8.2 Liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogènes s'établissent entre un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (tels que N ou O) et les atomes possédant un ou plusieurs doublets électroniques libres (tel que l'oxygène, l'azote ou le soufre). Ces liaisons électrostatiques se forment soit avec les groupements chimiques de l'adsorbant, soit indirectement sur l'adsorbant par l'intermédiaire de molécules d'eau présentes en surface. Les polluants concernés par ce type de liaison sont ceux qui possèdent des groupements fonctionnels azotés ou des fonctions oxygénées (carboxylique, hydroxylique ou cétonique). Les énergies de liaison mises en jeu sont comprises entre 2 et 63 kJ/mol [142].

I.3.8.3 Interactions avec cations métalliques

Les matériaux adsorbants qui présentent à leur surface des cations tels que des ions échangeables Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou bien Mg^{2+} peuvent former deux types de liaisons avec les polluants organiques : interactions dipôle cation et liaisons de coordination avec des cations métalliques de transition [141].

I.3.8.4 Liaisons de London-Van der Waals

Les forces de London – Van der Waals sont les principales forces responsables de l'adsorption physique des polluants organiques. Les interactions impliquées dans ce type de liaisons correspondent à des interactions dipolaires entre le solvant (l'eau), les solutés, et les

surfaces solides. Ce sont des forces électrostatiques causées par les mouvements des électrons qui changent d'orbitales atomiques. Il s'agit de forces de faible énergie de liaison, généralement comprises entre 4 et 8 kJ/mol [142].

I.3.8.5 Interactions hydrophobes

L'adsorption par liaison hydrophobe est un mécanisme de partition des molécules organiques entre la phase aqueuse et la phase solide [142]. Les interactions hydrophobes sont des interactions physiques dues à la nature hydrophobe de certains polluants organiques, non ionisables, peu polaires et peu hydrosolubles. Les molécules organiques peu polaires et non ionisables ont une plus grande affinité envers les matériaux hydrophobes que pour l'eau de la phase aqueuse [143,144].

I.3.8.6 Liaisons covalentes

Les liaisons covalentes résultent d'interactions interatomiques entre des sites spécifiques de la substance adsorbée et des sites spécifiques du matériau adsorbant. Ces liaisons chimiques sont caractérisées par des énergies de liaison très élevées. Ces liaisons se mettent en place lorsque les molécules sont déjà liées à l'adsorbant par d'autres liaisons [131].

I.3.9 Facteurs influent sur le phénomène d'adsorption

Les mécanismes moléculaires mis en jeu au cours de l'adsorption des polluants organiques dépendent, entre autres facteurs, de la structure chimique des molécules adsorbées. On peut tout de même distinguer quatre paramètres déterminants.

I.3.9.1 Structure électronique de la molécule

La distribution des charges électroniques dans la molécule adsorbée est due à la nature de ses atomes et de ses groupes fonctionnels. Elle joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption. Elle est à l'origine de la formation de liaisons charge-dipôle ou dipôle-dipôle dans le cas de molécules polaires, ou de liaisons ou de liaisons covalentes ou électrostatiques dans le cas de molécules ionisées [145,141].

I.3.9.1 Nature des substituants de la molécule

La position et la nature des substituants dans une molécule de la substance adsorbée détermine son pKa (molécules ionisables), son hydrosolubilité ou sa lipophilie [146]. La présence des groupements hydroxyles ou des atomes d'azote ou de chlore modifie la polarité

de la molécule et agit sur l'acidité et la solubilité dans l'eau [147,148]. Il a été montré, dans le cas des phénols, que la nature et la position des groupements fonctionnels influencent fortement l'adsorption sur la surface de l'adsorbant en raison de modifications de la polarité de la molécule adsorbée ou d'empêchements stériques à la formation de liaisons avec l'adsorbant [145].

I.3.9.2 Taille et forme de la molécule

La forme et la taille de la molécule adsorbée influent sur sa pénétration, par diffusion moléculaire, dans les pores des grains d'adsorbant. Ces deux paramètres déterminent la capacité des molécules à pénétrer dans les cavités et les pores du matériau adsorbant. La forme et la taille de la molécule adsorbée sont pris en compte dans de nombreux modèles théoriques de prédiction du comportement des polluants dans les milieux poreux. En prenant en compte la présence d'hétéro-atomes, les ramifications, les cyclisations, la taille, et les insaturations des molécules organiques, une variable appelée l'indice de "connexion moléculaire" a été défini pour prédire le comportement des molécules organiques sur la surface d'adsorbant [149].

I.3.9.3 Hydrophobicité et hydrosolubilité de la molécule

Généralement, plus les molécules organiques sont solubles dans la phase aqueuse, moins elles auront tendance à être retenues par le matériau adsorbant. Dans le phénomène d'adsorption, La partition d'une molécule entre les phases liquide dépend notamment de son hydrosolubilité, qui est fonction de son caractère hydrophobe ou hydrophile lié à sa structure chimique [150,146].

I.3.9.4 Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides ou moléculaires.

I.3.9.5 Influence de la température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

I.3.10 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbable, à une température donnée. La quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (q_e) est obtenu par la formule suivante [151] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \dots \dots \dots (I.2)$$

q_e : quantité du polluant adsorbé sur l'adsorbant par g de l'adsorbant (mg/g).

C_0 : concentration initiale du polluant (mg/L).

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

V : volume de solution introduit au départ (L).

m : masse de de l'adsorbant (mg).

Expérimentalement, Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées par la mise en contact d'un soluté en solution aqueuse avec un solide adsorbant. En faisant varier la concentration initiale en adsorbat et en conservant la masse d'adsorbant et le volume de la solution aqueuse, on obtiendra plusieurs couples (C_e, q_e) . La courbe $q_e = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption. Il s'agit ensuite de trouver des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales [152].

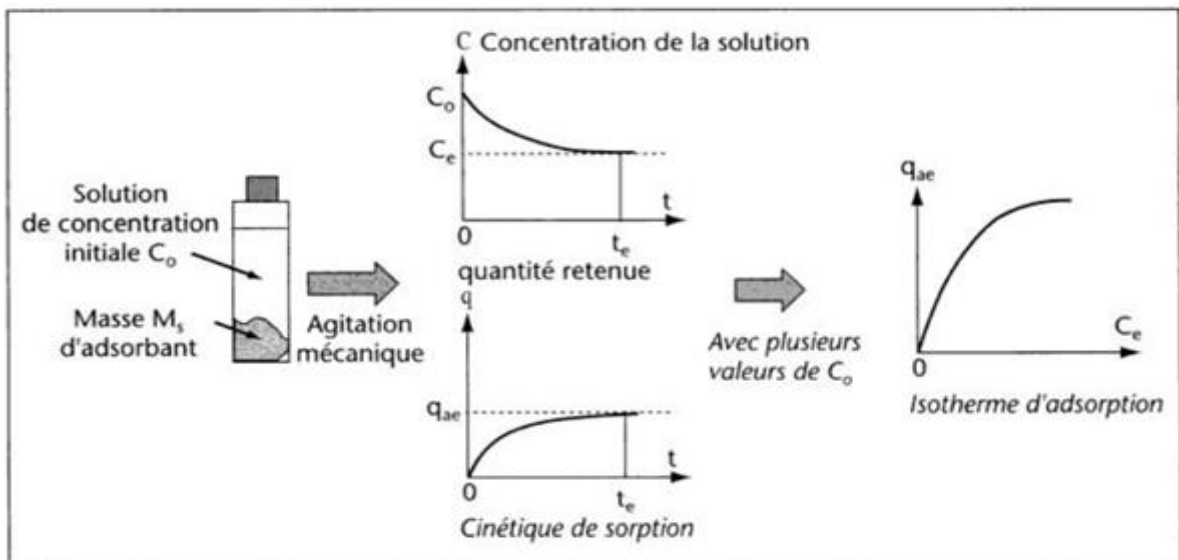


Figure I. 31: Représentation schématique de la méthode de détermination des isothermes d'adsorption [131]

I.3.10.1 Les différents types d'isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs façons de distinguer les isothermes d'équilibre d'adsorption. L'IUPAC a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz [153] tandis que Giles et al en ont répertorié 4 classes connues sur les appellations d'isotherme de type L.H.S et C dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide [154], elles sont schématisées dans la figure (Figure I.31).

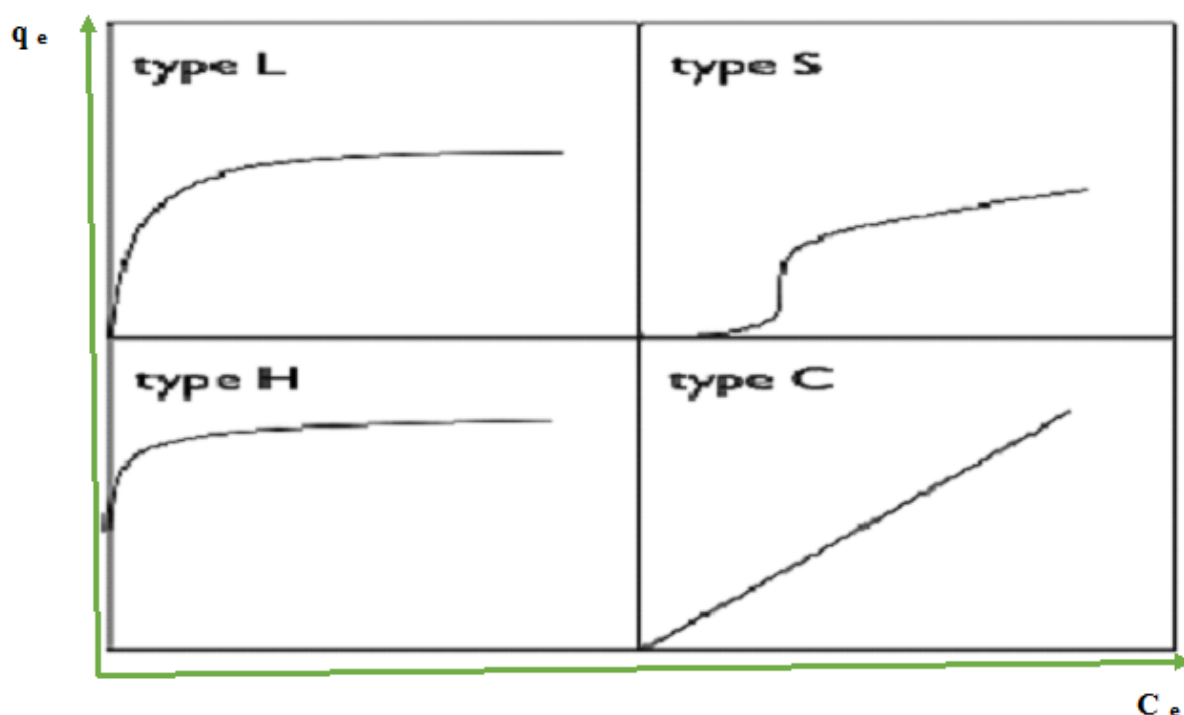


Figure I. 32: Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure [155]

Type L : La courbe de ce type d'isotherme montre que plus les sites de l'adsorbant sont occupés par les molécules d'adsorbant, plus l'adsorption de nouvelles molécules de soluté est difficile. Ceci implique soit que la molécule de soluté adsorbé n'est pas orientée verticalement, soit qu'il n'y a pas de forte concurrence avec les molécules du solvant [154]. Ces types de courbes sont modélisées par l'équation de Langmuir ou de Freundlich.

Type S : Ces courbes indiquent l'orientation verticale des molécules de soluté adsorbées à la surface de solide adsorbant. Elles montrent qu'il y a une concurrence entre les molécules de soluté et les molécules de solvant pour l'occupation des sites vacants présents sur la phase solide [151].

Type H : C'est un cas particulier de l'isotherme du type L, dans laquelle les molécules de soluté en solution diluée sont complètement adsorbé sur la surface d'adsorbant, ou il n'y a au moins aucune quantité mesurable dans la solution. Par conséquent, la partie initiale de ce type d'isotherme est verticale [154].

Type C : Ce type d'isotherme est caractérisé par la répartition constante du soluté entre la phase liquide et le substrat, jusqu'à l'adsorption maximale est atteinte. La linéarité montre que le nombre de sites d'adsorption reste constant c'est-à-dire que plus de soluté est adsorbé, plus de sites doivent être créés [154].

I.3.10.2 Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption

I.3.10.2.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918) est largement appliqué aux processus d'adsorption des polluants [156]. Initialement, ce modèle est développé pour l'adsorption en phase gazeuse puis il s'est adapté à la représentation de l'adsorption en phase aqueuse. Ce modèle correspond aux isothermes de type L. Il est basé sur certaines hypothèses qui sont les suivantes [157] :

- Chaque site n'est accessible à qu'une molécule.
- Seule une monocouche se forme sur le solide.
- Tous les sites de la surface du solide adsorbant sont équivalents et bien définis.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules d'adsorbat (l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique)

Le modèle de Langmuir est exprimé mathématiquement par l'équation :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \dots\dots\dots(I.3)$$

Où q_e (mg/g) et C_e (mg/L) sont la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre et la concentration résiduelle de soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre. q_m (mg/g) quantité maximale de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant nécessaire pour former une monocouche et K_L (L/mg) est le coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir.

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par l'équation suivante [158] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \dots\dots\dots(I.4)$$

En portant C_e / q_e en fonction de C_e , on doit obtenir une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_L q_m}$.

L'une des caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir a été exprimée par un constant sans dimension appelé facteur de séparation R_L qui est donné par l'équation [159].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \dots \dots \dots (I.5)$$

Où C_0 (mg/L) est la concentration initiale de l'adsorbat et K_L (L/mg) la constante de Langmuir.

Les valeur de R_L indiquent la nature de l'adsorption de sorte que l'adsorption pourrait être défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) et irréversible ($R_L = 0$) [160].

I.3.10.2.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle expérimental (empirique). Il est appliqué pour modéliser l'adsorption sur des surfaces hétérogènes ainsi qu'à l'adsorption en multicouche. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes [161] :

- Il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption.
- Il y a interaction entre les molécules d'adsorbat.
- La densité de sites décroît exponentiellement.

Le modèle de Freundlich s'exprime par l'équation suivante [162] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots \dots \dots (I.6)$$

Où K_F (mg/g (L/mg)^{1/n}) est la constante de Freundlich qui indique la capacité d'adsorption. $1/n$, qui varie entre zéro et un, est un facteur sans dimension qui mesure l'intensité d'adsorption ou l'hétérogénéité de surface d'adsorbant [163]. Pour des valeurs de n comprises entre 2 et 10, l'adsorption est meilleure, cependant pour des valeurs $n < 1$, l'adsorption est faible [161].

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \dots \dots \dots (I.7)$$

Les valeurs de K_F et $\frac{1}{n}$ peuvent être calculées en traçant $\ln q_e$ par rapport au $\ln C_e$. La pente est égale à $\frac{1}{n}$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$.

I.3.10.2.3 Modèle de Temkin

Temkin suppose que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison des interactions adsorbant-adsorbat ou à cause de l'hétérogénéité de la surface du solide adsorbant. L'adsorption des molécules d'adsorbant sur la surface d'adsorbant est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison [164,161]. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T \cdot C_e) \dots \dots \dots (I.8)$$

Où B_T ($B_T = \frac{RT}{b}$) (J/mol) est la constante Temkin liée à la chaleur d'adsorption, A_T (L/g) est la constante d'équilibre correspondant à l'énergie maximale de liaison, C_e (mg/l) concentration d'équilibre de l'adsorbant, R (J/mol.K) est la constante universelle des gaz parfaits, T (K) est la température de la solution.

La forme linéarisée de l'équation de Temkin est :

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \dots \dots \dots (I.9)$$

Les constantes B_T et A_T sont obtenues en traçant la droite $q_e = f(\ln C_e)$. La pente est égale à B_T et l'ordonnée à l'origine égale à $B_T \ln A_T$.

I.3.10.2.4 Isotherme de Dubinin-Raduskevich

Le modèle proposé par Dubinin-Raduskevich (1947) est un modèle empirique. Ce modèle est utilisé pour estimer la porosité apparente, l'énergie libre d'adsorption et les caractéristiques d'adsorption [165]. L'équation de Dubinin-Raduskevich est exprimée sous la forme suivante :

$$q_e = q_m \exp(-\beta \epsilon^2) \dots \dots \dots (I.10)$$

Sa linéarisation s'écrit sous la forme :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2 \dots \dots \dots (I.11)$$

Avec q_m , la capacité maximum théorique de soluté adsorbé à la surface du solide et ϵ , le potentiel de Polanyi, correspondant à :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \left(1/C_e \right) \right) \dots \dots \dots (I.12)$$

La constante β représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution. β et E (kJ/mol) sont liés par la [166].

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \dots \dots \dots (I.13)$$

Ainsi, en traçant $\ln q_e$ en fonction de ε^2 il est possible d'obtenir la valeur de q_m ($mol.g^{-1}$) et β . E permet de savoir si l'adsorption suit un mécanisme d'échange d'ions ou si c'est une adsorption physique. Si E est comprise entre 8 et 16 kJ/mol , le processus suit une adsorption par échange d'ions, tandis que pour les valeurs de $E < 8 kJ/mol$, le processus d'adsorption est de nature physique et si $E > 16 kJ/mol$ le processus est dominé par la diffusion intraparticulaire [167].

I.3.10.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le paramètre le plus important à considérer lors de la conception du processus d'adsorption. Elle décrit la vitesse d'absorption des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant et contrôle le temps d'équilibre. La cinétique d'adsorption est influencée par la complexité de surface de l'adsorbant et la concentration du soluté [168]. Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption. Les modèles les plus utilisés sont le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre, la diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich.

I.3.10.3.1 Cinétique de pseudo-premier ordre

Le modèle pseudo-premier ordre, appelé aussi modèle de Lagergren [169], est le modèle cinétique le plus ancien. Il décrit l'adsorption des molécules de soluté sur l'adsorbant suivant le mécanisme du premier ordre. L'équation de Lagergren s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \dots \dots \dots (I.14)$$

Où q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en (mg/g) à l'équilibre et à l'instant t . K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

Le modèle cinétique pseudo-premier ordre peut être exprimé sous une forme linéaire comme :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \dots \dots \dots (I.15)$$

Les valeurs de q_t (mg/g) à l'instant t sont obtenues en utilisant la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \dots \dots \dots (I.16)$$

Où C_0 et C_t sont la concentration initiale et la concentration résiduelle (mg/L) à l'instant t de l'adsorbat, respectivement, V (L) est le volume de la solution et m (mg) la masse de l'adsorbant.

q_e et K_1 sont calculés obtenues en traçant la droite $\ln(q_e - q_t) = f(t)$. La pente est égale à K_1 et l'ordonnée à l'origine égale à q_e .

I.3.10.3.2 Cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre suppose que la vitesse d'adsorption du soluté est proportionnelle aux sites disponibles sur l'adsorbant et la vitesse de réaction dépend de la quantité de soluté à la surface de l'adsorbant [151,170]. Ce modèle a été proposée initialement, en 1984, par Blanchard et al [171] pour modéliser de la cinétique d'adsorption des métaux lourds des eaux par les zéolithes naturelles. Il exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (I.17)$$

Où K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($g/mg \cdot min$). Après intégration, la forme linéaire de l'équation de pseudo-second [172] est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (I.18)$$

K_2 est obtenue en traçant $\frac{t}{q_t} = f(t)$. La pente est égale à $\frac{1}{q_e}$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{K_2(q_e)^2}$.

I.3.10.3.3 Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire a été largement utilisé pour prédire l'étape limitante (l'étape la plus lente) qui contrôle la vitesse d'adsorption et pour identifier les mécanismes de diffusion des molécules d'adsorbat sur la surface du solide adsorbant. Ce modèle, proposé par Weber et Morris (1963), est exprimé par l'équation [173]:

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C' \dots \dots \dots (I.19)$$

Où K_D ($mg/g.min - 1/2$) est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire et C' (mg/g) est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Les constantes (K_D et C') de ce modèle sont obtenues, on traçant $q_t = f(\sqrt{t})$ qui donne une droite dont la pente égale à K_D et l'ordonnée à l'origine égale à C' .

Le tracé $q_t = f(\sqrt{t})$ mit en évidence les différentes étapes du processus d'adsorption. Si ce tracé est linéaire et passe par l'origine, l'adsorption est entièrement régie par la diffusion intra-particule. En revanche, si le tracé ne passe pas par l'origine et donne plusieurs sections linéaires donne plusieurs régions linéaires ; ces sections correspondent à différents mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption [168,170].

I.3.10.3.4 Modèle d'Elovich

Ce modèle est basé sur une équation empirique utilisé initialement par Roginsky et Zeldovich pour de déterminer la nature de l'adsorption sur une surface hétérogène de l'adsorbant, qu'elle soit chimisorption ou non [174]. Cependant, cette équation est maintenant connue sous le nom modèle d'Elovich et a été largement appliquée à l'étude cinétique de la chimisorption [175]. Le modèle d'Elovich permet de prédire la masse et la surface de diffusion, l'énergie d'activation et l'énergie de désactivation du système. Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption du soluté diminue de façon exponentielle avec l'augmentation de la quantité de soluté adsorbé [168]. Le modèle d'Elovich a été exprimé mathématiquement comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \dots\dots\dots(I.20)$$

Où q_t (mg/g) quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (min) ; α ($\frac{mg}{g}.min$) est la constante de la vitesse initiale d'adsorption ; β (mg/g) est la constante de vitesse de désorption.

En appliquant les conditions aux limites de $q_t = 0$ à $t = 0$, la forme intégrée de l'équation d'Elovitch deviendra :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \dots\dots\dots(I.21)$$

Chien and Clayton ont supposé que $\alpha\beta t \gg 1$ pour simplifier l'équation d'Elovitch et l'écrire sous la forme linéaire [176] :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t) + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \dots\dots\dots(I.22)$$

Le tracé de $q_t = f(\ln(t))$ devrait donner une droite linéaire de pente égale à $\frac{1}{\beta}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$.

I.3.11 Etude thermodynamiques de l'adsorption

L'étude de l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption conduit à la détermination des paramètres thermodynamiques relatifs au système adsorbant/adsorbât tels que la variation de l'entropie (ΔS°), de l'enthalpie (ΔH°) et de l'enthalpie libre ΔG° . Ces paramètres nous informent respectivement, sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité et sur la spontanéité du processus d'adsorption. Les grandeurs thermodynamiques (ΔH°), (ΔS°), et ΔG° peuvent être calculées à partir des équations suivantes :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \dots\dots\dots(I.23)$$

Où K_d est le coefficient de distribution de l'adsorption.

La variation de l'enthalpie libre standard (ΔG°) du processus d'adsorption à différentes températures est calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \dots\dots\dots(I.24)$$

Selon la loi de Van't Hoff, le coefficient de distribution K_d est exprimé en fonction de la variation de l'enthalpie standard (ΔH°), la variation d'entropie standard (ΔS°) et de la température :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \dots\dots\dots(I.25)$$

Les paramètres ΔH° et ΔS° peuvent être obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de $\ln k_d = f(1/T)$.

Références bibliographiques

- [1] de'Gennaro, M., Cappelletti, P., Langella, A., Perrotta, A. and Scarpati, C.: Genesis of zeolites in the Neapolitan Yellow Tuff: geological, volcanological and mineralogical evidence. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 139 (2000) 17 – 35.
- [2] Harpel C.J., Kyle, P.R. and Dunbar, N.W.: Englacial tephrostratigraphy of Erebus volcano, Antarctica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 177 (2008) 549 –568.
- [3] Weckhuysen, B.M., and Yu, J.: Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical Society Reviews* 44 (2015) 7022 – 7024.
- [4] Cronstedt, A. F. (1756). Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas Zeolites.
- [5] Cronstedt, A. F., Schlenker, J. L., & Köhl, G. H. (1993, January). Observations and Descriptions: On an Unknown Mineral-Species Called Zeolites. In *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference* (pp. 3-9). Butterworth-Heinemann.
- [6] Masters, A. F., & Maschmeyer, T. (2011). Zeolites—From curiosity to cornerstone. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2-3), 423-438.
- [7] Jacobs, P. A., Flanigen, E. M., Jansen, J. C., & van Bekkum, H. (2001). *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier.
- [8] Barrer, R. M. (1938). The sorption of polar and non-polar gases by zeolites. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 167(930), 392-420.
- [9] Barrer, R. M. (1948). 33. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 127-132.
- [10] Breck, D. W., Eversole, W. G., Milton, R. M., Reed, T. B., & Thomas, T. L. (1956). Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, type A. *Journal of the American chemical society*, 78(23), 5963-5972.
- [11] Milton, R. M. (1959). U.S. Patent No. 2,882,244. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [12] Breck, D. W. (1964). *Crystalline molecular sieves*.
- [13] Barrer, R. M., & Denny, P. J. (1961). 201. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 971-982.

- [14] Wadlinger, R. L., Kerr, G. T., & Rosinski, E. J. (1967). *U.S. Patent No. 3,308,069*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [15] Argauer, R. J., & Landolt, G. R. (1972). U.S. Patent No. 3,702,886. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [16] Strohmaier, K. G. (2010). Synthesis approaches. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications, 57-86.
- [17] Alberti, A. L. B. E. R. T. O., Armbruster, T., Artioli, G. I. L. B. E. R. T. O., Colella, C. A. R. M. I. N. E., Galli, E. R. M. A. N. N. O., Grice, J. D., ... & VEZZALINI, G. (1997). Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *The Canadian Mineralogist*, 35, 1571-1606.
- [18] Armbruster, T., & Gunter, M. E. (2001). Crystal structures of natural zeolites. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45(1), 1-67.
- [19] Moshoeshoe, M., Nadiye-Tabbiruka, M. S., & Obuseng, V. (2017). A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *Am. J. Mater. Sci*, 7(5), 196-221.
- [20] Farkaš, A., Rožić, M., & Barbarić-Mikočević, Ž. (2005). Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *Journal of Hazardous Materials*, 117(1), 25-33.
- [21] Widiastuti, N., Wu, H., Ang, H. M., & Zhang, D. (2011). Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination*, 277(1-3), 15-23.
- [22] Valdes, M. G., Perez-Cordoves, A. I., & Díaz-García, M. E. (2006). Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(1), 24-30.
- [23] Garcia Mendoza, J. G. (2017). Synthesis and applications of low silica zeolites from Bolivian clay and diatomaceous earth (Doctoral dissertation, Luleå University of Technology).
- [24] Breck, D. W. (1984). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*. Krieger.
- [25] Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H. (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier.
- [26] Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press.

- [27] Gottardi, G., & Galli, E. (2012). Natural zeolites (Vol. 18). Springer Science & Business Media.
- [28] Baerlocher, C., & McCusker, L. B. (2019). Database of Zeolite Structures, 2008. URL <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [29] McCusker, L. B., & Baerlocher, C. (2001). Zeolite structures. In Studies in Surface Science and Catalysis (Vol. 137, pp. 37-67). Elsevier.
- [30] Szostak, R. (1998). Molecular sieves (Vol. 234). Kluwer Academic Publishers.
- [31] Barrer, R. M., Vansant, E. F., & Peeters, G. (1978). Sorption behaviour of silanated H-mordenite. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 74, 1871-1878.
- [32] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types (formerly Atlas of Zeolite Structure Types), Elsevier, Amsterdam (2001).
- [33] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, New York: John Wiley and Sons 1974.
- [34] P. Praya, P. K. Dutta (2003) Zeolites: A primer dans Handbook of Zeolite Science and Technology (eds S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta) CRC Press.
- [35] M.S. Murphy, Structural Modification of Zeolite Beta, University OF New Brunswick. , 1996.
- [36] Ruthven, D. M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons.
- [37] Olson, D. H., Haag, W. O., & Lago, R. M. (1980). Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series. Journal of Catalysis, 61(2), 390-396.
- [38] Chen, N. Y. (1976). Hydrophobic properties of zeolites. The Journal of Physical Chemistry, 80(1), 60-64.
- [39] Stelzer, J., Paulus, M., Hunger, M., & Weitkamp, J. (1998). Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta. Microporous and mesoporous materials, 22(1-3), 1-8.
- [40] Juttu, G. (2001). Modified Microporous Aluminosilicates As Novel Solid Acid Catalysis. University of Delaware (Doctoral dissertation, PhD Thesis).

- [41] Costa, C., Dzikh, I. P., Lopes, J. M., Lemos, F., & Ribeiro, F. R. (2000). Activity–acidity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Brønsted-type equations. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 154(1-2), 193-201.
- [42] Flanigen, E. M., & Patton, R. L. (1978). U.S. Patent No. 4,073,865. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [43] Holderich, W., Murakami, Y., Iijima, A., & Ward, J. W. (1986). New Development in Zeolites Science and Technology, *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Amsterdam, 28, 827.
- [44] Barrer, R. M., Baynham, J. W., Bultitude, F. W., & Meier, W. M. (1959). 36. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 195-208.
- [45] Weitkamp, J., & Puppe, L. (Eds.). (2013). *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media.
- [46] Li, Q., Creaser, D., & Sterte, J. (2002). An investigation of the nucleation/crystallization kinetics of nanosized colloidal faujasite zeolites. *Chemistry of materials*, 14(3), 1319-1324.
- [47] Hould, N. D., Foster, A., & Lobo, R. F. (2011). Zeolite beta mechanisms of nucleation and growth. *Microporous and mesoporous materials*, 142(1), 104-115.
- [48] Annen, M. J., Davis, M. E., Higgins, J. B., & Schlenker, J. L. (1991). VPI-7: The first zincosilicate molecular sieve containing three-membered T-atom rings. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (17), 1175-1176.
- [49] Ginter, D. M., Bell, A. T., & Radke, C. J. (1992). The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica. *Zeolites*, 12(6), 742-749.
- [50] FLANIGEN, E. M. (1973). A review and new perspectives in zeolite crystallization.
- [51] Barrer, R. M., & Denny, P. J. (1961). 201. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 971-982.
- [52] Franklin, K. R., & Lowe, B. M. (1989). Hydrothermal crystallisation of silica molecular sieves and clathrasils from amine containing reaction mixtures. In *Studies in Surface Science and Catalysis (Vol. 49, pp. 179-188)*. Elsevier.
- [53] Grose, R. W., & Flanigen, E. M. US Patent, 4,061,724, 1977. *Chem. Abs*, 88, 142183.

- [54] Millini, R., Carluccio, L., Frigerio, F., Parker Jr, W. O. N., & Bellussi, G. (1998). Zeolite synthesis in the presence of azonia-spiro compounds as structure-directing agents. *Microporous and mesoporous materials*, 24(4-6), 199-211.
- [55] Zhang, L., Liu, S., Xie, S., & Xu, L. (2012). Organic template-free synthesis of ZSM-5/ZSM-11 co-crystalline zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 147(1), 117-126.
- [56] De Witte, B., Patarin, J., Le Nouen, D., Delmotte, L., Guth, J. L., & Cholley, T. (1998). Cyclic polyols: a new class of structure-directing agents? Study of inositol in the synthesis of FAU-and LTA-type zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, 23(1-2), 11-22.
- [57] Townsend, R. P., & Coker, E. N. (2001). Ion exchange in zeolites. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 137, pp. 467-524). Elsevier.
- [58] Dyer, A. (1988). *An introduction to zeolite molecular sieves*.
- [59] Upadek, H., Kottwitz, B., & Schreck, B. (1996). Zeolites and novel silicates as raw materials for detergents. *Tenside Surfactants Detergents*, 33(5), 385-392.
- [60] Nagy, J. B., Bodart, P., Hannus, I., & Kiricsi, I. (1998). Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials. DecaGen Ltd..
- [61] Hsieh, H. P. (1996). *Inorganic membranes for separation and reaction*. Elsevier.
- [62] Gilson, J. P., & Guisnet, M. (Eds.). (2002). *Zeolites for cleaner technologies* (Vol. 3). World Scientific.
- [63] Harbuzaru, B. (2003). *Préparation de structurants organiques et leur engagement en synthèse hydrothermale de* (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat, université de Haut Alsace).
- [64] Argauer, R. J., & Landolt, G. R. (1977). US Patent 3,702,886 (1972). Google Scholar There is no corresponding record for this reference.
- [65] Kokotailo, G. T., Lawton, S. L., Olson, D. H., & Meier, W. M. (1978). Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, 272(5652), 437-438.
- [66] Shirazi, L., Jamshidi, E., & Ghasemi, M. R. (2008). The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 43(12), 1300-1306.
- [67] Meier, W. M., & Olson, D. H. (1992). Atlas of zeolite structure types. *Zeolites*, 12(5), III-V.

- [68] Zoubida, L., & Hichem, B. (2018). The nanostructure zeolites MFI-type ZSM5. *Nanocrystals and Nanostructures*, 43-62.
- [69] Derouane, E. G., & Gabelica, Z. L. (1980). Novel effect of shape selectivity molecular traffic control in zeolite ZSM-5. *J. Catal.:(United States)*, 65(2).
- [70] Mentzen, B. F., Bergeret, G., Emerich, H., & Weber, H. P. (2006). Dehydrated and Cs⁺-Exchanged MFI zeolites: Location and population of Cs⁺ from in situ diffraction data as a function of temperature and degree of exchange. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(1), 97-106.
- [71] Van Koningsveld, H., Van Bekkum, H., & Jansen, J. C. (1987). On the location and disorder of the tetrapropylammonium (TPA) ion in zeolite ZSM-5 with improved framework accuracy. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 43(2), 127-132.
- [72] Falamaki, C., Edrissi, M., & Sohrabi, M. (1997). Studies on the crystallization kinetics of zeolite ZSM-5 with 1, 6-hexanediol as a structure-directing agent. *Zeolites*, 19(1), 2-5.
- [73] Kim, S. D., Noh, S. H., Seong, K. H., & Kim, W. J. (2004). Compositional and kinetic study on the rapid crystallization of ZSM-5 in the absence of organic template under stirring. *Microporous and Mesoporous Materials*, 72(1-3), 185-192.
- [74] Ghiaci, M., Seyedeyn-Azad, F., & Kia, R. (2004). Fast and efficient synthesis of ZSM-5 in a broad range of SiO₂/Al₂O₃ without using seeding gel. *Materials research bulletin*, 39(9), 1257-1264.
- [75] Bibby, D. M., Milestone, N. B., Patterson, J. E., & Aldridge, L. P. (1986). Coke formation in zeolite ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 97(2), 493-502.
- [76] Xu, W., Dong, J., Li, J., Li, J., & Wu, F. (1990). A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (10), 755-756.
- [77] Verduijn, J. P. (1997). Exxon Chemical Patents Inc. International Patent Application WO, 97, 03019.
- [78] Zhao, D., Qiu, S., & Pang, W. (1993). Synthesis and characterization of ZSM-5 containing tripropylammonium and tetraethylammonium cations. *Zeolites*, 13(6), 478-480.
- [79] Sano, T., Kiyozumi, Y., Kawamura, M., Mizukami, F., Takaya, H., Mouri, T., ... & Toyoda, K. (1991). Preparation and characterization of ZSM-5 zeolite film. *Zeolites*, 11(8), 842-845.

- [80] Liu, Y., Luo, Q., Lu, H., & Wang, Z. (2019). The influencing factors of hydrothermal synthesis of ZSM-5 zeolite and its adsorption of phenol, quinoline and indole. *Materials Research Express*, 6(11), 115540.
- [81] Rasouli, M., Atashi, H., Mohebbi-Kalhari, D., & Yaghobi, N. (2017). Bifunctional Pt/Fe-ZSM-5 catalyst for xylene isomerization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 78, 438-446.
- [82] Weisz, P. B. (1980). Molecular shape selective catalysis. *Pure and Applied Chemistry*, 52(9), 2091-2103.
- [83] Wadlinger, R. L., Kerr, G. T., & Rosinski, E. J. (1967). A crystalline zeolite with improved adsorption and catalytic properties. Pat. USA, 3308069.
- [84] Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press.
- [85] Hamilton, K. E., Coker, E. N., Sacco Jr, A., Dixon, A. G., & Thompson, R. W. (1993). The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX. *Zeolites*, 13(8), 645-653.
- [86] Jobic, H. (1992). Molecular motions in zeolites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 48(3), 293-312.
- [87] Mouton-Chazel, V. (1994). *Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation (Doctoral dissertation, Montpellier 2)*.
- [88] Ozdemir, O. D., & Pişkin, S. (2013). Zeolite X synthesis with different sources. *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS)*, 1(2), 229-232.
- [89] Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2012). *Handbook of hydrothermal technology*. William Andrew.
- [90] Ribeiro, F. R. (Ed.). (2012). *Zeolites: science and technology (Vol. 80)*. Springer Science & Business Media.
- [91] Wortel, T. M., & Van Bekkum, H. (1980). Removal of peroxide impurities by zeolites. *The Journal of Organic Chemistry*, 45(23), 4763-4764.
- [92] Zhou, H., Korelskiy, D., Leppäjärvi, T., Grahn, M., Tanskanen, J., & Hedlund, J. (2012). Ultrathin zeolite X membranes for pervaporation dehydration of ethanol. *Journal of membrane science*, 399, 106-111.

- [93] Li, Y., Li, L., & Yu, J. (2017). Applications of zeolites in sustainable chemistry. *Chem*, 3(6), 928-949.
- [94] Yuna, Z. (2016). Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater. *Environmental Engineering Science*, 33(7), 443-454.
- [95] Wang, G., Otuonye, A. N., Blair, E. A., Denton, K., Tao, Z., & Asefa, T. (2009). Functionalized mesoporous materials for adsorption and release of different drug molecules: A comparative study. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(7), 1649-1660.
- [96] Stein, A., Melde, B. J., & Schrodin, R. C. (2000). Hybrid inorganic–organic mesoporous silicates—nanoscopic reactors coming of age. *Advanced Materials*, 12(19), 1403-1419.
- [97] Putz, A. M., Almásy, L., Len, A., & Ianăși, C. (2019). Functionalized silica materials synthesized via co-condensation and post-grafting methods. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 27(4), 323-332.
- [98] Gardner, W., Cooke, E. I., & Cooke, R. W. (Eds.). (2019). *Handbook of Chemical Synonyms and Trade Names*. CRC Press.
- [99] Kumaran, P., & Paruchuri, Y. L. (1997). Kinetics of phenol biotransformation. *Water research*, 31(1), 11-22
- [100] Douara, N. (2015). Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement (Doctoral dissertation, Thèse doctorat, Université de Mostaganem).
- [101] Lide, D. R., & Milne, G. W. A. (1993). *CRC handbook of data on organic compounds*. CRC Press.
- [102] Barton, J. A. (1997). Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards. *Journal of Hazardous Materials*, 1(53), 232-234.
- [103] Krou, N. J. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques (Doctoral dissertation).
- [104] Lorenc-Grabowska, E. (2016). Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons. *Adsorption*, 22(4-6), 599-607.
- [105] Rappoport, Z. (2004). *The chemistry of phenols*. John Wiley & Sons.
- [106] Lakshmi, M. C., & Sridevi, V. (2015). A review on biodegradation of phenol from industrial effluents. *I Control Pollution*, 25(1), 1-15.

- [107] Tchakala, I., Alfa-Sika, M. S. L., Bafai, D. D., Kodom, T., Bawa, M. L., & Djaneye-Boundjou, G. (2019). Etude d'adsorption du phénol, du 4-chlorophénol et du 4-nitrophénol sur deux charbons actifs préparés à partir des tourteaux de karité (CA-K) et des graines de coton (CA-C): étude cinétique. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, 47, 40-51.
- [108] Sheeja, R. Y., & Murugesan, T. (2002). Mass transfer studies on the biodegradation of phenols in up-flow packed bed reactors. *Journal of hazardous materials*, 89(2-3), 287-301.
- [109] Baker, E. L., Landrigan, P. J., Bertozzi, P. E., Field, P. H., Basteys, B. J., & Skinner, H. G. (1978). Phenol poisoning due to contaminated drinking water. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 33(2), 89-94.
- [110] Brown, V. M., Jordan, D. H. M., & Tiller, B. A. (1967). The effect of temperature on the acute toxicity of phenol to rainbow trout in hard water. *Water Research*, 1(8-9), 587-594.
- [111] Gonzalez, M. D., Moreno, E., Quevedo-Sarmiento, J., & Ramos-Cormenzana, A. (1990). Studies on antibacterial activity of waste waters from olive oil mills (alpechin): inhibitory activity of phenolic and fatty acids. *Chemosphere*, 20(3-4), 423-432.
- [112] Girolami, V., Vianello, A., Strapazzon, A., Ragazzi, E., & Veronese, G. (1981). Ovipositional deterrents in *Dacus oleae*. *Entomologia Experimentalis et Applicata*, 29(2), 177-188.
- [113] Capasso, R., Cristinzio, G., Evidente, A., & Scognamiglio, F. (1992). Isolation, spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegetable waste waters. *Phytochemistry*, 31(12), 4125-4128.
- [114] Gad, N. S., & Saad, A. S. (2008). Effect of environmental pollution by phenol on some physiological parameters of *Oreochromis niloticus*. *Global Veterinaria*, 2(6), 312-319.
- [115] Olak, M., Gmurek, M., & Miller, J. S. (2012). Phenolic compounds in the environment-occurrence and effect on living organisms. *Proceedings of ECOpole*, 6.
- [116] Aquino, M. D., Korol, S., Santini, P., & Moretton, J. (1988). Enzymatic synthesis of 4-hydroxybenzoic acid from phenol and carbon dioxide: the first example of a biotechnological application of a carboxylase enzyme. *Tetrahedron*, 54, 8841-8846.
- [117] Tschech, A., & Fuchs, G. (1987). Anaerobic degradation of phenol by pure cultures of newly isolated denitrifying pseudomonads. *Archives of Microbiology*, 148(3), 213-217.
- [118] Fedorak, P. M., Roberts, D. J., & Hrudey, S. E. (1986). The effects of cyanide on the methanogenic degradation of phenolic compounds. *Water Research*, 20(10), 1315-1320.

- [119] Knoll, G., & Winter, J. (1987). Anaerobic degradation of phenol in sewage sludge. *Applied microbiology and biotechnology*, 25(4), 384-391.
- [120] Ahamad, P. A., & Kunhi, A. A. M. (1996). Degradation of phenol through ortho-cleavage pathway by *Pseudomonas stutzeri* strain SPC2. *Letters in applied microbiology*, 22(1), 26-29.
- [121] Chang, Y. H., Li, C. T., Chang, M. C., & Shieh, W. K. (1998). Batch phenol degradation by *Candida tropicalis* and its fusant. *Biotechnology and bioengineering*, 60(3), 391-395.
- [122] Sridevi, V., Lakshmi, M. V. V. C., Manasa, M., & Sravani, M. (2012). Metabolic pathways for the biodegradation of phenol. *Int J Eng Sci Adv Technol*, 2(3), 695-705.
- [123] Anku, W. W., Mamo, M. A., & Govender, P. P. (2017). Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. *Phenolic compounds-natural sources, importance and applications*, 419-443.
- [124] Arutchelvan, V., Kanakasabai, V., Nagarajan, S., & Muralikrishnan, V. (2005). Isolation and identification of novel high strength phenol degrading bacterial strains from phenol-formaldehyde resin manufacturing industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1-3), 238-243.
- [125] Mossallam, K. F., Sultanova, F. M., & Saleмова, N. A. (2009). Peroxidase Catalyzed Removal of Phenol from Synthetic Wastewater. In 13th International Water Technology Conference, IWTC (Vol. 13, pp. 1009-1020).
- [126] Spiridon, O. B., Preda, E., Botez, A., & Pitulice, L. (2013). Phenol removal from wastewater by adsorption on zeolitic composite. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(9), 6367-6381.
- [127] Edeline F, 1992. *The Purge Physico-chemical of the Waters: Theory and Technology* (2nd ed.). ISBN 2-87080-022-3. 212.
- [128] Girish, C. R., & Murty, V. R. (2016). Mass Transfer Studies on Adsorption of Phenol from Wastewater Using *Lantana camara*, Forest Waste. *International Journal of Chemical Engineering*, 2016, 1-11. doi: 10.1155/2016/5809505
- [129] Lemaire, G., Terouanne, B., Mauvais, P., Michel, S., & Rahmani, R. (2004). Effect of organochlorine pesticides on human androgen receptor activation in vitro. *Toxicology and applied pharmacology*, 196(2), 235-246.

- [130] Salah, N. H. (2012). Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe (Doctoral dissertation, Université de Grenoble; Université Mentouri (Constantine, Algérie)).
- [131] Calvet, R. (2005). Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales. France agricole éditions.
- [132] Freeman, J. J. (1990). Active carbon Edited by RC Bansal, J.-B. Donnet and F. Stoeckli. Marcel Dekker, New York, 1988, pp. xiv+ 482, US \$150.00. ISBN 0-8247-7842-1. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 48(2), 240-241.
- [133] Breck, D. W. (1974). Zeolite molecular sieves, Zeolite Molecular Sieves.
- [134] Misra, C. (Ed.). (1986). Industrial alumina chemicals. American Chemical Society..
- [135] Dali-Youcef, Z., Bouabdasselem, H., & Bettahar, N. (2006). Élimination des composés organiques par des argiles locales. Comptes Rendus Chimie, 9(10), 1295-1300.
- [136] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, E., Villafranca-Sánchez, M., del Rey-Bueno, F., Valverde-García, A., & García-Rodríguez, A. (1991). Evolution of surface properties in a bentonite as a function of acid and heat treatments. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 52(2), 211-218.
- [137] Ferrandon, O., Mas, G., & WAIS MOSSA, M. T. (1998). Utilisation des argiles en dépollution des eaux. La Tribune de l'eau, 51(596), 25-34.
- [138] Peker, S., Yapar, S., & Beşün, N. (1995). Adsorption behavior of a cationic surfactant on montmorillonite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 104(2-3), 249-257.
- [139] Dubinin, M. M. (1979). Characterization of porous solids. Society of Chemical Industry, London, 1.
- [140] Marsa, Z. (2014). Étude de l'effet de différents coagulants et adsorbants sur la qualité de l'eau potable de la station de skikda (Doctoral dissertation, université 20 aout 1955).
- [141] Calvet, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. Environmental health perspectives, 83, 145-177.
- [142] Billault, C. (1989). Le rôle épurateur du sol. Tome 1 : Le sol, l'eau et les polluants. Office International de l'eau.

- [143] Schwarzenbach, R. P., & Westall, J. (1981). Transport of non-polar organic pollutants in a river water-groundwater infiltration system: a systematic approach. In *Studies in Environmental Science* (Vol. 17, pp. 569-574). Elsevier.
- [144] Aiken, G. R. (1985). Humic substances in soil, sediment and water. *Geochemistry, isolation and characterization*.
- [145] Boyd, C. E. (1982). *Water quality management for pond fish culture*. Elsevier Scientific Publishing Co.
- [146] Koskinen, W. C., & Harper, S. S. (1990). The retention process: mechanisms. *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling*, 2, 51-77.
- [147] Calvet, R., & JC, A. (1980). Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. iv: conséquences des phénomènes d'adsorption.
- [148] Schellenberg, K., Leuenberger, C., & Schwarzenbach, R. P. (1984). Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. *Environmental science & technology*, 18(9), 652-657.
- [149] Sabljíć, A. (1989). Quantitative modeling of soil sorption for xenobiotic chemicals. *Environmental Health Perspectives*, 83, 179-190.
- [150] CONRAD, W. K., Nicholls, I. A., & Wall, V. J. (1988). Water-saturated and-undersaturated melting of metaluminous and peraluminous crustal compositions at 10 kb: evidence for the origin of silicic magmas in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand, and other occurrences. *Journal of Petrology*, 29(4), 765-803.
- [151] Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48.
- [152] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- [153] Brenes-Balbuena, M., Garcia-Garcia, P., & Garrido-Fernandez, A. (1992). Phenolic compounds related to the black color formed during the processing of ripe olives. *Journal of agricultural and food chemistry*, 40(7), 1192-1196.
- [154] Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in*

diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.

[155] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.

[156] Kuleyin, A. (2007). Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of hazardous materials*, 144(1-2), 307-315.

[157] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.

[158] Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 38(11), 2221-2295.

[159] Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., & Vermeulen, T. (1966). Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, 5(2), 212-223.

[160] Balarak, D., Mostafapour, F. K., Azarpira, H., & Joghataei, A. (2017). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of ampicillin onto montmorillonite nanoparticles. *Journal of Pharmaceutical Research International*, 1-9.

[161] Zarrouki, M. (1990). Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide: Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif (Doctoral dissertation).

[162] Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, 57(385471), 1100-1107.

[163] Yousef, R. I., El-Eswed, B., & Ala'a, H. (2011). Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical engineering journal*, 171(3), 1143-1149.

[164] Temkin, M. I., & Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Physiochim. URSS*, 12, 327-356.

[165] Dubinin, M. M. (1965). Modern state of the theory of volume filling of micropore adsorbents during adsorption of gases and steams on carbon adsorbents. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 39(19), 1305-1317.

- [166] Özcan, A., Öncü, E. M., & Özcan, A. S. (2006). Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 277(1-3), 90-97.
- [167] Özcan, A. S., Erdem, B., & Özcan, A. (2005). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266(1-3), 73-81.
- [168] Kajjumba, G. W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, H. K., & Aydın, S. (2018). Modelling of adsorption kinetic processes—errors, theory and application. In *Advanced sorption process applications*. IntechOpen.
- [169] Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe.
- [170] Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water research*, 120, 88-116.
- [171] Blanchard, G., Maunaye, M., & Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water research*, 18(12), 1501-1507.
- [172] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [173] Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-60.
- [174] Roginsky, S., & Zeldovich, Y. B. (1934). The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Phys. Chem. USSR*, 1(554), 2019.
- [175] McLintock, I. S. (1967). The Elovich equation in chemisorption kinetics. *Nature*, 216(5121), 1204-1205.
- [176] Chien, S. H., & Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(2), 265-268.

CHAPITRE II

Fonctionnalisation et caractérisation des zéolithes de type 13X et ZSM-5

II.1. Introduction

La fonctionnalisation organique des matériaux poreux attire beaucoup l'attention des chercheurs car elle peut élargir leur domaine d'applications non seulement en donnant de nouvelles fonctions mais aussi en modifiant les propriétés de surface contrôlant l'interaction avec diverses espèces organiques/inorganiques. Au début, des organosilanes avec des groupes organiques pendants ont été employés pour la fonctionnalisation directe, bien que l'incorporation de groupes organiques terminaux donne inévitablement des défauts structuraux et les groupes organiques situés dans les pores peuvent altérer la porosité.

L'utilisation d'organosilanes avec des groupes organiques de pontage au lieu de groupes organiques terminaux peut surmonter ces inconvénients. Shea et al.[2] et Corriu et al. [3] synthétisé indépendamment un silsesquioxane poreux hybride organique-inorganique $[RSiO_{3/2}]_n$ à partir d'un organosilane ayant un groupe organique de pontage volumineux entre deux atomes de silicium. Les groupes organiques volumineux tels que les groupes phénylène et biphenylène agissent comme un espaceur pour ouvrir un micropore dans une matrice de silice [4]. Des types similaires d'organosilanes ayant des groupes organiques de pontage ont été employés par plusieurs groupes de recherche pour synthétiser des matériaux de silice mésoporeux ordonnés de manière hexagonale modelés par des micelles de surfactant[5]. Dans ces matériaux mésoporeux hybrides, des groupes organiques de pontage tels que des groupes éthylène et éthylène sont noyés dans la paroi des pores mésostructurés. Parce que l'insertion de groupes organiques de pontage ne forme pas de défauts structurels dans la paroi des pores, ces matériaux peuvent incorporer de grandes quantités de groupes organiques sans détériorer l'ordre structurel par rapport aux matériaux de silice mésoporeux modifiés avec des groupes organiques terminaux. Après la publication de ces rapports, un grand nombre de matériaux poreux hybrides ayant divers groupes organiques de pontage, structures et propriétés caractéristiques ont été synthétisés avec succès[6-8].

Ainsi, de nombreuses études ont été menées sur la fonctionnalisation organique des matériaux poreux amorphes. En revanche, peu d'études ont été réalisées sur les matériaux cristallins de la zéolite. ZOL (zéolithe avec groupe organique comme réseau) est la première zéolithe hybride organique-inorganique dans laquelle un groupe organique est incorporé comme réseau[9,10]. Cette nouvelle famille de matériaux zéolithiques hybrides est synthétisée à partir d'un organosilane avec un groupe méthylène pontant entre deux atomes de silicium (Si-CH₂-Si) pour se substituer à un pont siloxane (Si-O-Si). Dans cet article, les matériaux ZOL seront

brièvement passés en revue et leurs caractéristiques uniques, telles que la lipophilie sélective de forme et la stabilité structurelle élevée, seront présentées.

L'hybridation organique-inorganique des zéolithes a commencé à partir de la fonctionnalisation avec des groupes organiques terminaux. Jones et al. ont réussi à modifier la zéolithe de type *BEA par divers groupes organiques terminaux[11,12]. Ils ont utilisé des organosilanes tels que le phénéthyltriméthoxysilane et le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane comme source de silicium et ont synthétisé des matériaux de zéolite de type *BEA appelés OFMS (tamis moléculaires à fonction organique). Bien qu'il semble que la synthèse des OFMS avec d'autres structures zéolithiques telles que FAU et MFI ait été tentée[1]

De cette façon, la fonctionnalisation avec des groupes organiques terminaux a réussi à fournir aux cristaux microporeux de nouvelles fonctions et/ou propriétés de surface caractéristiques.

Les zéolithes sont une classe de matériaux microporeux qui présentent une surface externe élevée, une capacité de tamisage moléculaire extraordinaire et une structure microporeuse avec des tailles de pores sélectives. Le contrôle des propriétés de surface externe de la zéolite, en particulier l'hydrophobie, est souhaitable pour de nombreuses applications en catalyse et séparations.

Le groupe de recherche du professeur Timko s'est concentré sur la compréhension des caractéristiques de surface des zéolithes modifiées par un organosilane ainsi que sur leurs performances dans des applications futures potentielles, y compris la capacité d'absorption dans les processus de dépollution chimique, etc. À partir des progrès de la recherche précédente, nous avons suggéré que plusieurs paramètres qui régiraient l'hydrophobie des zéolithes étaient la longueur du matériau de silylation, la taille des pores des zéolithes. La quantité de silane utilisée et ainsi de suite. Malheureusement, toutes ces suppositions restent au niveau de l'hypothèse et manquent de données expérimentales ou de calcul et d'analyse scientifiques[13].

L'objectif de ce chapitre est de fonctionnaliser d'une zéolithe X de type 13X et d'une zéolithe MFI du type ZSM-5 par greffage d'un organosilane sur leur surface afin d'obtenir d'un nouveau matériau hybride organique –inorganique plus hydrophobe. Cette modification physico-chimique permet d'augmenter le pouvoir adsorbant de nos matériaux et d'élargir leur application dans des domaines spécifiques et sélectives.

Dans ce travail, on a choisi la méthode de greffage post-synthèse pour fonctionnaliser nos matériaux zéolithiques

II.2. Matériels

II.2.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II. 1: Produits chimiques utilisés

Réactifs	Formule chimique	Source
Triméthylchlorosilane ($\geq 99\%$)	C_3H_9SiCl	Sigma-Aldrich
Toluène ($\geq 99\%$)	C_7H_8	Prolabscientifique
Acétone ($\geq 98\%$)	C_3H_6O	Titolchimica

II.2. 2. Zéolithes

Dans cette étude, deux types de zéolithe sélectionnées en fonction de leur structure et de leur caractère hydrophobe, ont été utilisées : 13X avec $Si/Al = 1,5$, d'Aldrich et ZSM-5 avec $Si/Al = 50$, d'Aldrich.

Les principales caractéristiques de ces zéolithes sont résumées dans le tableau II.2.

Tableau II. 2: Caractéristiques textuelle des zéolithes utilisées

Zéolithe	Rapport Si/Al	structure de la cage	système de canaux intérieurs	Equilibre hydrophile/hydrophobe
13X	1,5	12 anneaux	7.4 \AA° $\times 7.4 \text{ \AA}^\circ$	hydrophile
ZSM-5	50	10 anneaux	5.1 \AA° $\times 5.5 \text{ \AA}^\circ$	hydrophobe

II.2. 3. Instruments

Les instruments utilisée dans cette étude sont classés dans le tableau suivant :

Tableau II. 3: Instruments utilisés

Instruments	Utilisation	marque
Four sous air	Calcination	Nabertherm
Four à moufle sous vide	Dégazage	Nabertherm
Etuve	Séchage	Ag-System /G2100
Balance analytique	Mesure du poids	Sartorius Lab. BL 210, ± 0.0001 , Germany

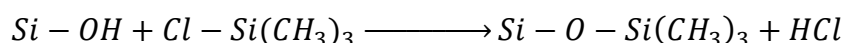
II.3. Méthode de fonctionnalisation

Pour augmenter le pouvoir adsorbant et élargir le domaine d'application de nos matériaux zéolithiques, il convient de pouvoir modifier leur réactivité et leurs propriétés

physicochimiques les fonctionnalisant avec différents types de groupements organiques susceptibles d'induire des propriétés spécifiques. La façon la plus simple et la plus directe de fonctionnaliser la surface d'une silice est le greffage post-synthèse, en utilisant des réactifs de type organosilane.

II.3.1. Greffage post-synthèse

Cette méthode permet de provoquer une réaction de silylation qui consiste à greffer de façon covalente un organosilane de type triméthylchlorosilane (TMCS) sur les groupements silanols $\equiv\text{Si-OH}$ de la surface de notre zéolithe selon la réaction chimique suivante :



Le greffage par la méthode post-synthèse conduit à un nouveau matériau hybride organique – inorganique plus hydrophobe sans modifier la structure cristalline de notre matériau.

II.3.2. Différentes étapes de greffage

Les étapes de greffage utilisées dans cette étude sont ceux décrit par Zhao, X. S. [14]. Ils sont composés de cinq principaux étapes :

II.3.2.1. Calcination

La calcination a pour objectif d'éliminer les résidus organiques (agent structurant ou composé adsorbé) et l'eau résiduelle, elle permet ainsi de libérer la porosité de nos matériaux. Les matériaux à calciner sont étalés en fine couche au fond d'un creuset en porcelaine, qui est à son tour placé dans un four à moufle. Les calcinations sont effectuées sous air en suivant un profil de température commence par une montée comprend un palier à 200°C destiné à déshydrater les matériaux et limiter ainsi les phénomènes éventuels de désalumination par vapeur d'eau. Une deuxième montée en température, avec une vitesse de (1°C/min), permet d'amener l'échantillon à la température de calcination (550°C) tout en minimisant l'impact sur ses propriétés structurales et texturales. La température est maintenue à (550°C) pendant 6 heures afin d'éliminer tous résidus organiques [15].

II.3.2.2. Dégazage

Le dégazage est un traitement thermique qui permet d'éliminer les molécules d'eau liées au groupement silanol par des liaisons physiques du type hydrogène afin d'augmenter le nombre de silanols accessible au greffage). Ce traitement thermique consiste à faire chauffer 2g de notre zéolithe calcinée dans un four sous vide à une température de 573 °K pendant trois (03) heures.

II.3.2.3. Réaction de silylation

Dans un ballon de 250 mL, on mélange 2g de notre matériau calciné et activé (subi un traitement de dégazage) avec un volume de 100 ml d'une solution de triméthylchlorosilane (TMCS) dans le toluène (1g :50ml) de pourcentage massique de 5%. Le mélange réactionnel est porté à reflux à 343K dans un bain d'huile, sous agitation (250 tr/min) pendant 3 h [14].

II.3.2.4. Filtration, lavage et séchage

Le matériau final est filtré sur Büchner et lavé avec le toluène anhydre puis l'acétone pour éliminer tous les résidus de la réaction de silylation qui peuvent exister sur la surface de notre matériau. Après filtration, le produit est séché à l'étuve à une température de 323°K pendant une nuit.

On peut résumer les différentes étapes de synthèse de notre matériau hybride sous forme d'un organigramme :

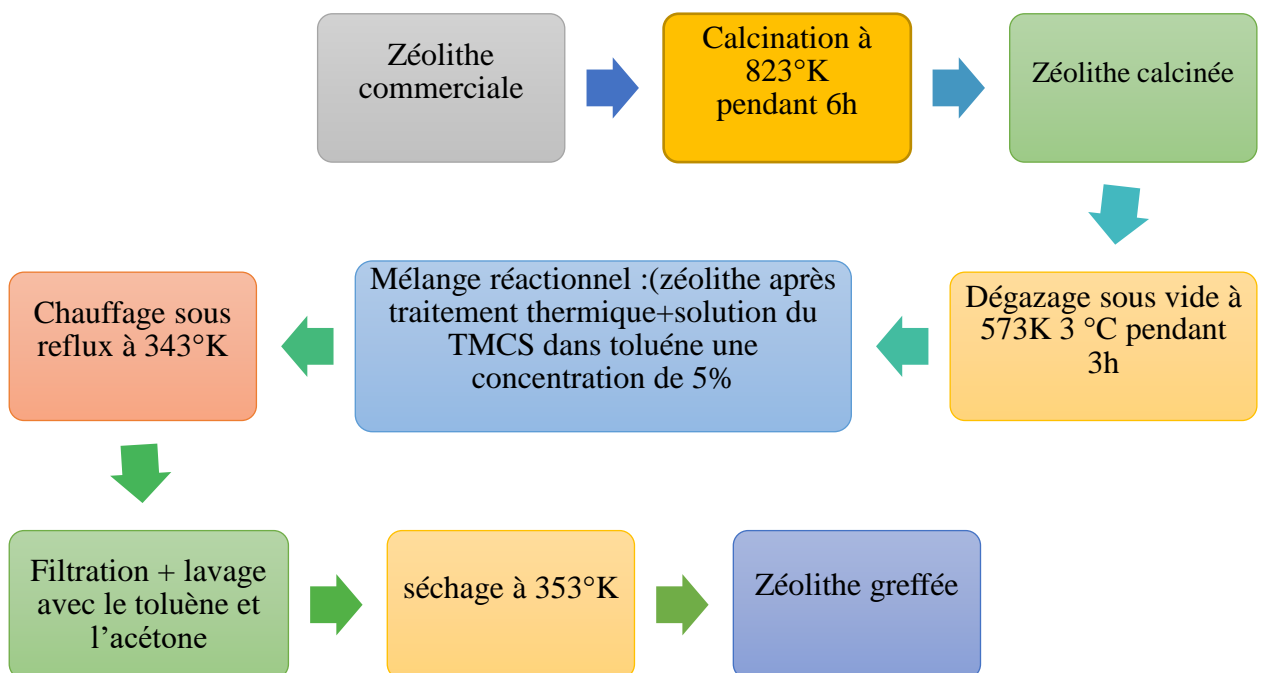


Figure II. 1: Etapes de fonctionnalisation des zéolithes

II.4. Caractérisation physico-chimique des zéolithes avant et après fonctionnalisation

II.4.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

La technique de caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la nature cristallographique des matériaux. C'est une méthode non destructive qui est utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans les échantillons et estimer la cristallinité des matériaux par rapport à une référence [16].

$$\text{Cristallinité (\%)} = \left(\frac{I_{\text{échantillon}}}{I_{\text{référence}}} \right) \times 100 \dots\dots\dots\text{II.1}$$

Avec :

- $I_{\text{échantillon}}$: l'intensité du pic le plus intense de l'échantillon.
- $I_{\text{référence}}$: l'intensité du pic le plus intense de la référence

Cette technique permet aussi d'accéder aux paramètres de maille a_0 des matériaux cristallins. A l'aide d'un logiciel, on peut déterminer ces paramètres qui sont liés à la position des pics. Le paramètre de la maille a_0 se calcul à partir de la relation [17]:

$$a_0 = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots\dots\dots\text{II.2}$$

Avec :

- d_{hkl} : distance inter réticulaire
- $h, k \text{ et } l$: indices de Miller (représente une famille de plans cristallins)

Les diffractogramme DRX des zéolithes avant et après greffage ont été obtenus par diffraction des rayons X sur poudre. Les enregistrements ont été effectués à température ambiante sur un diffractomètre Bruker D8 Advanced X-ray équipé d'une anode de rotation utilisant un rayonnement Cu Ka ($\lambda = 1,5406 \text{ nm}$). Un monochromateur avant composé d'un cristal de germanium permet d'obtenir un rayonnement monochromatique. L'appareil fonctionne sous une tension de 40 kV et une intensité de 28 mA. Les spectres de diffraction ont été obtenus dans la plage 2θ de 5° et 70° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps par pas de 0,5 s. Le diffractogramme obtenu est comparé à ceux des bases de données du fichier ICDD (International Centre of Diffraction Data).

II.4.1.1. Zéolithe de type ZSM-5

II.4.1.1.1. Zéolithe ZSM-5 calcinée

Après calcination, la zéolithe commerciale de type ZSM-5 a été caractérisée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme de la zéolithe ZSM-5 calcinée (fig.II .2) montre la présence d'un seul pic de haute intensité indexé à (-101) qui est caractéristique à la zéolithe ZSM-5

calcinée. Il montre aussi que les principaux pics aux 2θ de 7.93° , 8.8° , 13.96° , 14.79° , 23.10° , 23.93° et 24.35° sont identiques avec les pics de diffractogramme de référence de la zéolithe ZSM-5 calcinée (fig.II .3) ce qui confirme que la seule phase cristalline détectée par DRX correspond à la zéolithe ZSM-5 pure [15]. L'intensité élevée des pics et l'absence des pics supplémentaires indiquant que notre matériau a les caractéristiques structurales de la zéolithe ZSM-5 pure.

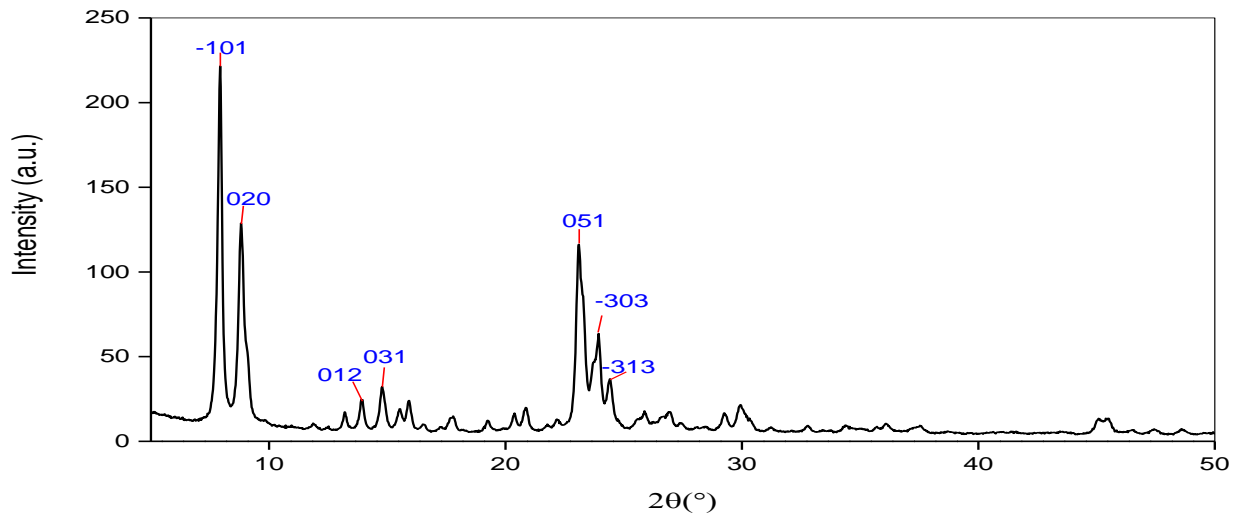


Figure II. 2: Diffractogramme de la zéolithe ZSM-5 calcinée

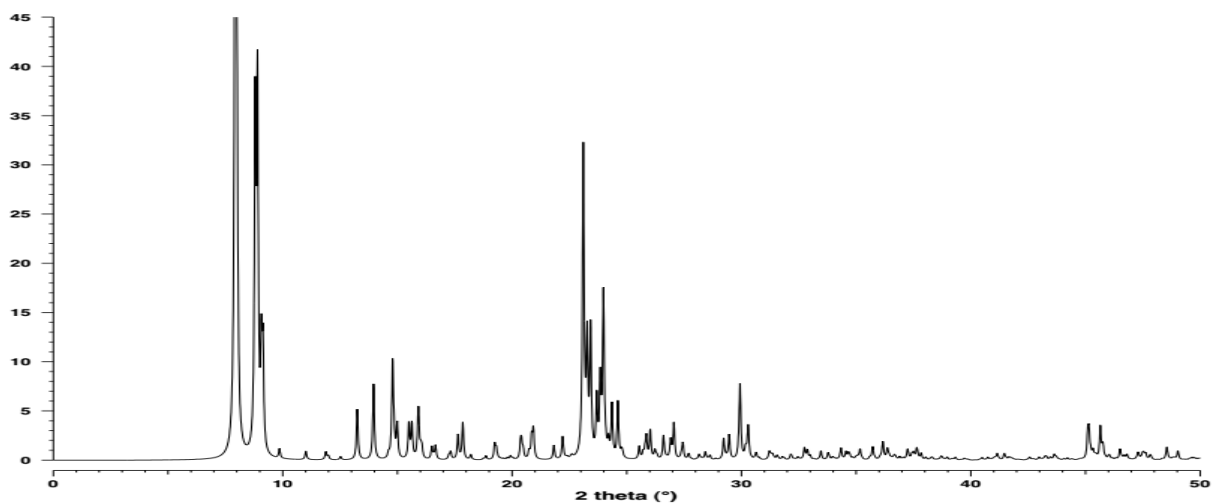


Figure II. 3: Diffractogramme de référence de la zéolithe ZSM-5 [18]

II.4.1.1.2. Zéolithe ZSM-5 greffée

Après fonctionnalisation, notre zéolithe ZSM-5 greffée a été caractérisée par diffraction des rayons X pour étudier les changements structuraux possibles dans la zéolithe ZSM-5 après greffage par silylation. La figure II .4 présente le diffractogramme de la zéolithe ZSM-5 modifié par silylation avec du triméthylchlorosilane (TMCS). Les figures II .4 et II .5 montrent que les

principaux pics sont maintenus après la fonctionnalisation par silylation avec une diminution de l'intensité des deux pics (-101) et (020) cela peut être dû au remplacement des groupements silanol ($Si - OH$) par les groupes organiques triméthylsilyle $(CH_3)_3Si -$ à l'intérieur de certains pores . L'analyse de notre zéolithe, avant et après greffage, par diffraction des rayons X confirme que la structure cristalline de notre zéolithe est toujours préservée et que la modification des zéolithes par silylation n'affecte pas la cristallinité de ces matériaux.

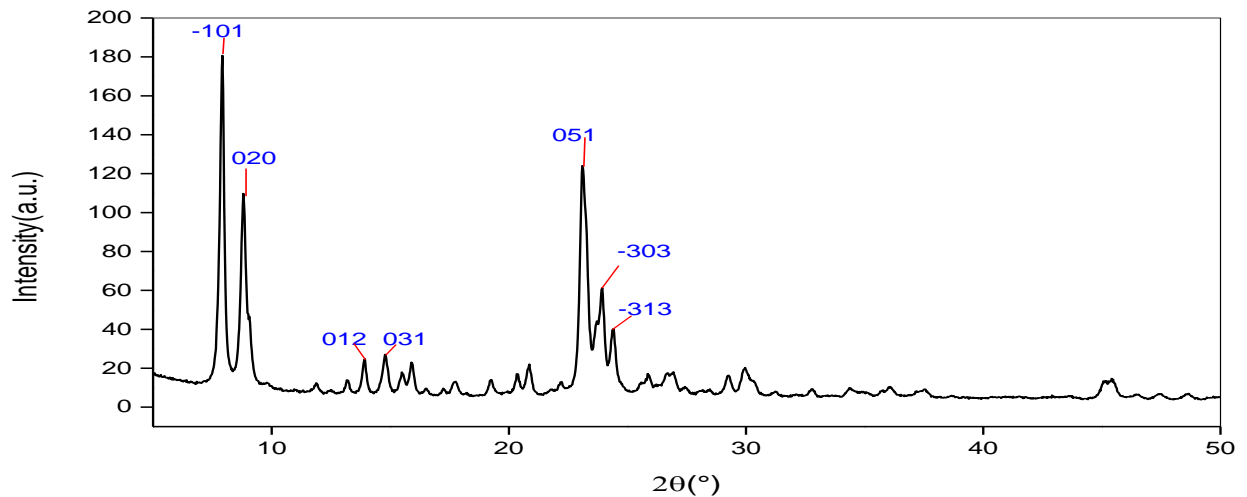


Figure II. 4: Diffractogramme de la zéolithe ZSM-5 greffée

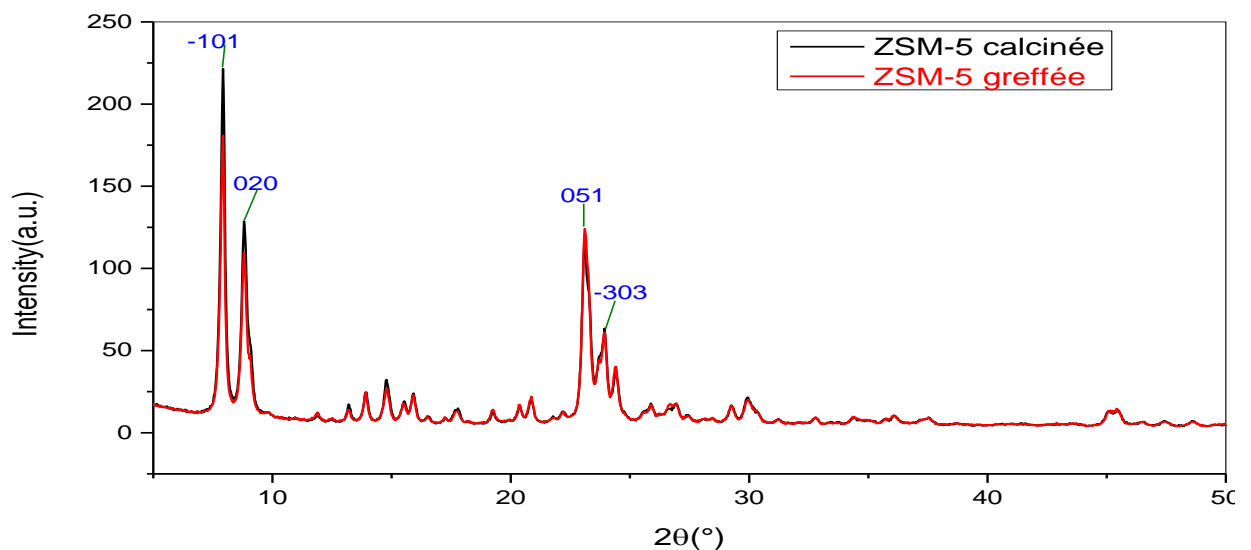


Figure II. 5: Comparaison des spectre DRX de la zéolithe ZSM-5 avant et après greffage

II.4.1.2. Zéolithe de type 13X

II.4.1.2.1. Zéolithe 13X calcinée

Après traitement thermique, la zéolithe commerciale de type 13X a été caractérisée par diffraction des rayons X. La figure II .6 indique la présence d'un pic plus intense attribué à la réflexion (111) et cinq principaux pics moins intenses dus à la réflexion (220), (331), (537), (642) et (751). La comparaison du diffractogramme de notre zéolithe commerciale de type 13X

(fig.II .6) avec un diffractogramme de référence pour la zéolithe 13X (fig. II .7) montre que les principaux pics caractérisant la zéolithe 13X coexistent dans les diffractogrammes. Cela confirme que notre zéolithe commerciale utilisée dans ce travail a les propriétés structurales de la zéolithe 13X pure.

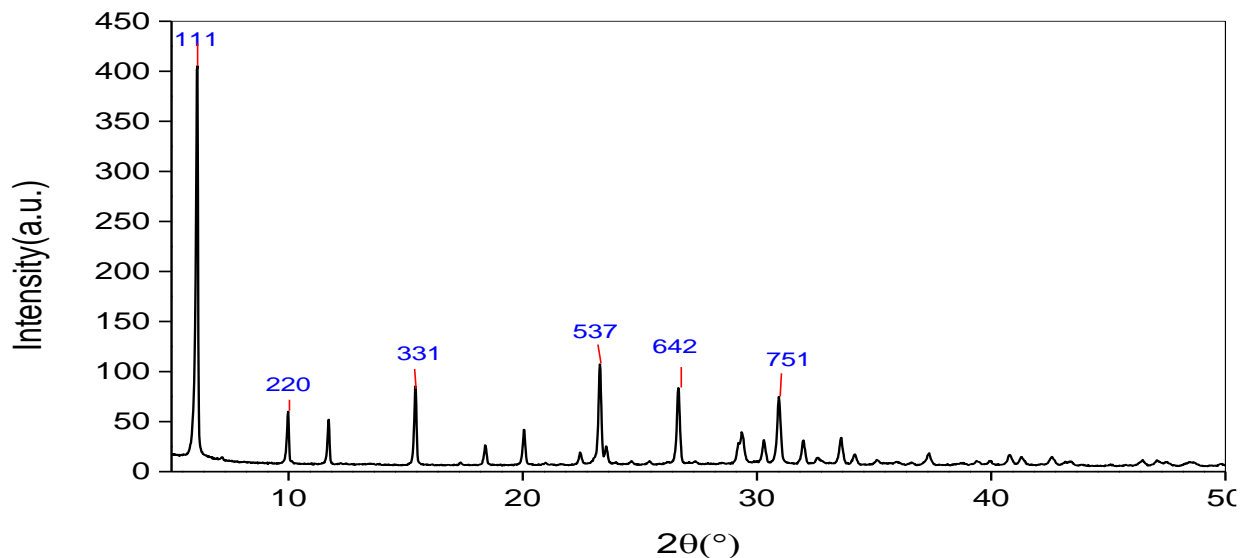


Figure II. 6: Diffractogramme de la zéolithe 13X calcinée

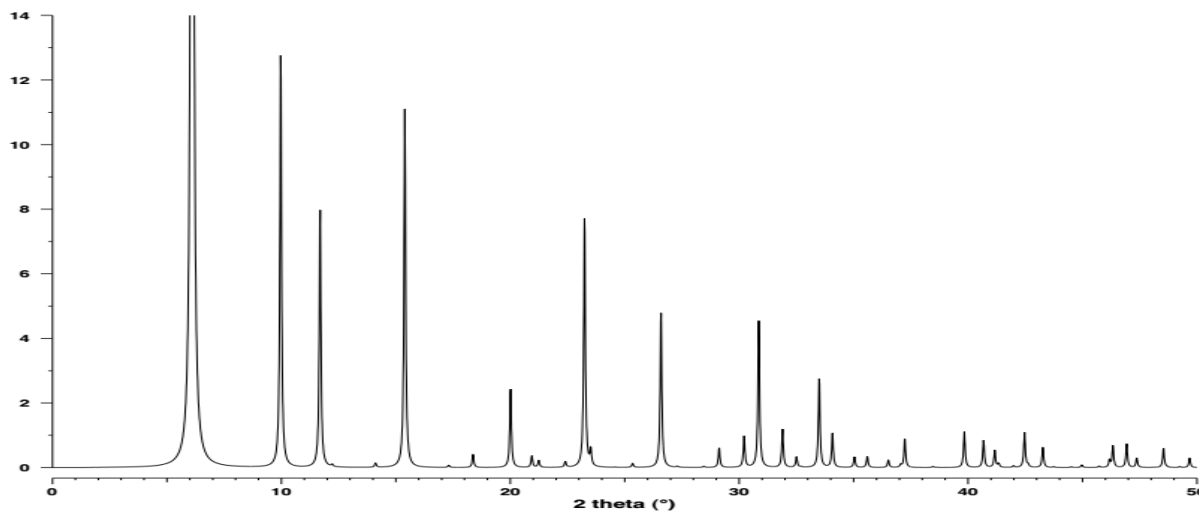


Figure II. 7: Diffractogramme de référence de la zéolithe 13X [18]

II.4.1.2.2. Zéolithe 13X greffée

Pour étudier les modifications structurales possibles après la fonctionnalisation de notre zéolithe 13X par silylation, une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur notre zéolithe greffée. La figure II .8 présente le diffractogramme de la zéolithe 13X après greffage par silylation avec du triméthylchlorosilane (TMCS). En comparant les diffractogrammes de la

zéolithe 13X avant (fig.II .8) et après greffage (fig. II .9), on observe que les principaux pics caractérisant la zéolithe 13X sont maintenus après la fonctionnalisation et que l'intensité des pics, en particulier le pic le plus intense (111), est légèrement diminuée, cela est peut-être dû au greffage des groupes triméthylsilyle $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ à l'intérieur des pores. Les résultats de l'analyse de la zéolithe 13X, avant et après greffage, montre que la fonctionnalisation par silylation ne détruit pas la structure cristalline des zéolites.

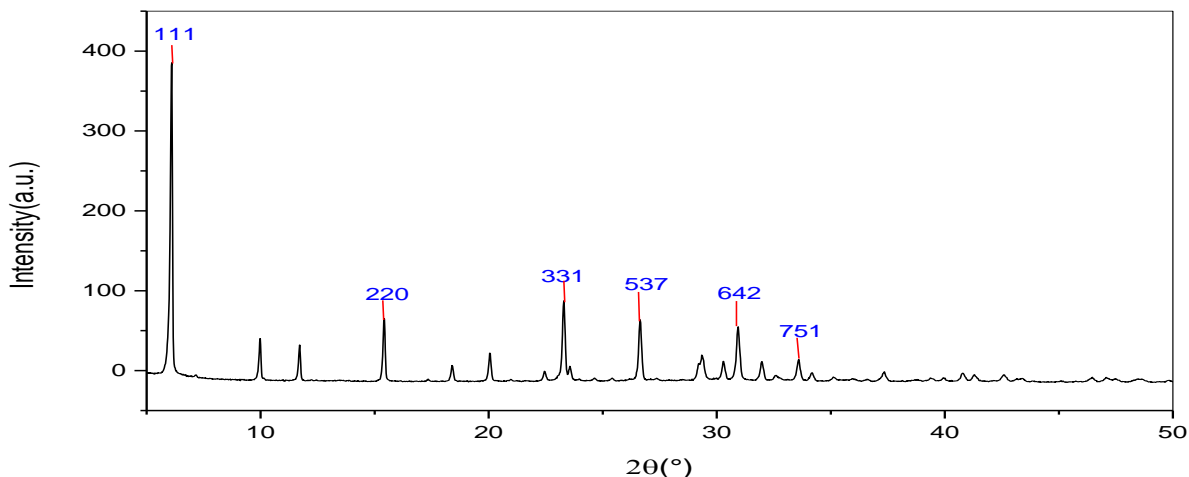


Figure II. 8: Diffractogramme de la zéolithe 13X greffée

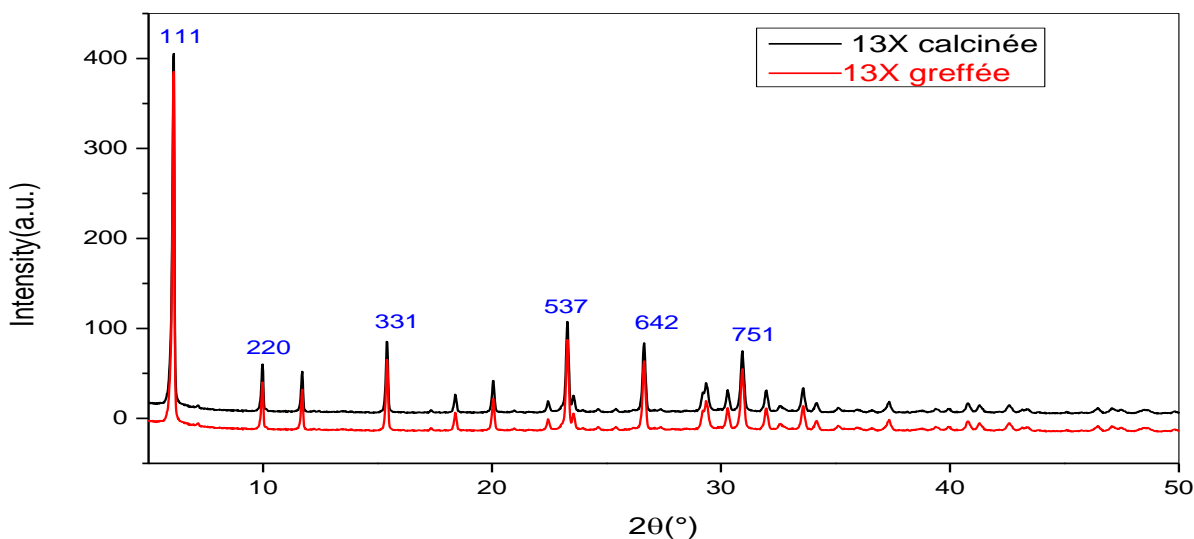


Figure II. 9: Comparaison des spectre DRX de la zéolithe 13X avant et après greffage

II.4.2. Caractérisation par infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

Le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) (Perkin Elmer, modèle 2000) a été utilisé pour analyser nos matériaux zéolithiques. Des échantillons de 1 mg des matériaux zéolithiques ont été broyés avec 100 mg de KBr sous forme de disques d'échantillons

translucides et montés sur le porte-échantillon dans la cavité du spectromètre. L'analyse a été effectuée dans un intervalle allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

II.4.2.1. Zéolithe de type ZSM-5

II.4.2.1.1. Zéolithe ZSM-5 calcinée

Les groupes fonctionnels présents dans la zéolithe ZSM-5 calcinée ont été examinés par spectromètre FT-IR. Les spectres FT-IR de notre zéolithe ont été enregistrés dans un intervalle de 4000 à 400 cm^{-1} . Dans le spectre FTIR de la zéolithe ZSM-5 calcinée (Fig.II .10), il apparaît une large bande d'absorption à 3444.3 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H dans les groupements silanols ($\text{Si} - \text{O} - \text{H}$) et dans les molécules d'eau adsorbée sur la surface de la zéolithe [15,19] et deux pics à 2358.1 cm^{-1} et 2332,8 cm^{-1} qui correspondent à la vibration des molécules CO_2 adsorbées sur la surface de la zéolithe ZSM-5[25] . Après calcination, des molécules d'eau peut adsorber à la surface de notre matériau, un pic d'absorption à 1630.9 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des liaisons des molécules d'eau (H_2O) [19]. Les pics appariés à 800 cm^{-1} et à 1103.4 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'élongation externe symétrique et à la vibration d'élongation interne asymétrique, respectivement, de $\text{T} - \text{O} - \text{T}$ ($\text{T} = \text{Al ou Si}$) . Un pic autour de 1227,8 cm^{-1} est caractéristique à la vibration d'élongation symétrique de la liaison $\text{T} - \text{O}$ ($\text{T} = \text{Al ou Si}$) [20,26]. La bande d'absorption apparaît à 454 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de flexion de la liaison T – O du tétraédrique interne SiO_4 et AlO_4 [24], tandis que la bande apparaît à 550 cm^{-1} confirme la présence des doubles anneaux à cinq membre déformé qui est caractéristique à la vibration de la structure des zéolithes du type MFI (ZSM-5) [21-23,27]

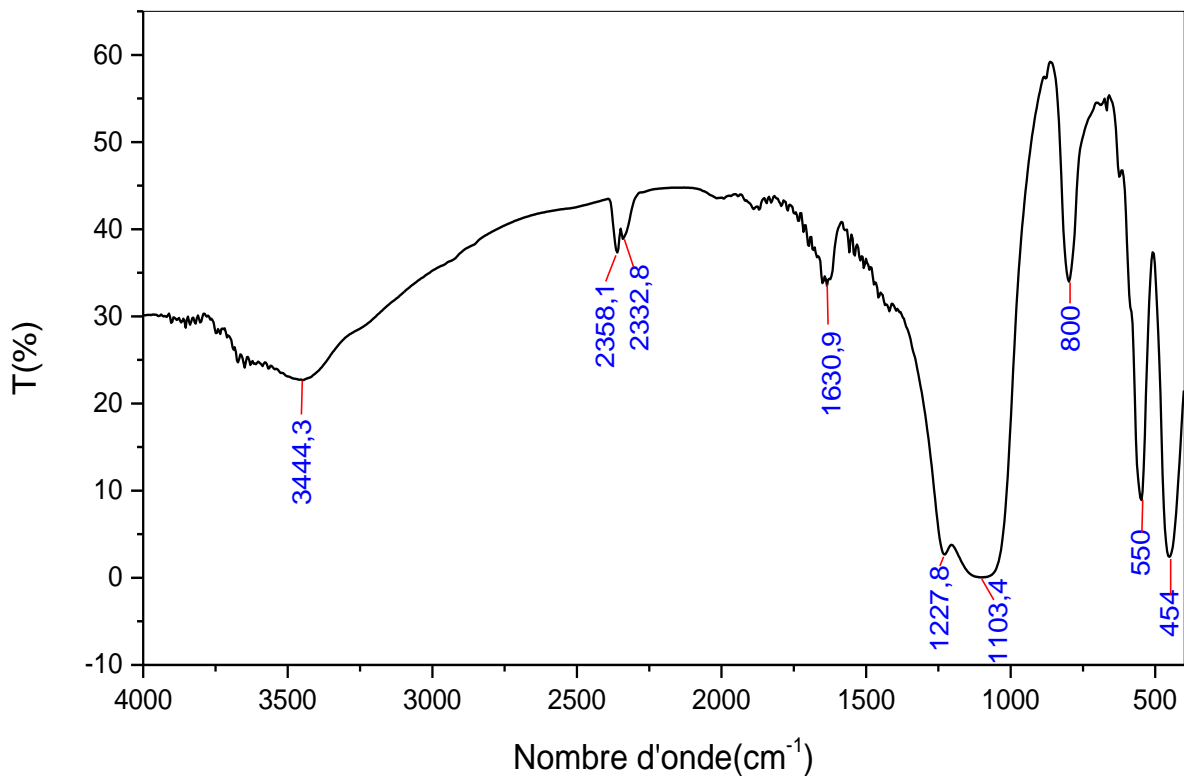


Figure II. 10: Spectre infrarouge de la zéolithe ZSM-5 calcinée

II.4.2.1.2. Zéolithe ZSM-5 greffée

Une analyse, par spectrophotomètre FTIR, a été réalisée sur la zéolithe ZSM-5 après fonctionnalisation pour observer l'apparition de nouveaux groupements fonctionnels. La figure II.11 présente le spectre FTIR de la zéolithe ZSM-5 greffée. La comparaison des deux spectres, avant et après fonctionnalisation (Fig. II.12) montre que les principaux pics caractérisant la structure de la zéolithe de type MFI (ZSM-5) sont maintenus et indique une légère diminution de l'intensité du pic à 3444,3 cm⁻¹ qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison O-H dans les groupements silanols (Si-O-H). Elle montre également l'apparition d'un nouveau pic autour de 2963,1 cm⁻¹ caractéristique à la vibration d'élongation des liaisons C-H du groupe Triméthylsilyle (CH₃)₃Si-. Cela confirme que les groupes triméthylsilyle (CH₃)₃Si- sont greffés sur la surface de la zéolithe ZSM-5, ce qui va augmenter l'hydrophobicité de notre zéolithe pour faciliter l'adsorption des composés organiques.

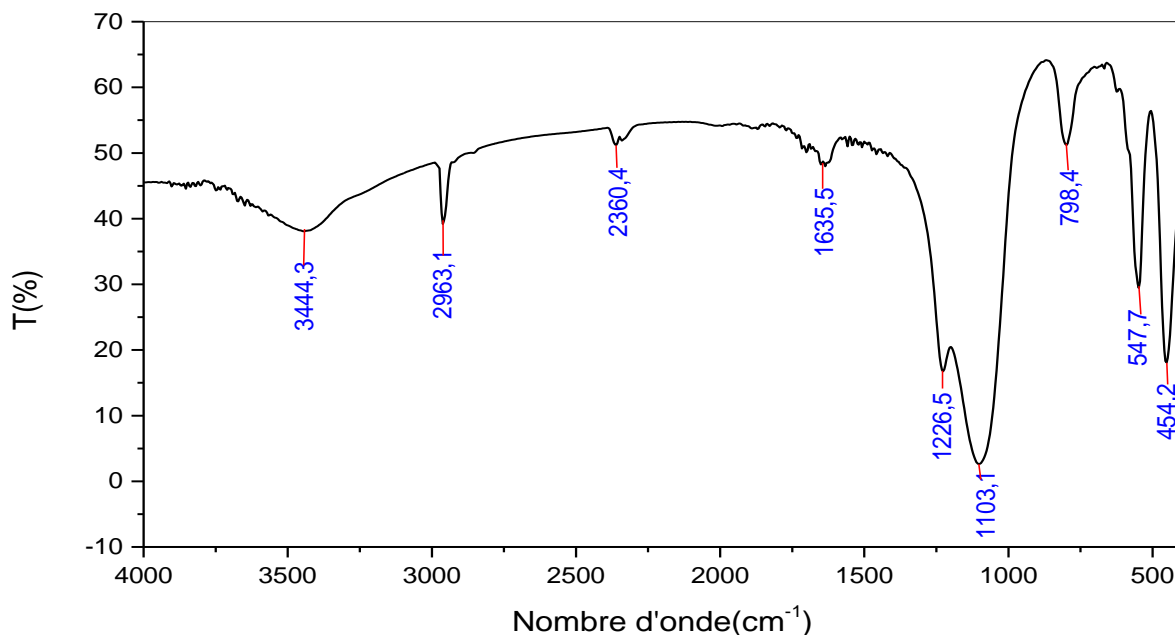


Figure II. 11: Spectre infrarouge de la zéolithe ZSM-5 greffée

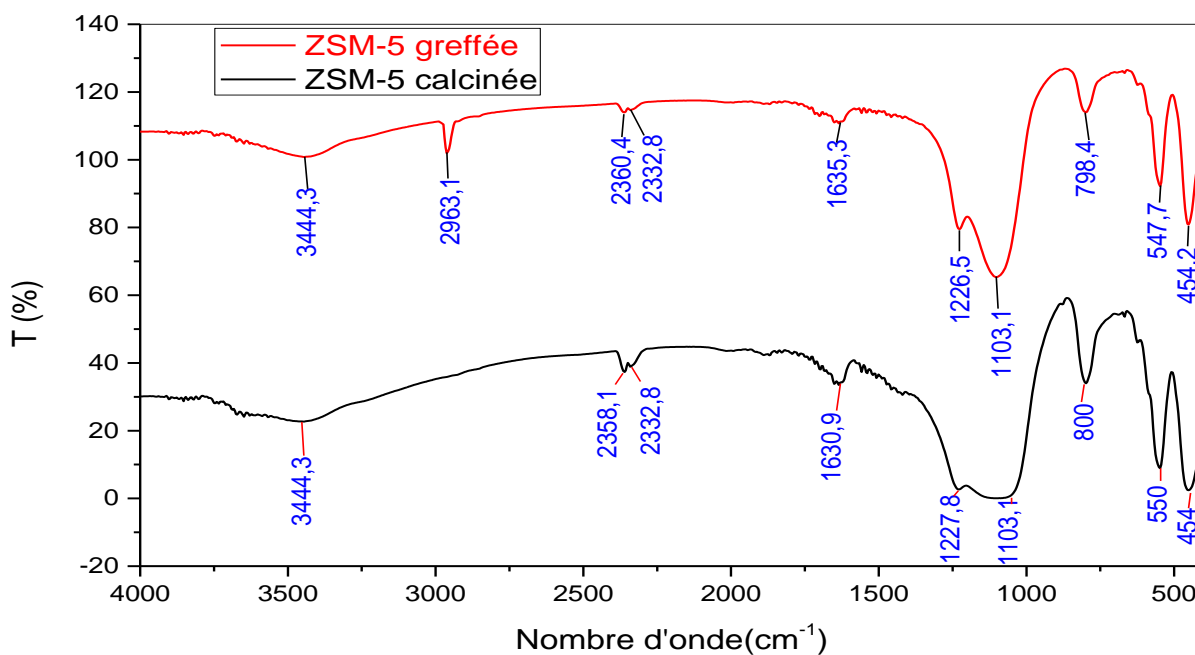


Figure II. 12: Comparaison des spectres infrarouges de la zéolithe ZSM-5 avant et après greffage

II.4.2.2. Zéolithe de type 13X

II.4.2.2.1. Zéolithe 13X calcinée

La zéolithe 13X a été caractérisée par spectrophotomètre FTIR pour confirmer la structure caractérisant ce type de zéolithe. La figure II .13 présente le spectre FTIR de la zéolithe 13X

calcinée. Les spectres FT-IR de la zéolite calcinée 13X (Fig.II .13) montre l'existence d'une large bande d'absorption autour de 3472cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H dans les groupements silanols ($\text{Si} - \text{O} - \text{H}$) et dans les molécules d'eau adsorbée sur la surface de la zéolite [29] et une bande plus intense autour de 980cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation symétrique des groupe silanol ($\text{Si} - \text{OH}$) [1]. Un pic autour de 462cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation de la liaison T-O (T = Si ou Al) des tétraèdres internes SiO_4 et AlO_4 . Un pic à 672cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation symétrique des tétraèdres internes SiO_4 et AlO_4 [29] et un pic observé à 1638cm^{-1} qui est attribué à la vibration de déformation de la liaison H-O-H de la molécule d'eau [28]. Des pics observés à 566cm^{-1} et 754cm^{-1} correspondant respectivement à la vibration des anneaux doubles à six membres (D6R) et à la vibration d'élongation symétrique des liaisons externes de la structure [30,31]. Les bandes faibles à 1388cm^{-1} et 1490cm^{-1} peut attribués à l'excès d'alumine dans les pores de la zéolithe [32].

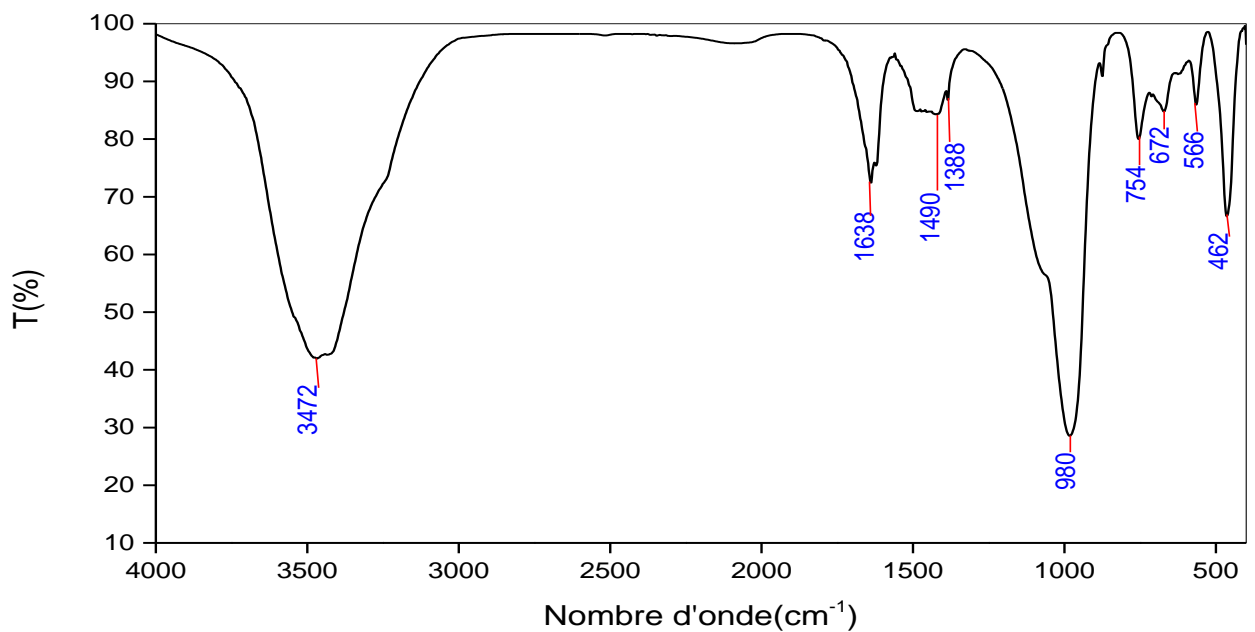


Figure II. 13: Spectre infrarouge de la zéolithe 13X calcinée

II.4.2.2.2. Zéolithe 13X greffée

Après fonctionnalisation, notre zéolithe 13X greffée a été caractérisé par spectrophotomètre FTIR. Le spectre FTIR de la zéolithe 13X greffée (fig. II .14) montre l'apparition de quatre bandes supplémentaires, dont l'une est large et très intense, la première bande autour de 1074cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de Si-O-Si, la deuxième bande d'environ 800cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de Si-O-Si [33], la troisième bande à 952cm^{-1} est caractéristique à la vibration d'élongation asymétrique du tétraèdre interne TO_4 (T = Si, Al) et la quatrième bande autour de 2962cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation de la

liaison C-H du groupe triméthylsilyle Si- (CH₃)₃ greffée sur la surface de la zéolithe 13X [34]. La disparition de la bande à 980 cm⁻¹ et l'apparition d'une nouvelle bande à 2962 cm⁻¹ (Fig.II .15) s'explique par le remplacement des groupements silanol (Si-OH) par les groupes triméthylsilyle Si (CH₃)₃ et confirme que notre zéolithe a été fonctionnalisée.

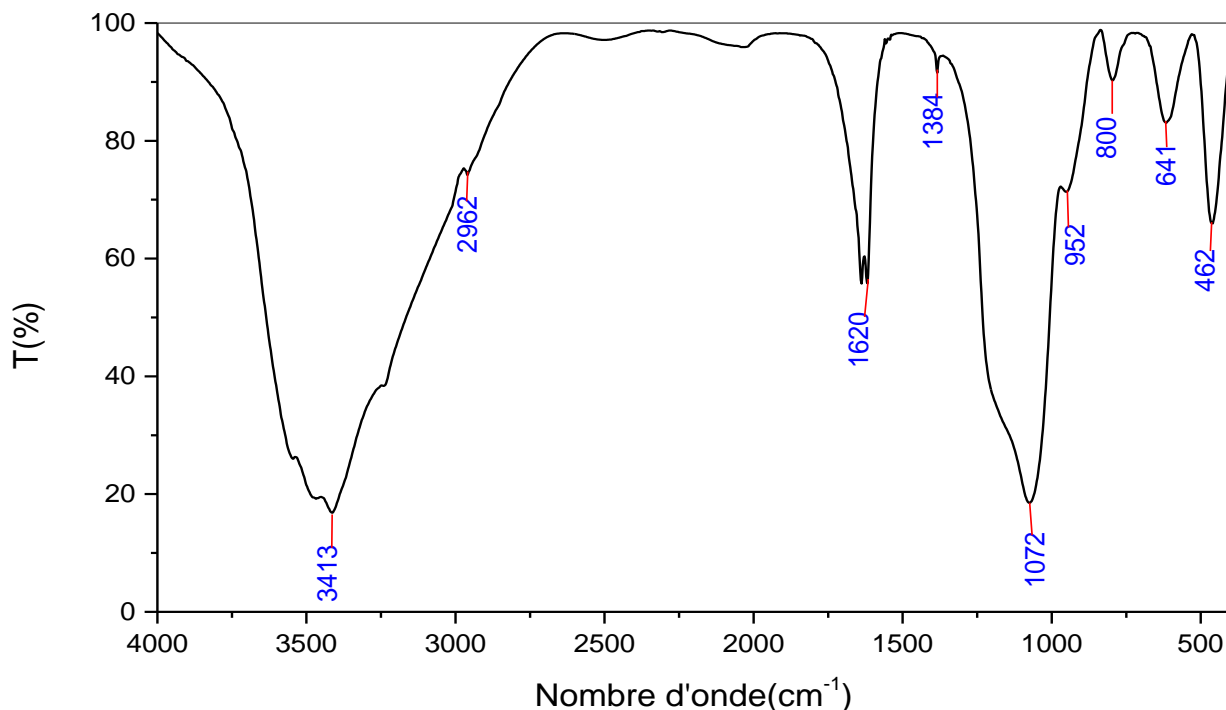


Figure II. 14: Spectre infrarouge de la zéolithe 13X greffée

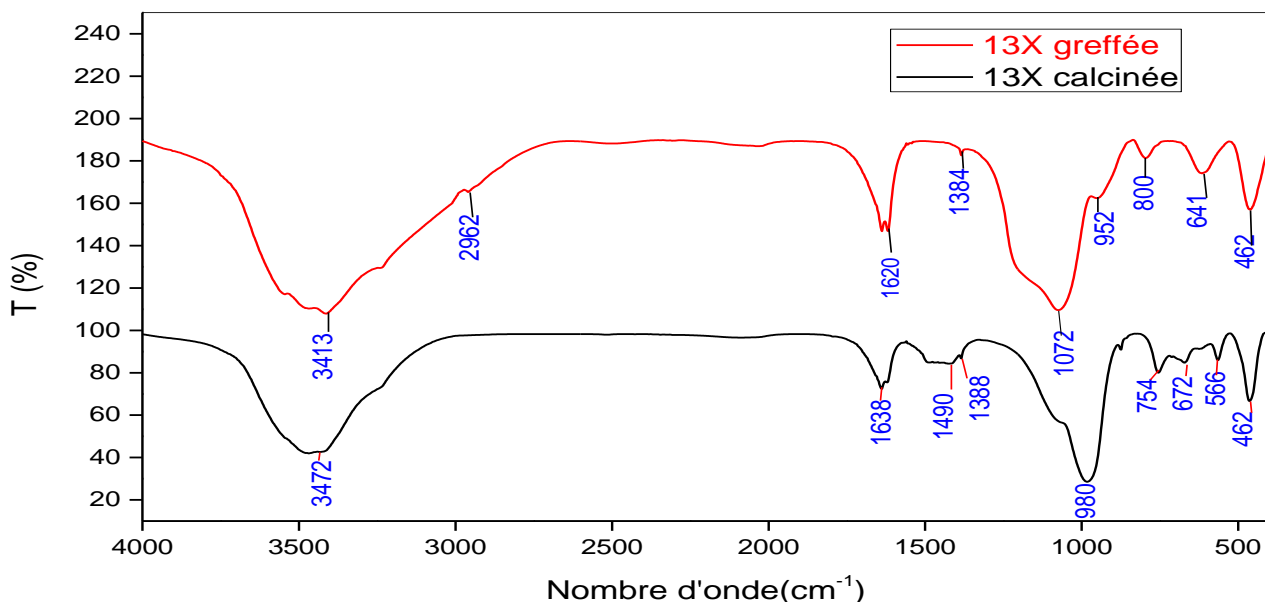


Figure II. 15: Comparaison des spectres infrarouges de la zéolithe 13X avant et après greffage

II.4.3. Caractérisation par adsorption- désorption du nitrogène à 77K (BET)

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été obtenues à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2020 V4.03 (V4.03 H). Les échantillons sous forme de poudre ont été placés dans la cellule de mesure pour dégazer toutes les molécules d'eau adsorbées. Nous avons choisi des conditions de dégazage relativement douces pour éviter la déshydroxylation des silanols présents au sein du matériau. Par la suite, la cellule de mesure est placée dans un réservoir isotherme rempli d'azote liquide. Cela permet de maintenir l'échantillon à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ tout au long de la mesure, température à laquelle l'adsorption d'azote gazeux est possible sur une surface solide. Une isotherme d'adsorption/désorption d'azote représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standard de température et de pression ($\text{cm}^3/\text{g STP}$) en fonction de la pression relative d'azote (p/p°). L'allure des isothermes d'adsorption/désorption ainsi que la forme des hystérèses permet dans un premier temps de déterminer qualitativement les propriétés texturales du composé étudié.

II.4.3.1. Zéolithe de type ZSM-5

II.4.3.1.1. Zéolithe ZSM-5 calcinée

Les propriétés texturales de la ZSM-5 calcinée ont été déterminé par l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote qui est présenté dans la figure II .16. Selon la recommandation IUPAC, la figure II .16 montre que l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de notre zéolithe est de type I qui est une caractéristique des matériaux microporeux. D'après cette figure, on observe une augmentation significative de l'adsorption en deux étapes, comme on peut le voir dans la pression relative (P/P^0) $< 0,04$ et (P/P^0) $> 0,90$. La première augmentation à une pression relative (P/P^0) $< 0,04$ est dû au remplissage des micropores existe dans la surface de notre zéolithe ZSM-5 calcinée. En revanche, l'augmentation à des pressions relatives plus élevée (P/P^0) $> 0,95$ indique la présence d'un vide intraparticulaire causé par l'agrégation du cristal primaire. L'isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de la zéolithe ZSM-5 montre également l'existence d'une boucle d'hystérésis de type H4 (selon la classification IUPAC) à $\sim 0,5 < P/P^0 < 1,0$, ce qui indique la présence de mésopores sur la surface de notre matériau. La boucle de type H4 est souvent associée à des pores étroits en forme de fente, mais dans ce cas, le caractère isotherme de type I indique une microporosité [35]

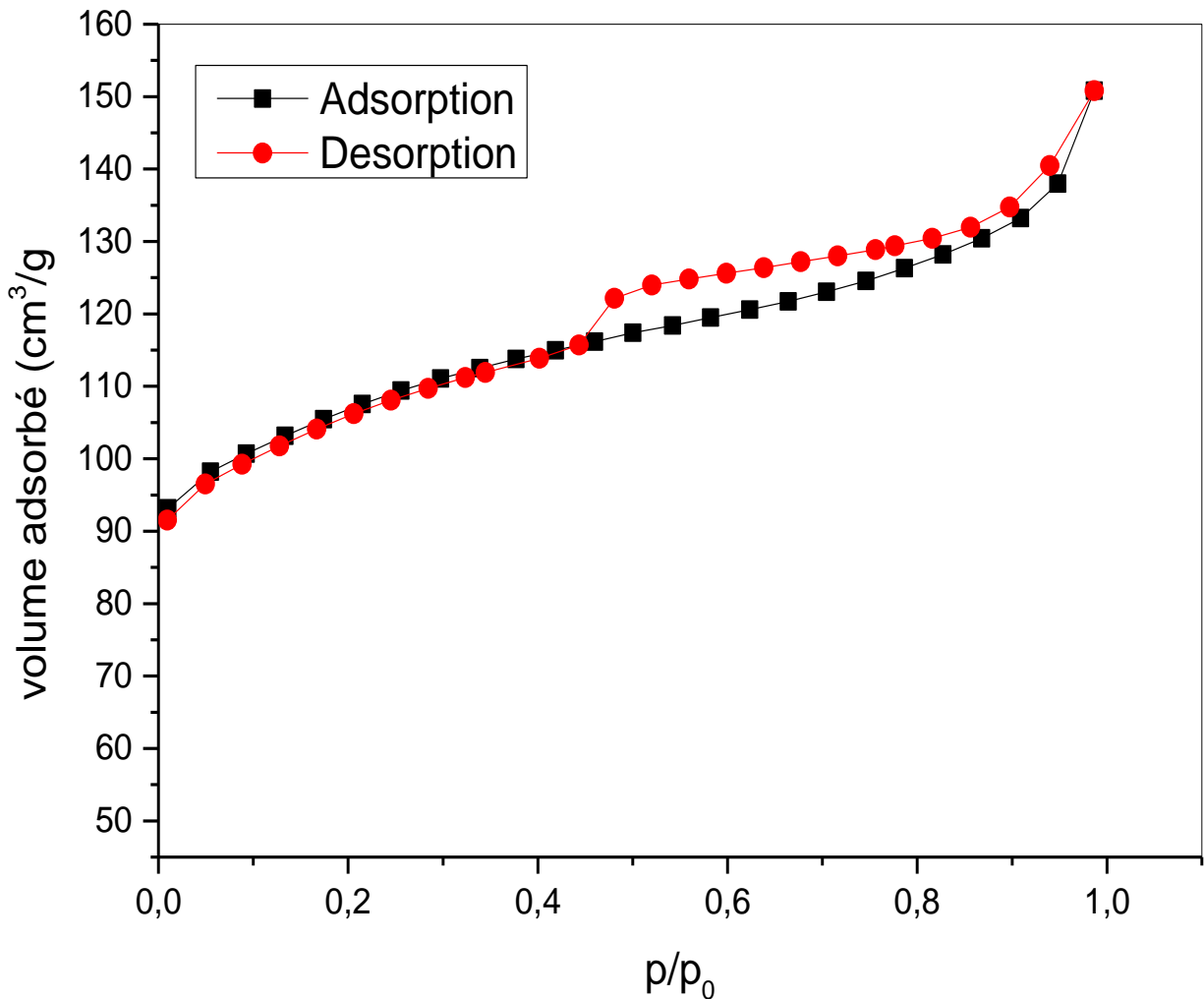


Figure II. 16: Isotherme adsorption-désorption du nitrogène la zéolithe ZSM-5 calcinée

II.4.3.1.2. Zéolithe ZSM-5 greffée

La figure II .17 présente l'isotherme d'adsorption-désorption de N₂ de la zéolithe ZSM-5 greffée. Elle montre également que l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de notre zéolithe est de type I qui est une caractéristique des matériaux microporeux. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de notre zéolithe après greffage montre l'existence d'une boucle d'hystérésis de type H4, à une pression relative $\sim 0,5 < P/P^0 < 1,0$, relativement importante par rapport à celle présenté dans la figure II .15 cela est peut-être dû au présence des mésopores ouverts interconnectés à la surface externe de ZSM-5 greffée. Ces mésopores interconnecté pourrait améliorer le transport moléculaire en raison de la réduction de la longueur de diffusion vers les micropores [36].

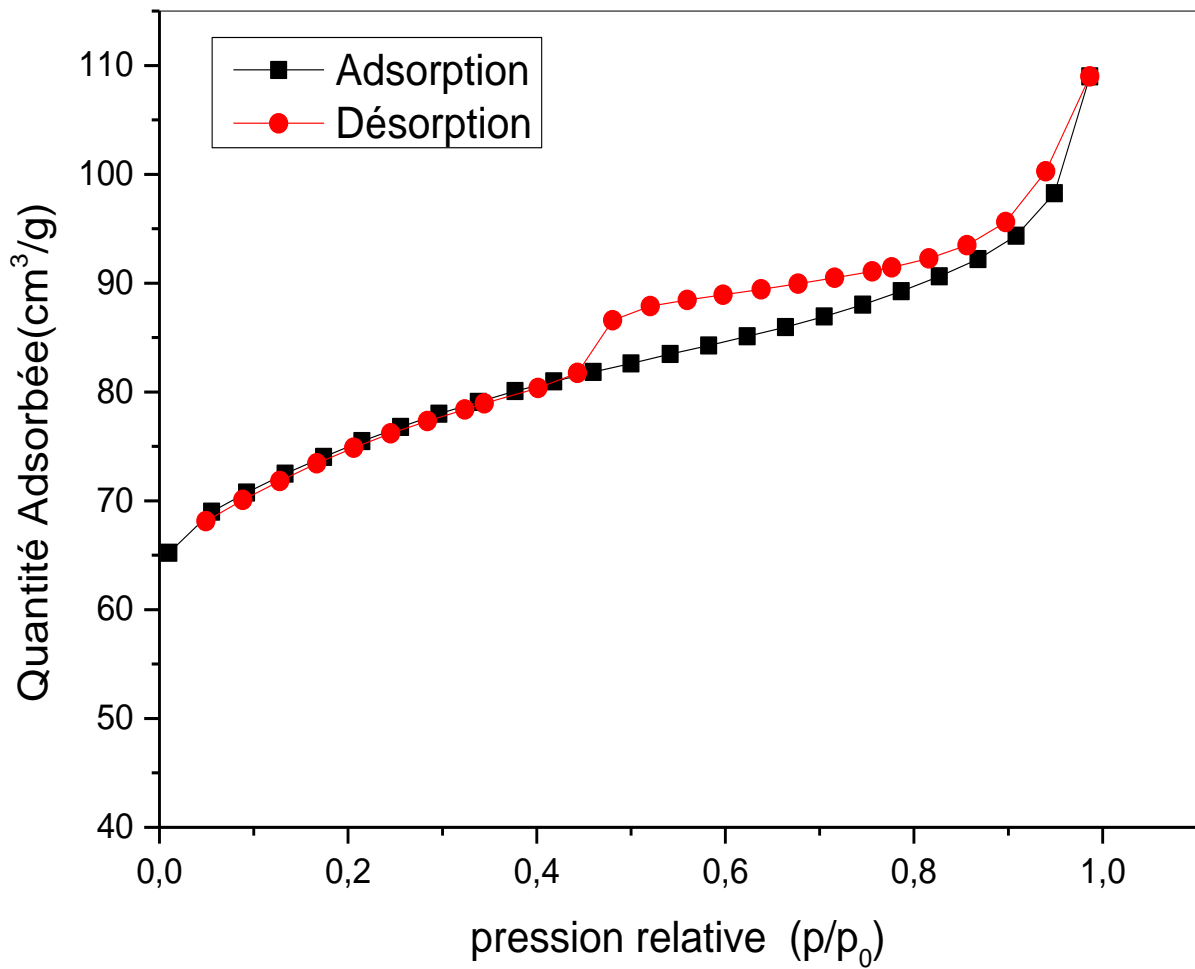


Figure II. 17: Isotherme adsorption-désorption du nitrogène la zéolithe ZSM-5 greffée

Les paramètres, y compris la surface BET, la taille des particules, le volume des micropores, la largeur moyenne des pores et le diamètre BJH, obtenus à partir de l'équation BET et de la méthode t-plot, sont résumés dans le tableau II .4.

Tableau II. 4: Paramètres structurale du ZSM-5 calciné et greffé

Matériaux	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Taille de la particule (Å)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	Largeur moyenne des pores(Å)	D _{BJH} (Å)
ZSM-5	335	178,76	0,24	23,60	51,62
ZSM-5 -G	275	254,44	0,21	25,40	48,74

Les résultats des analyses de surface de la zéolithe ZSM-5 avant et après greffage confirment qu'il y a une diminution de la surface spécifique, du volume des pores et du diamètre moyen BJH. La diminution de ces paramètres est peut-être dû au remplacement des groupes silanol (Si-OH) par des groupes triméthylsilyle Si (CH₃)₃ de plus grande taille à l'intérieur des pores. Cependant, les valeurs sont toujours caractéristiques des solides microporeux.

II.4.3.2. Zéolithe de type 13X

II.4.3.2.1. Zéolithe 13X calcinée

L'allure des isothermes d'adsorption est caractéristique de la texture du matériau. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la zéolithe 13X calcinée est illustrée dans la Figure II .18. Cette figure montre que l'isothermes d'adsorption-désorption d'azote de notre matériau est de type I qui est une caractéristique des matériaux microporeux (selon la recommandation IUPAC) [37].

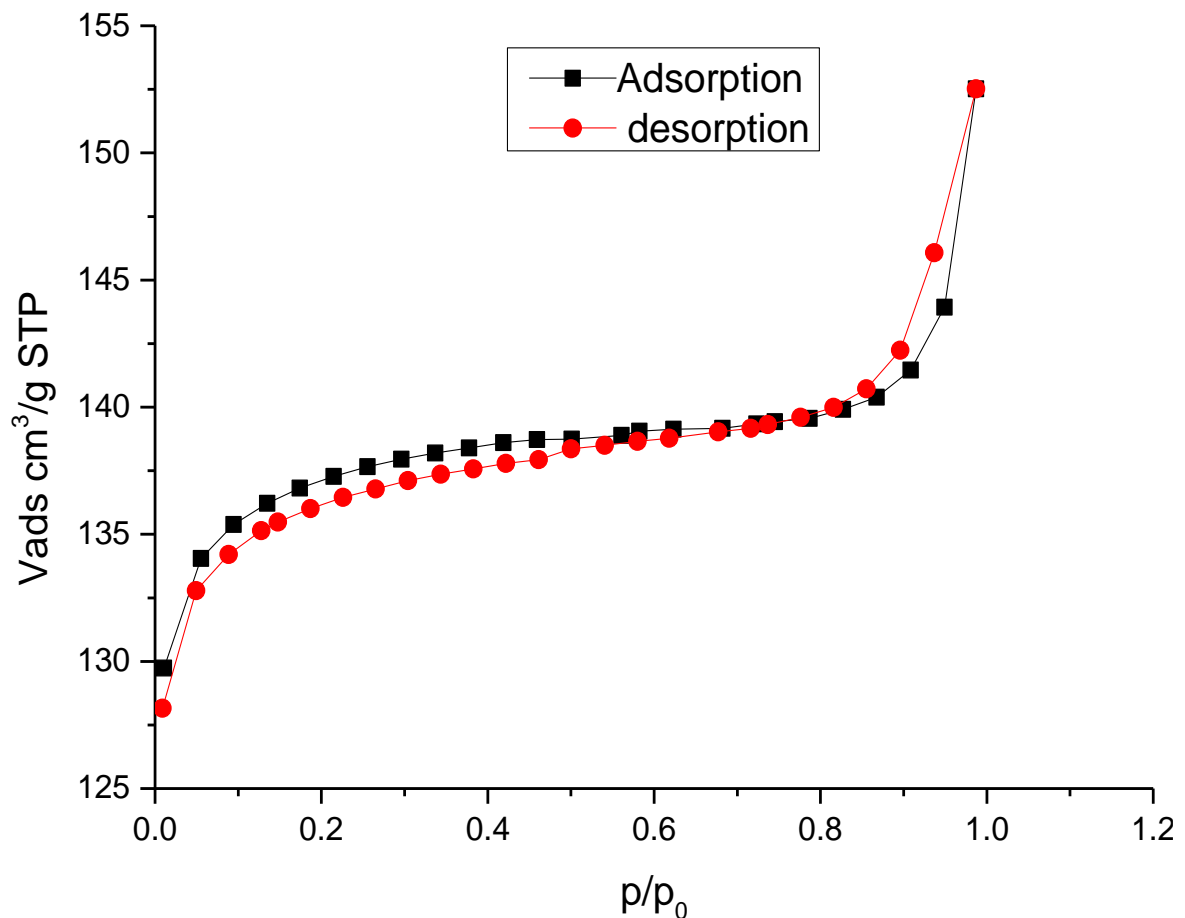


Figure II. 18: Isotherme adsorption-désorption du nitrogène la zéolithe 13X calcinée

L'allure des courbes d'adsorption-désorption de N_2 de la zéolithe 13X calcinée sont superposables. Cela signifie que l'adsorption des molécules d'azote se fait aux mêmes pressions relatives que la désorption. A faibles pressions relatives, Le volume d'azote adsorbé a augmenté rapidement au début en raison de l'adsorption principalement dans les micropores. Ensuite, la quantité adsorbée est devenue presque constante, indiquant une couverture complète de la monocouche. Un dernier plateau avec une faible inclinaison aux pressions relatives élevées, correspondant à l'adsorption sur la surface externe de notre Matériel.

II.4.3.2.2. Zéolithe 13X greffée

La figure II .19 présente les isothermes d'adsorption-désorption N₂ de la zéolithe 13X greffée. Elle indique que l'isotherme d'adsorption-désorption de N₂ est de type I. Ce type d'isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores [38].

L'apparition d'une boucle d'hystérésis à une pression relative allant de 0,5 à 1,0 qui pourrait être classée comme de type H4 dans la classification IUPAC, indique l'existence de certains mésopores, dans la surface de notre matériau, qui conduisent à l'apparition du phénomène de condensation capillaire dans les pores [39]. Les différentes voies d'adsorption et de désorption dans les isothermes hystérétiques dépendent de la chimie, de la géométrie et de la température des pores ou des effets de blocage ou de mise en réseau des pores dus à l'hétérogénéité des géométries des pores. Ces résultats confirment une distribution hétérogène de la taille des pores [39].

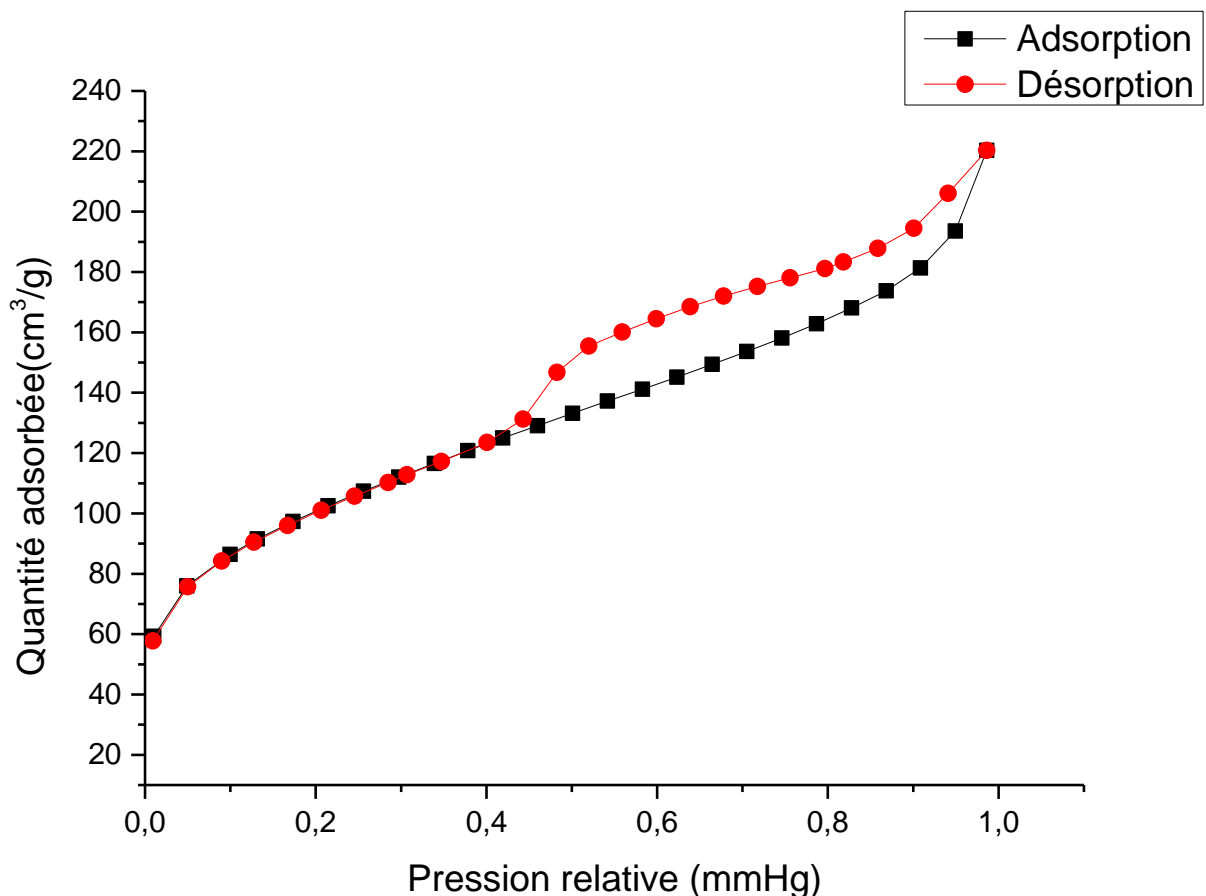


Figure II. 19: Isotherme adsorption-désorption du nitrogène la zéolithe 13X greffée

Les propriétés texturales déterminées après exploitation des données de l'analyse d'adsorption-désorption de l'azote sont indiquées dans le tableau II .5.

Tableau II. 5: Paramètres structurale du 13X calciné et greffé

Matériaux	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Taille de la particule (Å)	V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹)	Largeur moyen des pores(Å)	D _{BJH} (Å)
13X	413	145,27	0,34	22,84	71,71
13X -G	349	171,53	0,23	27,80	47,95

En général, il y a une diminution de la surface spécifique, du volume des pores et du diamètre moyen BJH après la fonctionnalisation. La diminution de ces paramètres est peut-être relative au remplacement des groupes silanol (Si-OH) par des groupes triméthylsilyle Si (CH₃)₃ de plus grande taille à l'intérieur des pores. Cependant, les valeurs sont toujours caractéristiques des solides microporeux.

II.4.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Afin de caractériser la morphologie de la surface de nos matériaux zéolithiques, nous avons fait une analyse à l'aide d'un microscope électronique à balayages (M.E.B) de type "QUANTA 650" à différents grossissements.

II.4.4.1. Zéolithe de type ZSM-5

Une analyse par MEB a été effectuée pour observer la morphologie de la surface de notre zéolithe ZSM-5 avant et après greffage et les résultats sont montrés dans la figure II .20 et la figure II .21 respectivement. L'image MEB (fig. II .20) montre que la surface de la zéolithe ZSM-5 calcinée est rugueuse avec une morphologies cristallines différentes, ellipsoïde et de très petites particules aux formes peu claires. Elle montre également une distribution de taille moins uniforme indiquant la présence des mésopores dans ce matériau. Ces résultats correspondent bien aux résultats de la littérature [40,41].

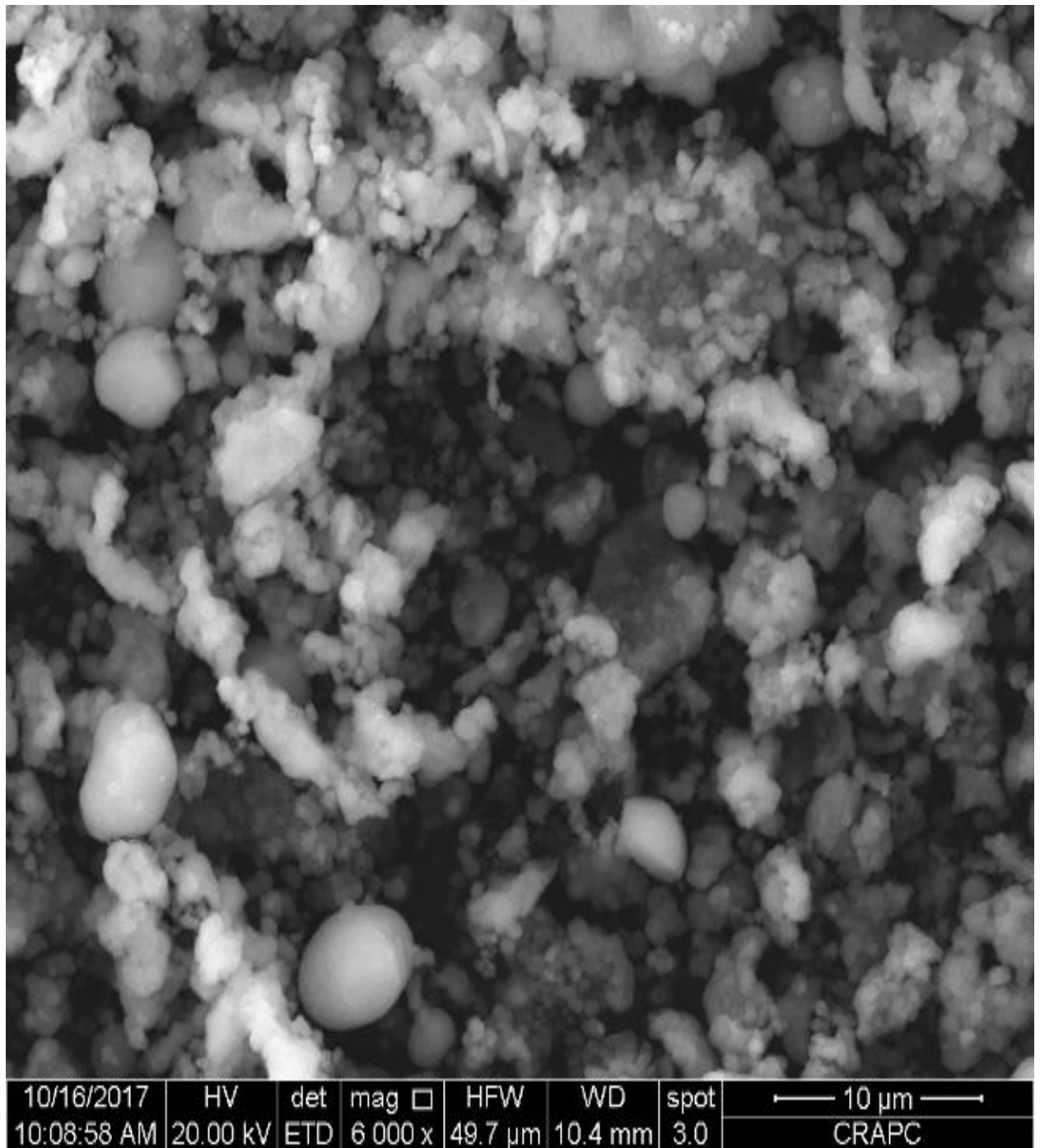


Figure II. 20: Image par MEB de la zéolithe ZSM-5 calcinée

D'après l'image MEB présenté dans la (fig. II .21), on peut distinguer des cristaux de différentes formes géométriques elliptiques, hexagonaux ou cubique et de petits cristaux individuels sans forme géométrique bien définie. On peut observer aussi des cristaux plus grands et d'autres sous forme d'agrégats ce qui explique l'hétérogénéité de la surface de la zéolithe ZSM-5 greffée. Ceci peut être dû au greffage des groupes triméthylsilyle sur certains sites actifs de la surface de zéolithe.

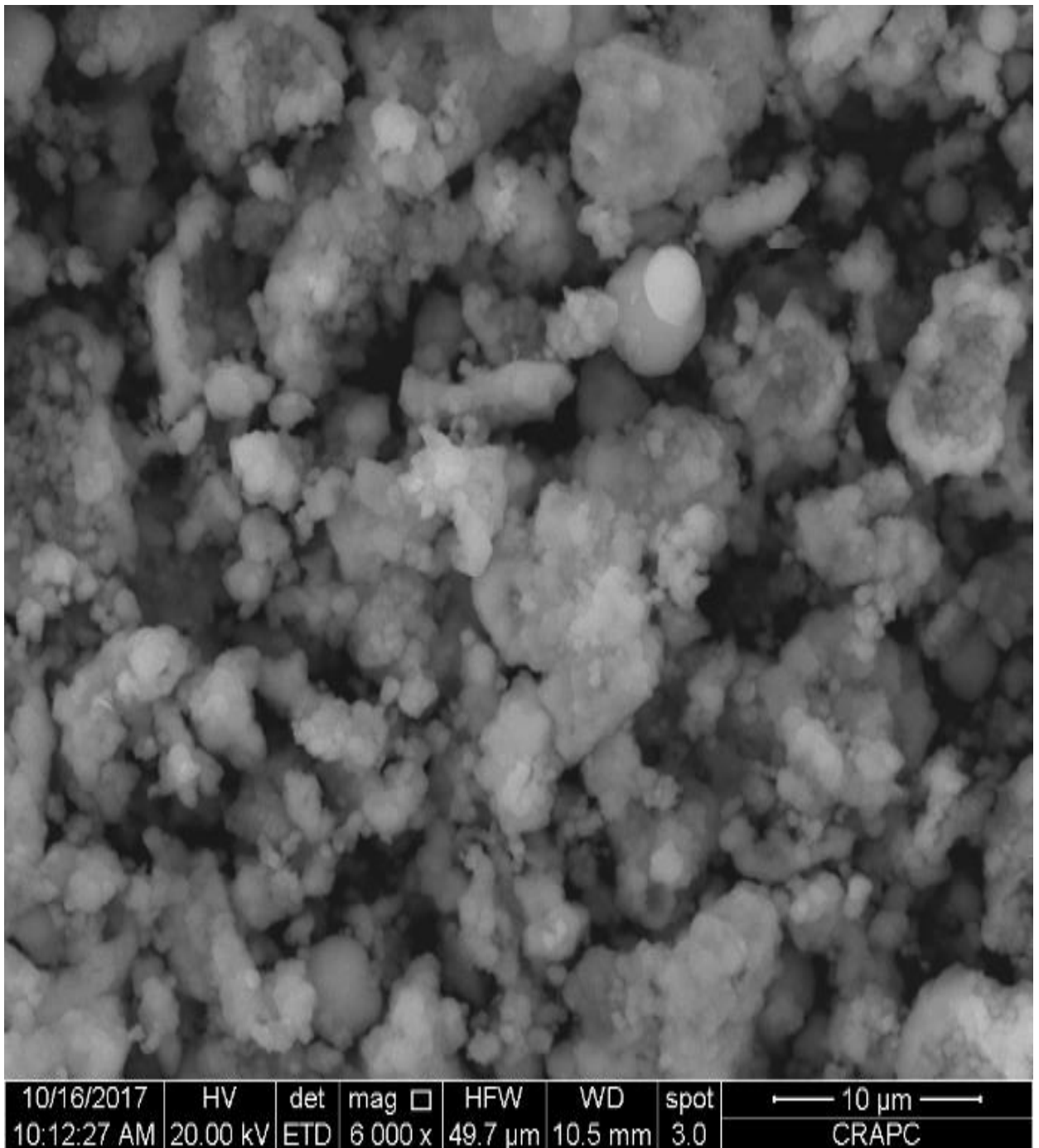


Figure II. 21: Image par MEB de la zéolithe ZSM-5 greffée

II.4.4.2. Zéolithe de type 13X

Pour étudier les modifications pouvant se produire sur la morphologie de la surface de la zéolithe 13X, une analyse par MEB a été effectuée sur la zéolithe 13X avant et après greffage. Les morphologies de surface de la zéolithe 13X avant et après fonctionnalisation sont présentées sur les la figure II .22 et la figure II .23 respectivement. Les deux figures montrent que les particules de zéolithe 13X sont réparties de manière aléatoire. L'image **MEB de la zéolithe 13X**

calcinée (fig. II .22) indique que les cristaux de cette zéolithe ont une forme octaédrique et une taille uniforme et homogène [30].

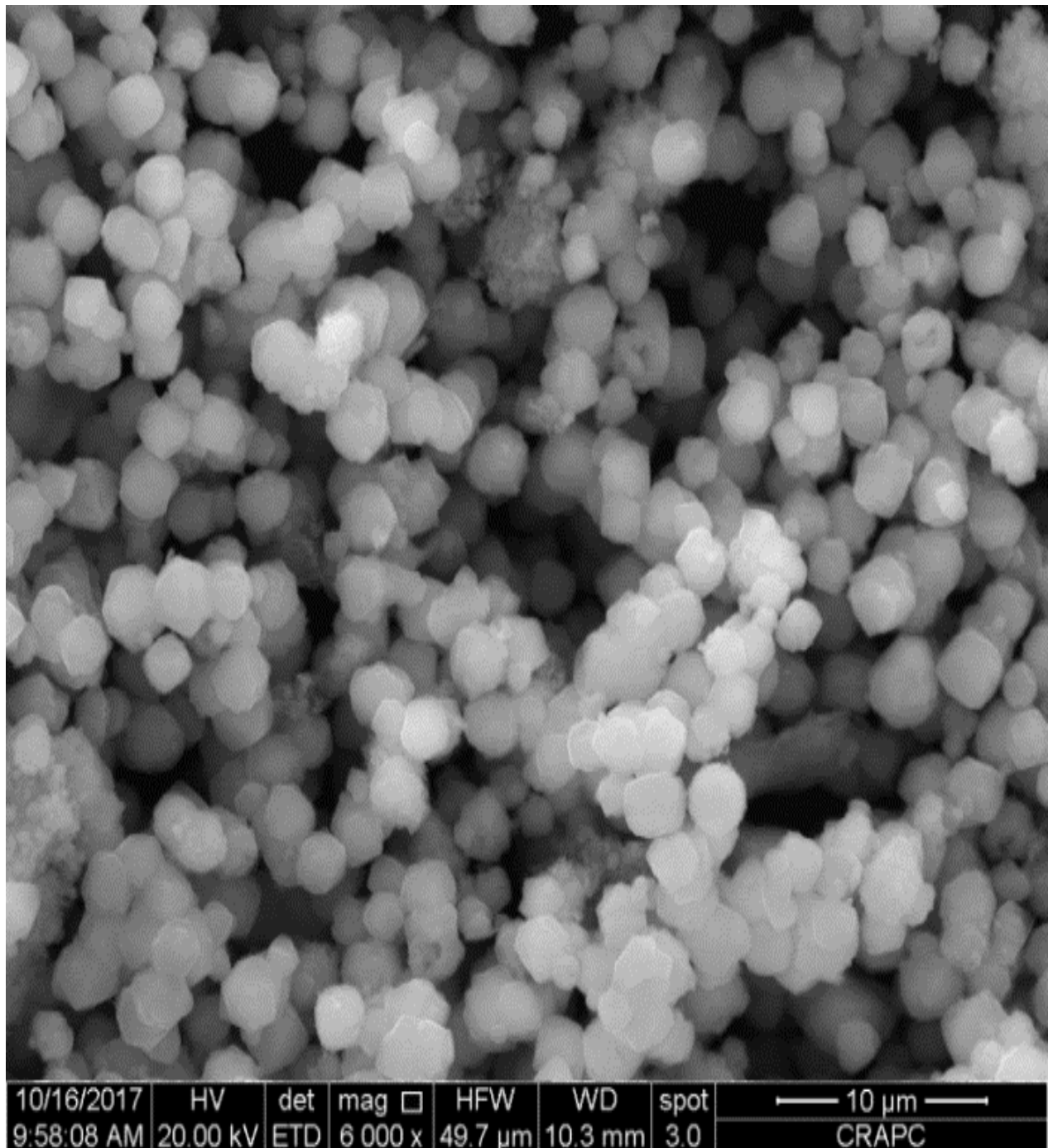


Figure II. 22: Image par MEB de la zéolithe 13X calcinée

L'image MEB de la zéolithe 13X greffée (fig. II .23) montre que les particules de zéolithe ont une forme irrégulière et des tailles différentes et non homogènes. Cela peut être en raison des groupes triméthylsilyle greffés sur la surface de zéolithe par silylation.

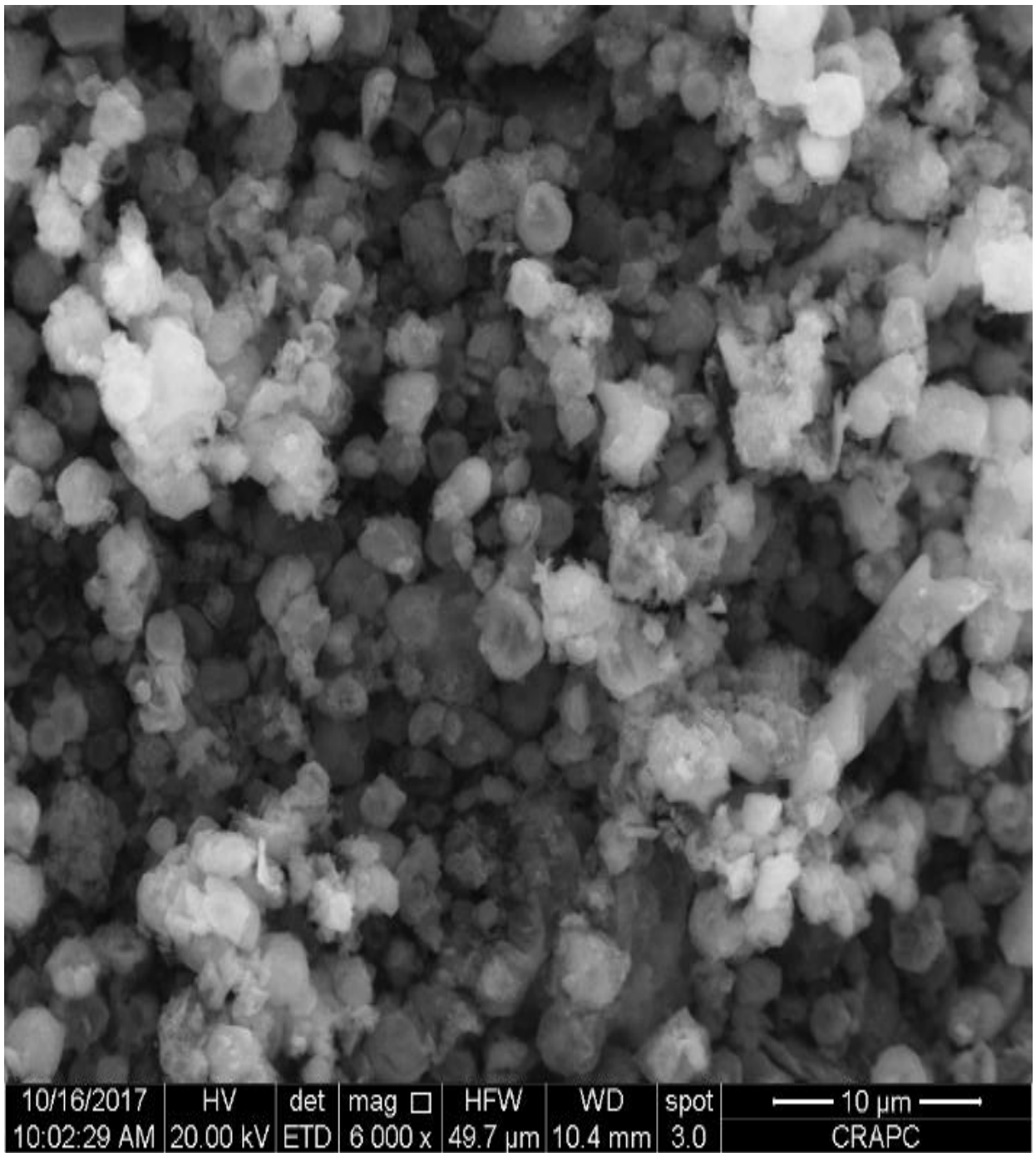


Figure II. 23: Image par MEB de la zéolithe 13X greffée

Références bibliographiques

- [1] Yamamoto, K., & Tatsumi, T. (2008). ZOL: A new type of organic–inorganic hybrid zeolites containing organic framework. *Chemistry of Materials*, 20(3), 972-980.
- [2] Shea, K. J., & Loy, D. A. (2001). Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineered hybrid organic– inorganic materials. *Chemistry of materials*, 13(10), 3306-3319.
- [3] Corriu, R. J., Moreau, J. J., Thepot, P., & Man, M. W. C. (1992). New mixed organic-inorganic polymers: hydrolysis and polycondensation of bis (trimethoxysilyl) organometallic precursors. *Chemistry of materials*, 4(6), 1217-1224.
- [4] Corriu, R. J. (2000). Ceramics and nanostructures from molecular precursors. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(8), 1376-1398.
- [5] Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T., & Terasaki, O. (1999). Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 121(41), 9611-9614.
- [6] Lu, Y., Fan, H., Doke, N., Loy, D. A., Assink, R. A., LaVan, D. A., & Brinker, C. J. (2000). Evaporation-induced self-assembly of hybrid bridged silsesquioxane film and particulate mesophases with integral organic functionality. *Journal of the American Chemical Society*, 122(22), 5258-5261.
- [7] Yang, Q., Kapoor, M. P., & Inagaki, S. (2002). Sulfuric acid-functionalized mesoporous benzene– silica with a molecular-scale periodicity in the walls. *Journal of the American Chemical Society*, 124(33), 9694-9695.
- [8] Kuroki, M., Asefa, T., Whitnal, W., Kruk, M., Yoshina-Ishii, C., Jaroniec, M., & Ozin, G. A. (2002). Synthesis and properties of 1, 3, 5-benzene periodic mesoporous organosilica (PMO): Novel aromatic PMO with three point attachments and unique thermal transformations. *Journal of the American Chemical Society*, 124(46), 13886-13895.
- [9] Yamamoto, K., Takahashi, Y., & Tatsumi, T. (2001). 21-P-16-Synthesis of zeolites with organic lattice. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135, 299.
- [10] Yamamoto, K., Sakata, Y., Nohara, Y., Takahashi, Y., & Tatsumi, T. (2003). Organic-inorganic hybrid zeolites containing organic frameworks. *Science*, 300(5618), 470-472.
- [11] Jones, C. W., Tsuji, K., & Davis, M. E. (1998). Organic-functionalized molecular sieves as shape-selective catalysts. *Nature*, 393(6680), 52-54.
- [12] Tsuji, K., Jones, C. W., & Davis, M. E. (1999). Organic-functionalized molecular sieves (OFMSs): I. Synthesis and characterization of OFMSs with polar functional groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29(3), 339-349.
- [13] Blanker, A., Kelley, E. B., Cook, M. R., & Taber, M. R. (2014). Sorption and Diffusion Parameters of Organosilane-Functionalized Zeolites (Doctoral dissertation, Worcester Polytechnic Institute).
- [14] Zhao, X. S., & Lu, G. Q. (1998). Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(9), 1556-1561.

- [15] Smail, H. A., Rehan, M., Shareef, K. M., Ramli, Z., Nizami, A. S., & Gardy, J. (2019). Synthesis of uniform mesoporous zeolite ZSM-5 catalyst for Friedel-Crafts acylation. *ChemEngineering*, 3(2), 35.
- [16] Datka, J., & Kukulska-Zajac, E. (2004). IR Studies of the Activation of CC Bond in Alkenes by Cu⁺ Ions in Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(46), 17760-17766.
- [17] Guth, J. L., Caullet, P., & Wey, R. (1976). Variation du paramètre cristallin d'une zéolite Y au cours de sa cristallisation à partir d'un gel. Mise en évidence d'une hétérogénéité de composition. *Bulletin de Minéralogie*, 99(1), 21-25.
- [18] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, and R. von Ballmoos, "Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites" Elsevier, New York, 1996, p. 523.
- [19] Taib, N. I., Endud, S., & Katun, M. N. (2011). Functionalization of mesoporous Si-MCM-41 by grafting with trimethylchlorosilane. *International Journal of Chemistry*, 3(3), 2.
- [20] Zhang, S., Liu, X., Zhang, Y., Lv, T., Zheng, J., Gao, W., ... & Meng, C. (2016). Study on the synthesis of MFI and FER in the presence of n-butylamine and the property of n-butylamine in a confined region of zeolites. *RSC advances*, 6(115), 114808-114817.
- [21] Iryani, A., Nur, H., Santoso, M., & Hartanto, D. (2020). Adsorption study of rhodamine b and methylene blue dyes with ZSM-5 directly synthesized from Bangka kaolin without organic template. *Indonesian journal of chemistry*, 20(1), 130-140.
- [22] Mohamed, R. M., Fouad, O. A., Ismail, A. A., & Ibrahim, I. A. (2005). Influence of crystallization times on the synthesis of nanosized ZSM-5. *Materials Letters*, 59(27), 3441-3444.
- [23] Armaroli, T., Simon, L. J., Digne, M., Montanari, T., Bevilacqua, M., Valtchev, V., ... & Busca, G. (2006). Effects of crystal size and Si/Al ratio on the surface properties of H-ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 306, 78-84.
- [24] Ismail, A. A., Mohamed, R. M., Fouad, O. A., & Ibrahim, I. A. (2006). Synthesis of nanosized ZSM-5 using different alumina sources. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 41(2), 145-149.
- [25] Shao, D. D., Fan, Q. H., Li, J. X., Niu, Z. W., Wu, W. S., Chen, Y. X., & Wang, X. K. (2009). Removal of Eu (III) from aqueous solution using ZSM-5 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 123(1-3), 1-9.

- [26] Wang, Y., Lv, T., Wang, H., Zhao, Y., Meng, C., & Liu, H. (2015). ZSM-5 and ferrierite synthesized by magadiite conversion method in 1, 6-hexamethylenediamine system. *Microporous and Mesoporous Materials*, 208, 66-71.
- [27] Jansen, J. C., Van der Gaag, F. J., & Van Bekkum, H. (1984). Identification of ZSM-type and other 5-ring containing zeolites by ir spectroscopy. *Zeolites*, 4(4), 369-372.
- [28] Ma, Y., Yan, C., Alshameri, A., Qiu, X., & Zhou, C. (2014). Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin. *Advanced Powder Technology*, 25(2), 495-499.
- [29] Sasikala, S., Gopi, K. H., & Bhat, S. D. (2016). Sulfosuccinic acid-sulfonated polyether ether ketone/organo functionalized microporous zeolite-13X membrane electrolyte for direct methanol fuel cells. *Microporous and Mesoporous Materials*, 236, 38-47.
- [30] Chen, D., Hu, X., Shi, L., Cui, Q., Wang, H., & Yao, H. (2012). Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. *Applied Clay Science*, 59, 148-151.
- [31] Zhan, B. Z., White, M. A., Lumsden, M., Mueller-Neuhaus, J., Robertson, K. N., Cameron, T. S., & Gharghoury, M. (2002). Control of particle size and surface properties of crystals of NaX zeolite. *Chemistry of Materials*, 14(9), 3636-3642.
- [32] Byrappa, K., & Kumar, B. S. (2007). Characterization of zeolites by infrared spectroscopy. *Asian journal of chemistry*, 19(6), 4933.
- [33] Meléndez-Ortiz, H. I., Perera-Mercado, Y., Mercado-Silva, J. A., Olivares-Maldonado, Y., Castruita, G., & García-Cerda, L. A. (2014). Functionalization with amine-containing organosilane of mesoporous silica MCM-41 and MCM-48 obtained at room temperature. *Ceramics International*, 40(7), 9701-9707.
- [34] Maria Chong, A. S., & Zhao, X. S. (2003). Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(46), 12650-12657.
- [35] Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- [36] Iryani, A., Nur, H., Santoso, M., & Hartanto, D. (2020). Adsorption study of rhodamine b and methylene blue dyes with ZSM-5 directly synthesized from Bangka kaolin without organic template. *Indonesian journal of chemistry*, 20(1), 130-140.

- [37] Rongchapo, W., Deekamwong, K., Loiha, S., Prayoonpokarach, S., & Wittayakun, J. (2015). Paraquat adsorption on NaX and Al-MCM-41. *Water Science and Technology*, 71(9), 1347-1353. (22)
- [38] Cheng, W. P., Gao, W., Cui, X., Ma, J. H., & Li, R. F. (2016). Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 192-198. (23)
- [39] Barsotti, E., Tan, S. P., Saraji, S., Piri, M., & Chen, J. H. (2016). A review on capillary condensation in nanoporous media: Implications for hydrocarbon recovery from tight reservoirs. *Fuel*, 184, 344-361.(24)
- [40] Shukla, D. B., Pandya, V. P., & Fetting, F. (1993). Study of ZSM-5 zeolite crystallization: influence of reagents on the crystallization of (NH₄-TPA)-ZSM-5 zeolites. *Materials chemistry and physics*, 33(1-2), 50-57. (26)
- [41] Shirazi, L., Jamshidi, E., & Ghasemi, M. R. (2008). The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 43(12), 1300-1306. (27)

CHAPITRE III

Etude de l'adsorption du phénol par les zéolithes ZSM-5 et 13X avant et après Fonctionnalisation

III.1. Introduction

D'après la littérature, plusieurs recherches ont été effectuées sur l'étude de l'adsorption de phénol et des composés phénoliques sur les zéolithes et les zéolithes modifiées. Koubaissy et al. [1] ont étudié l'adsorption de quatre nitrophénols (NP) en solution aqueuse par trois types de zéolithes : BEA ($\text{Si/Al} = \infty$), MFI ($\text{Si/Al} = 500$), et FAU ($\text{Si/Al} = 100$). Ils ont constaté que la zéolite BEA a la capacité d'adsorption la plus élevée car elle est plus hydrophobe mais la capacité d'adsorption de FAU est supérieure à celle de MFI, qui est plus hydrophobe, mais dont la taille des pores est plus petite. Ils ont trouvé que le modèle de Fowler Guggenheim décrit mieux les données expérimentales d'équilibre et que la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. Le calcul des paramètres thermodynamiques a indiqué que l'adsorption du phénol sur les trois types de zéolithe était spontanée et exothermique. B.B, Mohammed et al. [2] ont étudié l'adsorption du phénol sur une zéolithe de type faujasite Y. Ils ont trouvé que la capacité maximale d'adsorption du phénol par la faujasite de type Y est de 78.35mg/g. Ils ont montré que la cinétique d'adsorption du phénol sur la zéolithe NaY à toutes les températures obéit à des modèles de pseudo-second ordre et intraparticulaire plutôt qu'au modèle cinétique de pseudo-premier ordre. Ils ont montré également que l'isotherme de Langmuir s'est avéré le modèle le plus approprié pour prédire l'adsorption du phénol sur la zéolithe NaY et que la capacité d'adsorption du phénol par la zéolithe de type faujasite Y diminue avec l'augmentation de la température. Roostai et al. [3] dans leur étude ; ils ont trouvé que la zéolithe FAU ($\text{Si/Al} = 20$) avait une capacité d'adsorption plus élevée que la zéolithe ZSM-5 de rapport $\text{Si/Al} = 1000$ et que la capacité d'adsorption des zéolithes diminuait avec l'augmentation de la température. Ils ont constaté que les modèles théoriques de Langmuir - Freundlich étaient les meilleurs modèles pour décrire les données expérimentales d'équilibre d'adsorption pour le phénol. Khalid et al. [4] qui ont étudié l'effet du rapport Si/Al et de la structure des zéolithes sur la capacité d'adsorption du phénol. Ils ont observé que pour une même structure Faujasite, la capacité d'adsorption augmente avec le rapport Si/Al , ce qui leur permet de conclure que le principal paramètre qui détermine l'adsorption compétitive du phénol en présence d'eau est le caractère hydrophobe des zéolithes. Ils ont constaté également que pour le même rapport Si/Al , la FAU (faujasite) est plus efficace que MOR (Mordénite), la BEA (Beta) et le MFI (ZSM-5), ce qui leur permet de conclure que la taille des pores de la zéolithe semble être un paramètre important dans le processus d'adsorption. Les études effectuées par Martucci et al. [5] sur l'élimination de trois médicaments présents dans l'eau à l'aide de trois types de zéolithes (zéolithe Y, mordénite (MOR) et ZSM-5) ont montré que l'efficacité de la zéolithe Y est plus importante

par rapport à celle de la Mordénite (MOR) et à la ZSM-5. Ils ont conclu que les propriétés d'adsorption des matériaux zéolithiques sont difficiles à déterminer, elles ne dépendent pas uniquement de la taille des micropores et que les caractéristiques structurales des matériaux zéolithiques affectent fortement leur sélectivité. Les travaux réalisés par Chaouati et al. [6] sur l'adsorption du phénol par la zéolithe Y modifiée par silylation ont indiqué que l'augmentation des propriétés hydrophobes des zéolithes, par greffage des groupes organiques sur leurs surfaces, augmente la capacité d'adsorption du phénol en milieu aqueux d'environ 30 %, indiquant que les propriétés hydrophobes sont bénéfiques pour l'adsorption du phénol, mais pas pour l'eau. Ils ont montré que le greffage des groupes organiques sur la surface des zéolithes par silylation n'affecte pas leur structure cristalline et que les données expérimentales de l'adsorption du phénol par la zéolithe Y modifiée sont bien modélisées par les modèles de Langmuir, Freundlich et D-R avec un coefficient de corrélation d'environ 0,99 pour chaque modèle. Saravanakumar **et al.** [7] ont étudié l'élimination du phénol des solutions aqueuses par la zéolithe de sodium. Ils ont constaté que la capacité d'adsorption du phénol était considérablement affectée par le pH initial, le temps de contact et la concentration initiale de l'adsorbant. Leurs résultats ont également indiqué que l'absorption du phénol avait lieu à un intervalle de pH de 3 à 6. Ensuite, l'adsorption de phénol diminuait avec l'augmentation du pH. Ils ont montré que le modèle de Langmuir décrit mieux les données expérimentales d'équilibre de l'adsorption de phénol par la zéolithe de sodium, confirmant que la capacité d'adsorption monocouche du phénol sur la zéolithe de sodium est de 13,051 mg/L. Les études de Shanshool et al. [8] sur l'élimination du phénol par la zéolithe X de type 13X modifiée par traitement avec une solution saturée d'urée ou de thiourée et ajout de silicate de sodium comme liant pour donner un mélange homogène, ont indiqué que le pourcentage d'élimination du phénol par la zéolithe 13X, 13X-U et 13X-TU est dans l'ordre suivant : 13X-U > 13X-TU > 13X et il diminue avec l'augmentation de la température. Cheng et al. [9] qui ont étudié l'adsorption du phénol par la zéolithe 13X, le charbon actif et le composite 13X/CA ont démontré que le composite 13X/CA est un bon adsorbant pour l'élimination du phénol que le 13X et l'AC. Les données expérimentales de la cinétique d'adsorption sont mieux décrites par les modèles cinétiques de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire. Les modèles de Redlich-Peterson et Freundlich correspondent mieux aux données expérimentales de l'équilibre d'adsorption du phénol. Les résultats de l'étude thermodynamique indiquent que le processus d'adsorption est endothermique et spontané. Damjanović et al. [10] qui ont étudié l'élimination du phénol des solutions aqueuses par deux types de zéolithes : zéolithe BEA (Beta) et zéolithe MFI (ZSM-5). Ils ont confirmé que les zéolithes les plus hydrophobes (ceux qui ont un rapport Si/Al plus élevé) sont plus efficaces pour l'élimination du phénol et que l'adsorption du phénol

à partir d'une solution aqueuse sur les zéolithes dépend à la fois du rapport Si/Al des zéolithes et de la forme et de la taille de leurs pores.

Ce chapitre a pour but d'étudier l'isotherme et la cinétique d'adsorption d'un polluant organique sur nos matériaux zéolithiques avant et après greffage. Chaque étude est suivie par une modélisation mathématique de l'isotherme et de la cinétique d'adsorption, en utilisant les principaux modèles proposés par la littérature.

III.2. Matériels et réactifs

III.2.1. Réactifs

Les produits chimiques utilisés pour l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du phénol par nos matériaux commerciaux et synthétisés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III. 1: Réactifs utilisés pour l'étude d'adsorption du phénol sur nos zéolithes

Produits chimiques	Formule chimique	Source
ZSM-5 calcinée	$(Na)_n[(Al)_nSi_{96-n}O_{192}]$ <i>avec $n < 27$</i>	Sigma-Aldrich
ZSM-5 greffée		Synthétisé au laboratoire
13X calcinée	$ (Na)_n [(Al)_nSi_{96-n}O_{384}]$ <i>avec $78 < n < 96$</i>	Sigma-Aldrich
13X greffée		Synthétisé au laboratoire
phénol	C_6H_6	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	Titolchimica
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Titolchimica

III.2.2. Matériels

Notre étude nécessite l'utilisation de quelques instruments du laboratoire tels que les plaques chauffantes à agitation magnétique, le pH mètre, la centrifugeuse et le spectrophotomètre UV/Visible.

Tableau III. 2: Matériels utilisés pour l'étude d'adsorption du phénol sur nos zéolithes

Instruments	Marque
Plaques chauffantes	IKA RCT basic
pH mètre	EUTECH / pH 2700
Centrifugeuse	6000 rpm, Hettich (EBA-20)
Spectrophotomètre UV/Visible	Jasco V-770 UV-Vis-NIR
Balance analytique	Sartorius Lab. BL 210, ± 0.0001 , Germany
Etuve	Ag-System /G2100

III.3. Propriétés physico-chimiques du phénol

Les propriétés physico-chimiques du phénol sont rassemblées dans le tableau III .3 :

Tableau III. 3: Propriétés physico-chimiques du phénol

Paramètres	Valeur
Formule chimique	C_6H_5OH
Masse molaire (g/mol)	94,11
Densité (g/cm ³)	1,07
Pureté	99,9 %
pK _a	9,9

III.4. Préparation de la solution mère du phénol

La solution mère du phénol, de concentration massique de 1g/l, a été préparée par dissolution d'une masse de 1g du phénol pur dans un litre d'eau distillée.

III.5. Détermination de la longueur d'onde optimale d'adsorption du phénol

Pour déterminer la longueur d'onde qui correspond l'adsorption maximale du phénol, on prépare une solution du phénol de 40mg/l à partir de la solution mère du phénol puis on prend 4 ml de cette solution pour l'analyser à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible du type Jasco V-770 dans un intervalle de longueur d'onde allant du 200nm jusqu'au 900nm. Le spectre

obtenu montre qu'il y a deux pics d'absorbance l'une à 210,5nm qui correspond au transfert de charge intramoléculaire et l'autre à 270nm qui correspond l'absorption maximale du phénol.

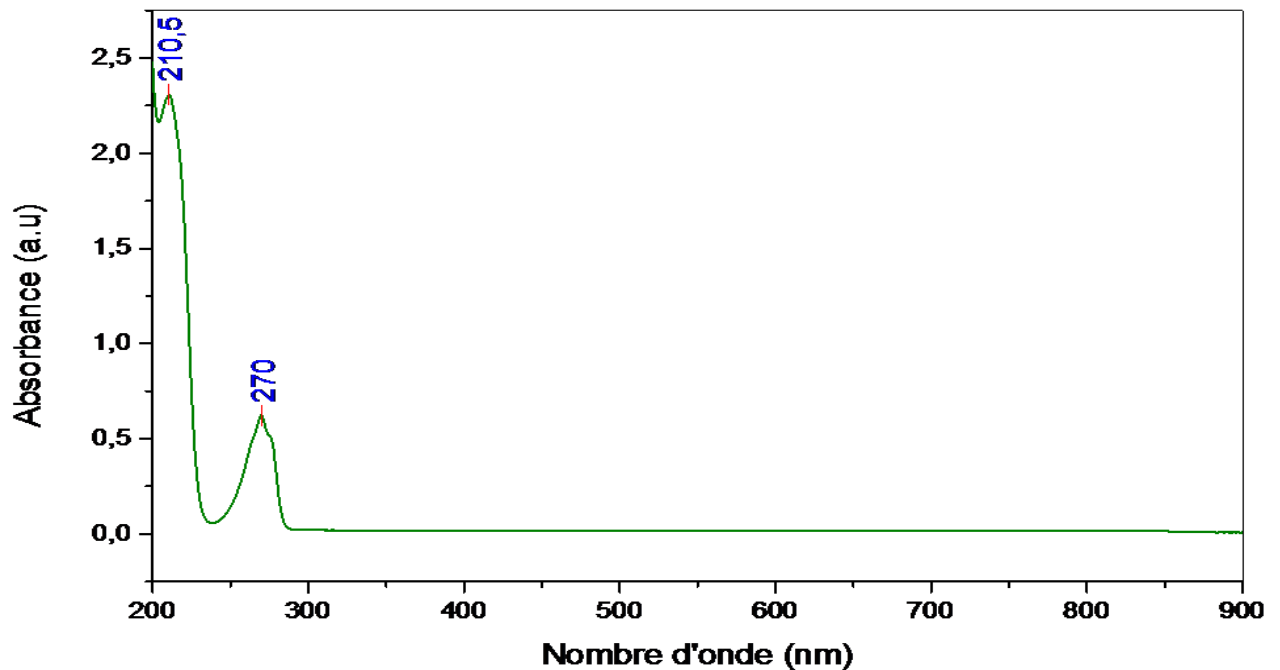


Figure III. 1: Spectre d'absorption du phénol

III.6. Préparation des solutions filles pour la courbe d'étalonnage

Les solution filles de différentes concentrations sont préparées par dilution de la solution mère selon l'équation de dilution suivante :

$$C_m V_m = C_f V_f \dots\dots\dots(III.1)$$

Avec C_m et V_m sont la concentration (mg/l) de la solution mère et le volume à prélever de la solution mère, C_f et V_f concentration (mg/l) et volume (en ml) de la solution fille. Les solutions préparées sont dosées par la spectrophotométrie UV/Visible pour déterminer l'absorbance, à la longueur d'onde d'absorption maximale, relative à chaque concentration. La courbe d'étalonnage est obtenue en traçant l'absorbance en fonction de la concentration. Cette courbe d'étalonnage est utilisée dans notre étude pour déterminer la concentration inconnue de notre polluant.

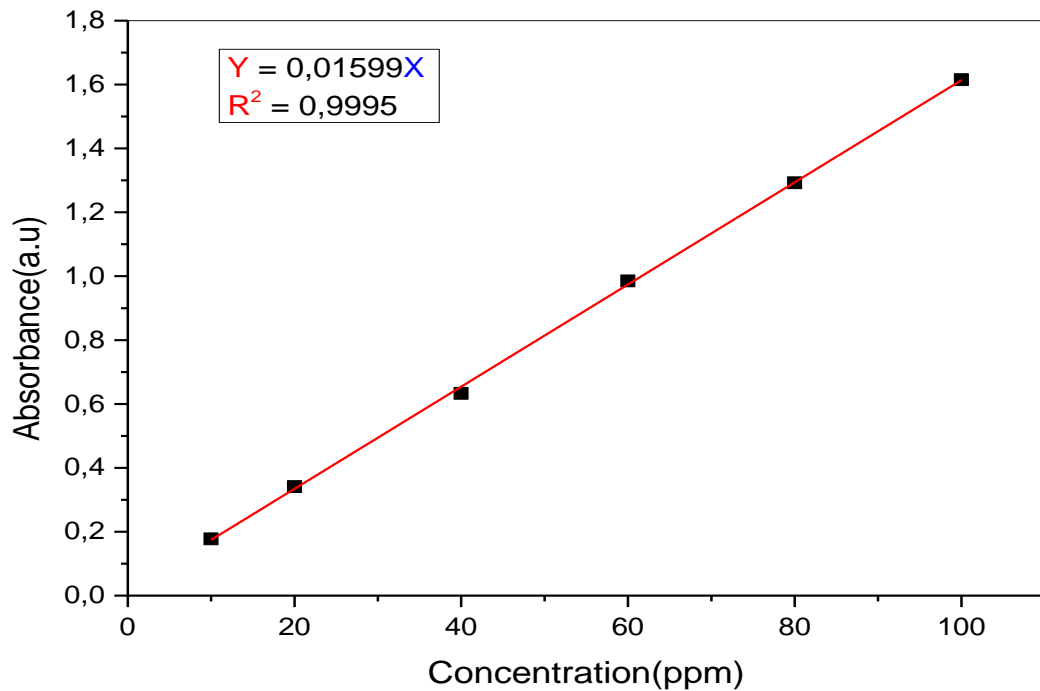


Figure III. 2: Courbe d'étalonnage du phénol

III.7. Procédure d'adsorption du phénol

Le phénol commercial utilisé n'a subi aucun traitement au préalable. La solution mère du phénol (1g/l ; pH = 6,6) est préparée en dissolvant 1g du phénol solide dans 1 litre d'eau distillé. Toutes les expériences d'adsorption ont été effectuées en system batch dans des erlenmeyer (PYREX) de 100 ml sous agitation magnétique en utilisant un volume de 20 mL de la solution phénolique, la détermination de la concentration résiduelle de chaque prélèvement après centrifugation se fait par spectrophotomètre UV visible (JASCO V-770) à une longueur d'onde $\lambda_{max} = 270$ nm. La capacité d'adsorption q_e (mg/g) dans toutes les expériences se détermine par la formule suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \dots\dots\dots(III.2)$$

III.8. Etude des paramètres physicochimiques influençant sur le phénomène d'adsorption

Pour étudier l'effet de quelques paramètres physicochimiques tels que la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat et la température sur la capacité d'adsorption du phénol par nos matériaux avant et après greffage, on a varié l'une des paramètres et on a fixé les autres.

III.8.1. Effet de la masse d'adsorbant

Pour étudier l'influence de la masse d'adsorbant et déterminer la masse optimale de l'adsorption, on prend des masses croissantes (entre 0,02g et 0,14g) de chaque matériau adsorbant et on les ajoutés à des volumes de 20ml de solutions de phénol à une concentration de 50mg/l. Les mélanges réactionnels se mettent en agitation avec une vitesse de 200tr/min pendant 1h et à une température de 25c°. Ensuite, les mélanges ont été centrifugés à une vitesse de 5000tr/min pendant 5 min et la concentration résiduelle du phénol dans le surnageant a été déterminée par spectrophotométrie UV/Vis à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 270nm$.

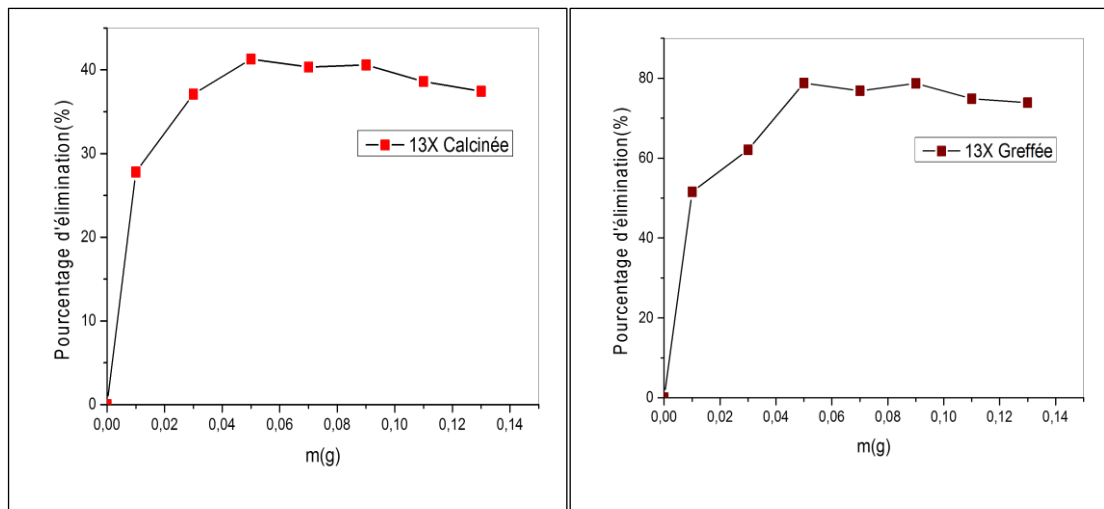


Figure III. 3: Effet de la masse de la zéolithe 13X, avant et après greffage, sur le pourcentage d'élimination du phénol

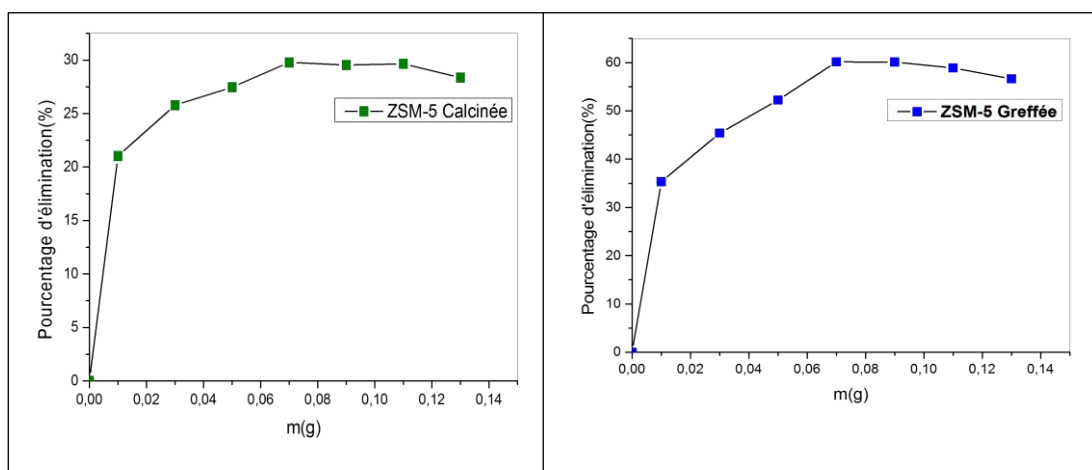


Figure III. 4: Effet de la masse de la zéolithe ZSM-5, avant et après greffage, sur le pourcentage d'élimination du phénol

Les figures IV .3 et IV .4 présentent la dépendance entre la masse de l'adsorbant utilisé et le pourcentage d'élimination du phénol à partir de la solution. La figure IV .3 montre que la capacité d'adsorption du phénol par la zéolite de type 13X augmente avec l'augmentation de la masse du matériau adsorbant, et elle atteint une valeur maximale (41,9% pour la zéolithe 13X calcinée et 81,78% pour la zéolithe 13X greffée) lorsque la masse du matériau adsorbant atteint 0,05 g. Ensuite, nous avons remarqué que bien que la masse du matériau adsorbant augmentait, la capacité d'adsorption était stable, ce qui indiquait que la surface du matériau adsorbant était saturée de molécules de phénol et lorsque la masse du matériau adsorbant dépasse 0,1 on a constaté une diminution de la capacité d'adsorption et cela peut être dû au démarrage du processus désorption. D'après la figure IV. 4, on a remarqué que la capacité d'adsorption maximale (29,78% pour ZSM-5 calcinée et 60,15% pour ZSM-5 greffée) du phénol par la zéolithe du type ZSM-5 est atteint à une masse de 0.07g du matériau adsorbant et lorsque la masse d'adsorbant est dans l'intervalle de 0.07g à 0.12g, la capacité d'adsorption était stable, ce qui indiquait que la saturation des sites d'adsorbant par les molécules d'adsorbat était atteinte. Au-delà d'une masse de 0.12g, la capacité d'adsorption commence à diminuer et cela peut être dû au démarrage du processus désorption.

III.8.2. Effet du pH de la solution

Le pH de la solution est l'un des principaux facteurs influençant les performances d'adsorption en raison de son contrôle sur la spéciation de l'adsorbat et la charge de surface de l'adsorbant.

L'effet du pH sur l'adsorption du phénol par nos matériaux avant et après greffage a été étudié. Cette étude a été réalisée à une température de 25° C et une concentration initiale de phénol de 50 mg / L en utilisant différentes valeurs de pH de la solution initiale comprises entre 3 et 10. Le pH a été ajusté en ajoutant quelques gouttes d'une solution diluée de NaOH 0,1 N ou HCl 0,1N. Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre du type. Les masses d'adsorbants utilisé sont 0.05 pour 13X calcinée et greffé et 0.07g pour ZSM-5 calcinée et greffé. Les mélanges réactionnels ont été agités à 200rpm pendant 1h. Après centrifugation à 5000 rpm pendant 5min, les concentration résiduelles du phénol dans le surnageant a été déterminée par spectrophotométrie UV/Vis à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 270nm$.

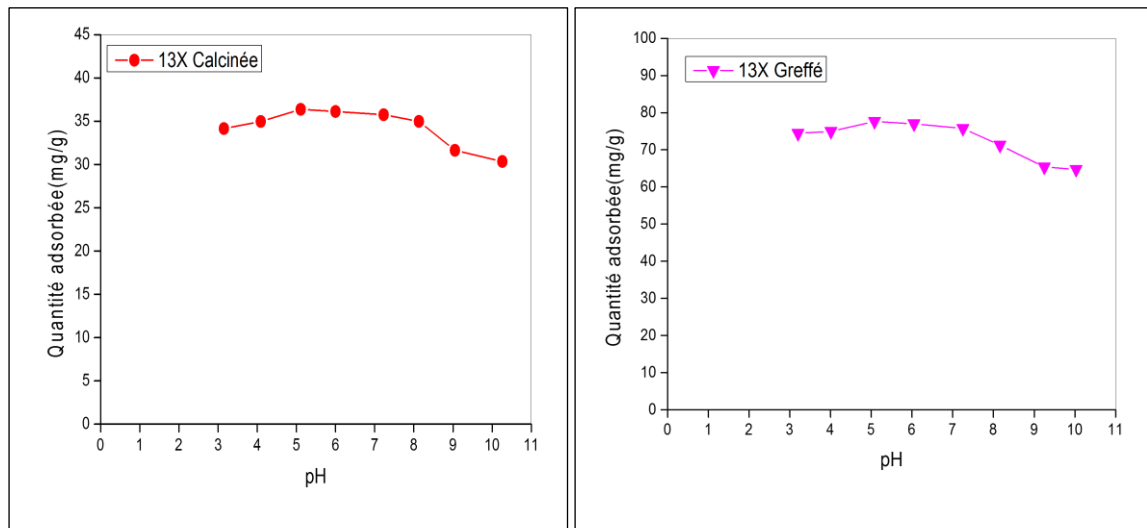


Figure III. 5: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X avant et après greffage

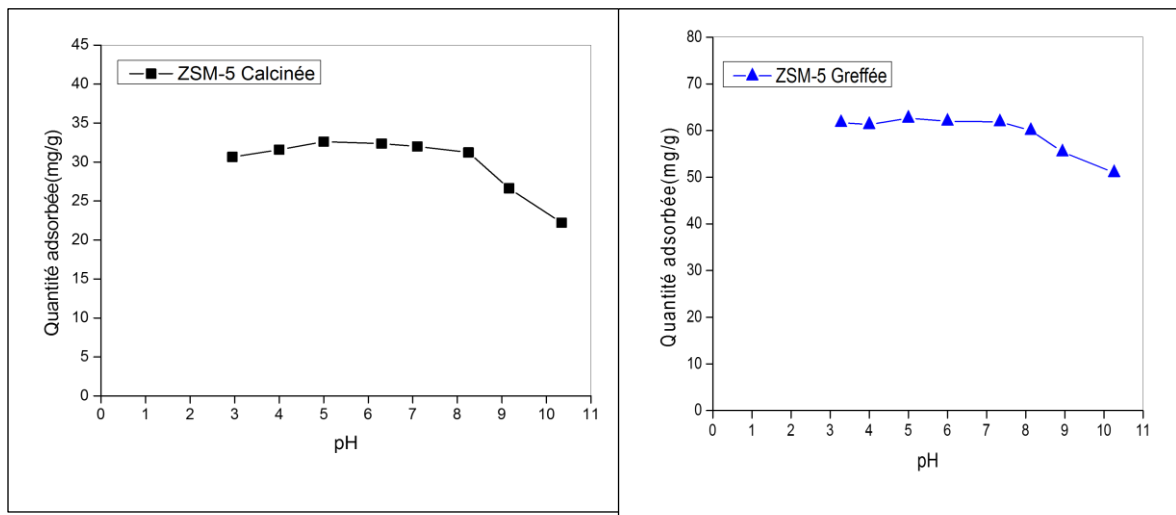


Figure III. 6: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 avant et après greffage

Le pH de la solution a un effet crucial sur la charge de surface des adsorbants, sur la chimie de la solution de phénol elle-même ainsi que sur le degré d'ionisation du phénol. La figure III. 7 montre la variation de la capacité d'adsorption du phénol avec le pH de la solution. On peut voir que la capacité d'adsorption du phénol est stable dans une large gamme de valeurs de pH (4,0 à 8,0) et que lorsque la valeur du pH dépasse 8,0, la capacité d'adsorption diminue fortement. Ces résultats impliquent que l'adsorption du phénol est importante dans les solutions acides par rapport aux solutions basiques.

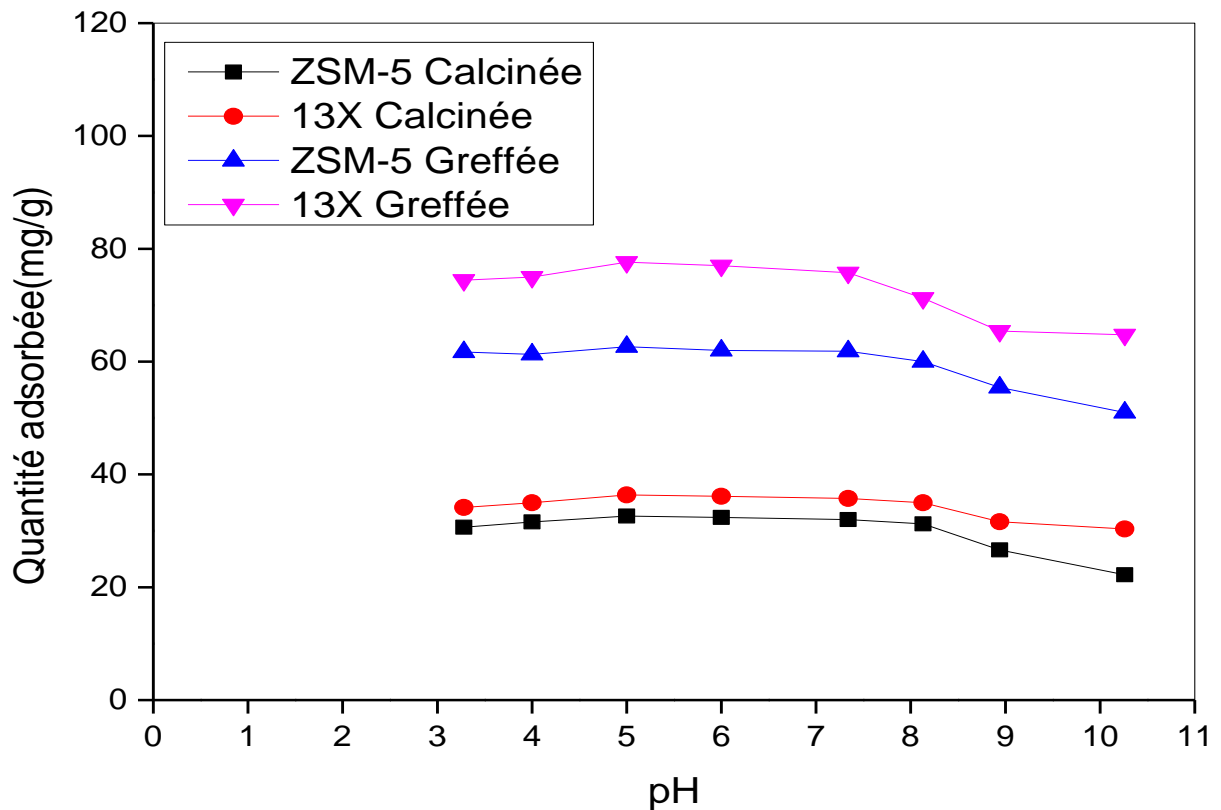


Figure III. 7: Comparaison de l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du phénol par nos matériaux avant et après greffage

Cela peut être dû à la dissociation du phénol à des valeurs de pH supérieures à son pKa (9,89). Au-dessus de cette valeur de pH, le phénol peut se présenter sous forme d'ions phénolates ($C_6H_5O^-$). La charge négative de la surface des zéolithes et l'ion phénolate créent une force de répulsion électrostatique entre eux, ainsi la capacité d'adsorption sera considérablement diminuée [11,12].

III.8.3. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption dans un intervalle allant de 10 min à 120min a été étudiée en mélangeant séparément, dans des erlenmeyers de 50 ml, des masses de 0,07 g de ZSM-5 calcinée, 0,07g de ZSM-5 greffée, 0,05 de 13X calcinée et 0,05 de 13X greffée avec 20ml de solution de phénol de 50mg/l de concentration. Pour déterminer le temps d'équilibre, les mélanges réactionnels ont été pris dans les condition opératoires optimales de température de 25 °C, de pH initial de la solution de 5,5 et de l'agitation magnétique de 200 rpm. Après chaque durée, Les erlenmeyers ont été retirés de l'agitateur et les solutions ont été centrifugée avec une vitesse de 5000tr/min pendant 5 min. La concentration

résiduelle du phénol a été déterminée par spectrophotomètre UV-vis à double faisceau (Jasco V-770) à une longueur d'onde de 270 nm.

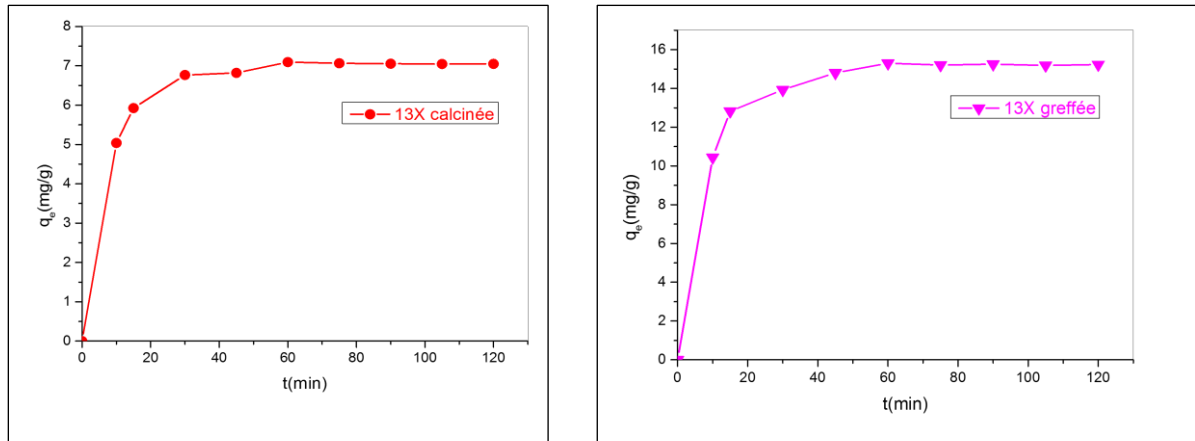


Figure III. 8: Effet du temps de contact la capacité d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X avant et après greffage

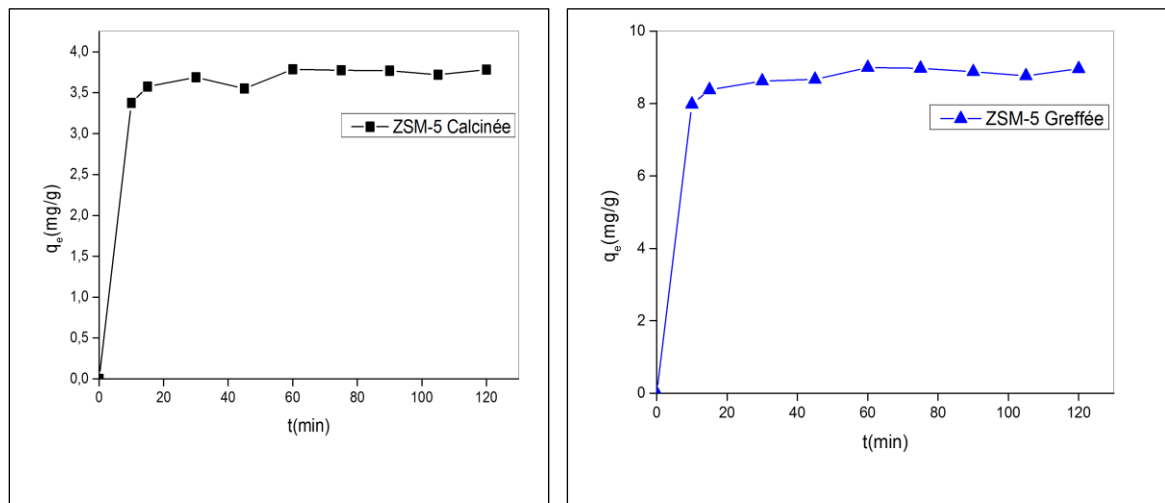


Figure III. 9: Effet du temps de contact la capacité d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 avant et après greffage

Pour déterminer le temps d'équilibre du processus d'adsorption, la capacité d'adsorption du phénol, sur nos zéolithes avant et après greffage, en fonction du temps a été étudié. La figure III. 10 présente la relation entre la capacité d'adsorption du phénol par nos zéolithes et le temps de contact. Comme le montre la figure III. 10, la valeur de q_e a augmenté rapidement entre 0 et 20 min, ce qui implique que au début du phénomène d'adsorption, les sites d'adsorption existant à la surface de zéolithes sont facilement accessibles par les molécules de phénol. Après 60 min,

la quantité du phénol adsorbée q_e atteint une valeur stable, ce qui signifie que les molécules d'adsorbat occupent tous les espaces actifs vacants de l'adsorbant.

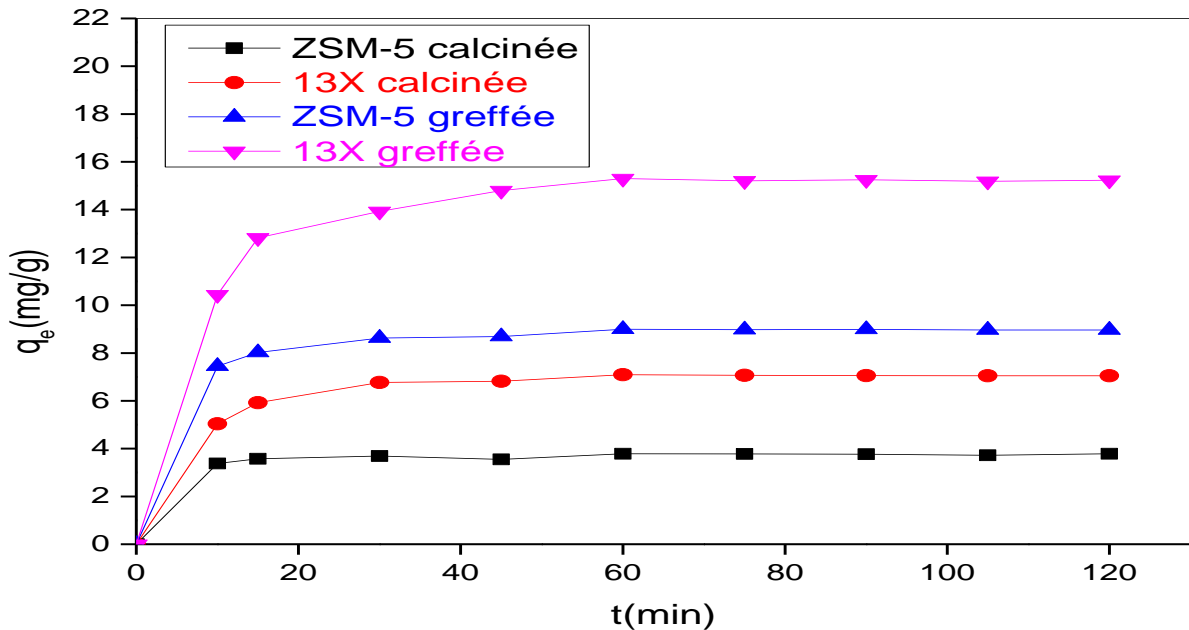


Figure III. 10: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du phénol par nos matériaux avant et après greffage

Donc le temps d'équilibre d'adsorption du phénol est atteint à 60 min pour les quatre matériaux utilisés dans cette étude. La capacité d'adsorption maximale est de 15.30mg/g pour 13X greffée, 8.99mg/g pour ZSM-5 greffée, 7.09 mg/g pour 13X calcinée et 3.78mg/g pour ZSM-5 calcinée.

III.8.4. Effet de la concentration initiale du polluant

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du polluant sur la capacité d'adsorption de nos matériaux avant et après greffage, on prend des erlenmeyers de 50 ml, dans lesquelles on ajoute 20ml de solution du phénol avec des concentrations initiales différentes (10mg/l à 170mg/l) et 0,07 g pour les adsorbants du type ZSM-5 greffé et non greffé et 0,05g pour les adsorbants du type 13X greffé et non greffé. Le pH de la solution est ajusté à 5,5 et chaque échantillon a été conservé dans un agitateur isotherme de 200 tr / min à 25 ° C pendant 1 h pour atteindre l'équilibre du mélange solide-solution. Les erlenmeyers ont ensuite été retirés de l'agitateur et les échantillons ont été centrifugés avec une vitesse de 5000tr/min pendant 5 min afin de minimiser les interférences des fines des adsorbants avec l'analyse. La concentration

résiduelle de phénol dans la solution a été analysée en utilisant un spectrophotomètre UV-vis à double faisceau (Jasco V-770) à une longueur d'onde de 270 nm.

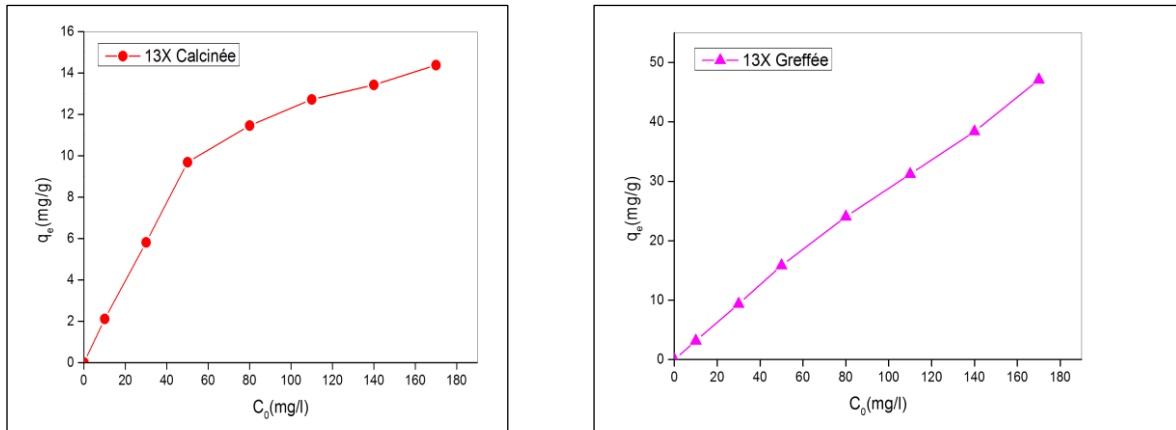


Figure III. 11: Effet de la concentration initiale du phénol sur la capacité d'adsorption du 13X calcinée et greffée

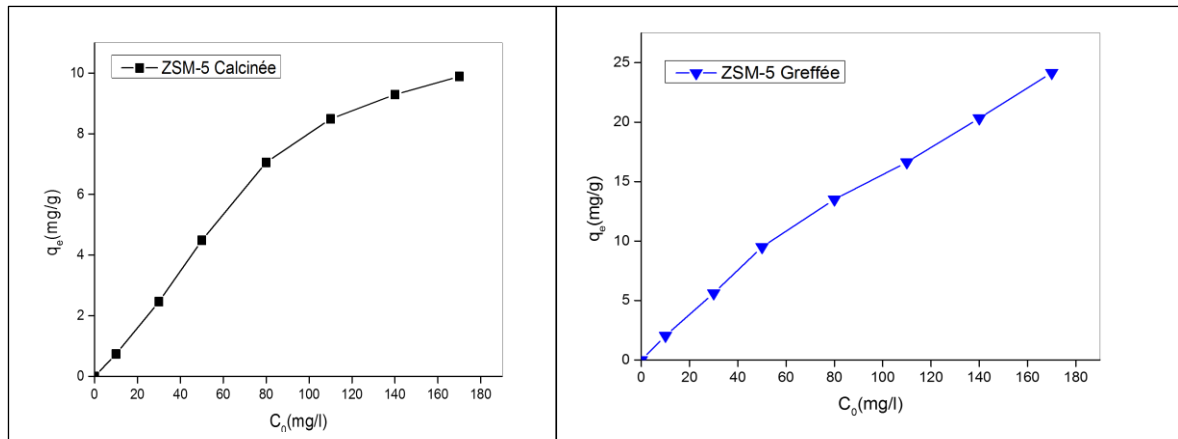


Figure III. 12: Effet de la concentration initiale du phénol sur la capacité d'adsorption du ZSM-5 calcinée et greffée

La figure III. 13 montre que la capacité d'adsorption du phénol par les quatre types de zéolithe augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbant, surtout pour les zéolithes greffées. L'augmentation de la concentration initiale en phénol conduit à une adsorption plus élevée du phénol car la force motrice du transfert de masse sera plus élevée. Une concentration élevée de phénol contribue à une interaction plus élevée entre le phénol et l'adsorbant. Ainsi, une concentration initiale plus élevée en phénol améliore le processus d'adsorption. D'autre part, le rendement d'adsorption diminue à mesure que la concentration initiale en phénol augmente. Le phénol présent dans le milieu d'adsorption pourrait interagir avec les sites d'adsorption à des faibles concentrations, de sorte que des rendements d'adsorption plus élevés ont été obtenus tandis que à des concentrations plus élevées, des

rendements d'adsorption plus faibles ont été observés en raison de la saturation des sites d'adsorption [13].

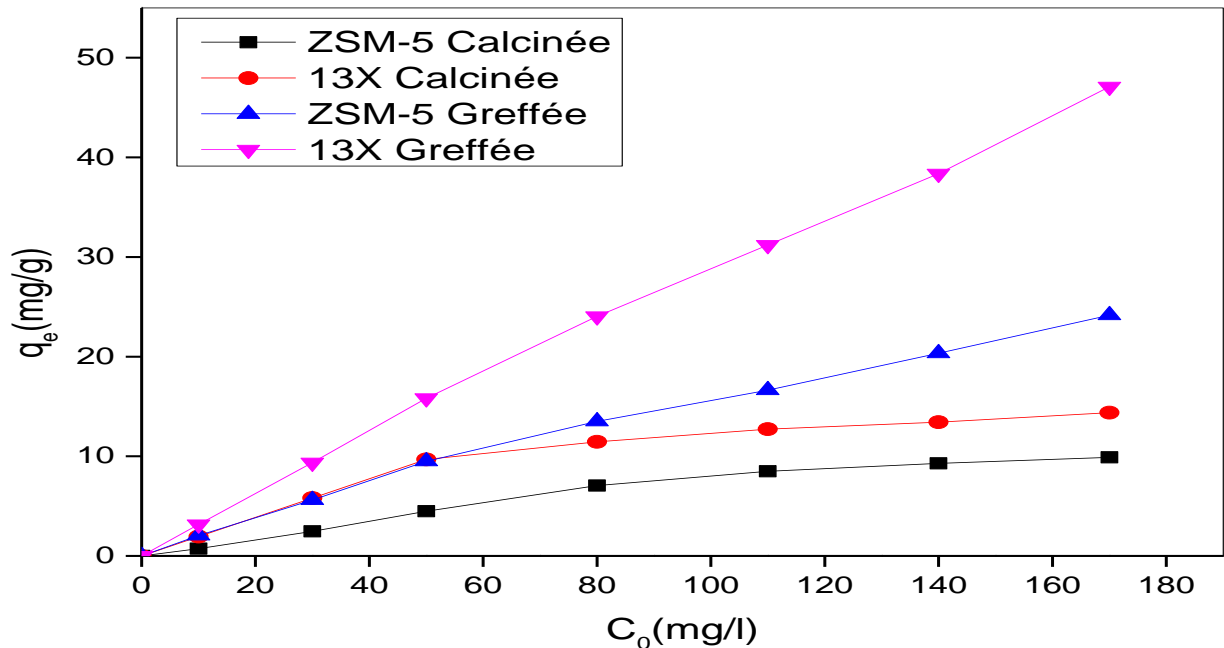


Figure III. 13: Comparaison de l'effet de la concentration initiale du phénol sur la capacité d'adsorption de nos matériaux avant et après greffage

III.8.5. Effet de la température sur l'adsorption du phénol

L'étude de l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du phénol sur les quatre types de zéolithes a été réalisée aux températures de 25, 35, 45 et 55 °C. Dans des erlenmeyers de 50 ml en mélangeant séparément 0.07g de ZSM-5 calcinée, 0.07g de ZSM-5 greffée, 0.05 de 13X calcinée et 0.05 de 13X greffée avec 20ml de solution de phénol de 50mg/l de concentration. Le pH de la solution est ajusté à 5,5 et chaque mélange réactionnel a été mis sur un agitateur isotherme de 200 tr / min réglé à la température désirée pendant 1 h. La concentration résiduelle du phénol a été déterminée par spectrophotomètre UV-vis à double faisceau (Jasco V-770) à une longueur d'onde de 270 nm.

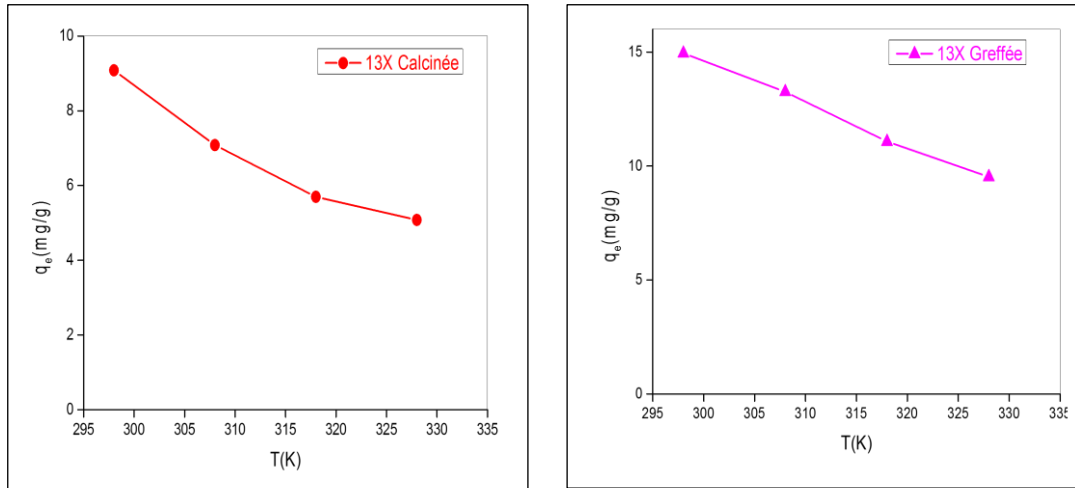


Figure III. 14: Effet de la température sur la capacité d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée

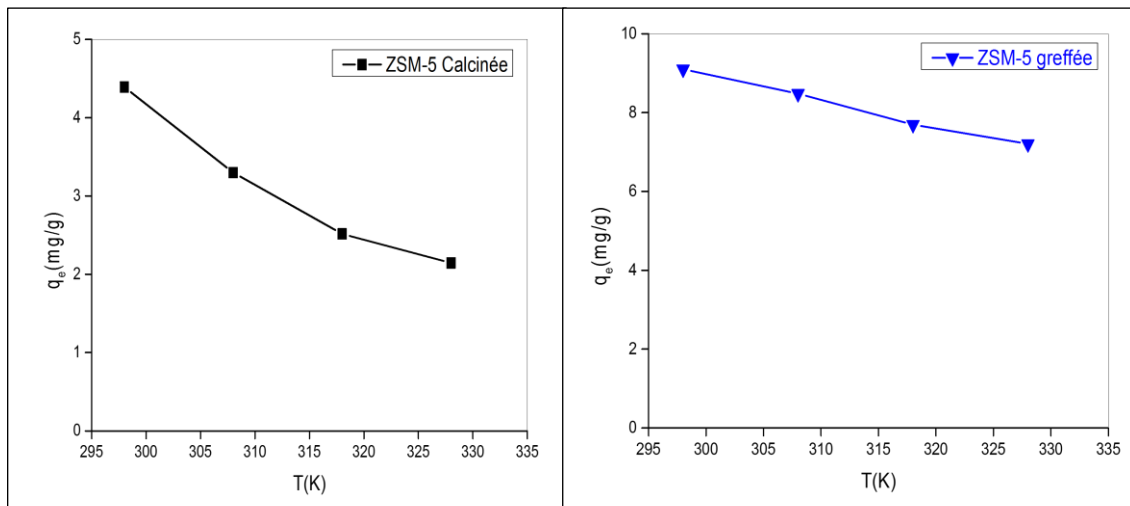


Figure III. 15: Effet de la température sur la capacité d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée

D'après la figure III. 16, on peut observer que la quantité du phénol adsorbée à la surface de nos zéolithes avant et après greffage est diminué avec l'augmentation de la température, la quantité du phénol adsorbée passe de 4,38mg/g à 2,14mg/g pour la zéolithe ZSM-5 calcinée, de 9,08mg/g à 5,07mg/g pour la zéolithe 13X calcinée, de 9,10mg/g à 7,20mg/g pour la zéolithe ZSM-5 greffée et de 14,94mg/g à 9,14mg/g pour la zéolithe 13X greffée, ce qui signifie que le processus d'adsorption est exothermique.

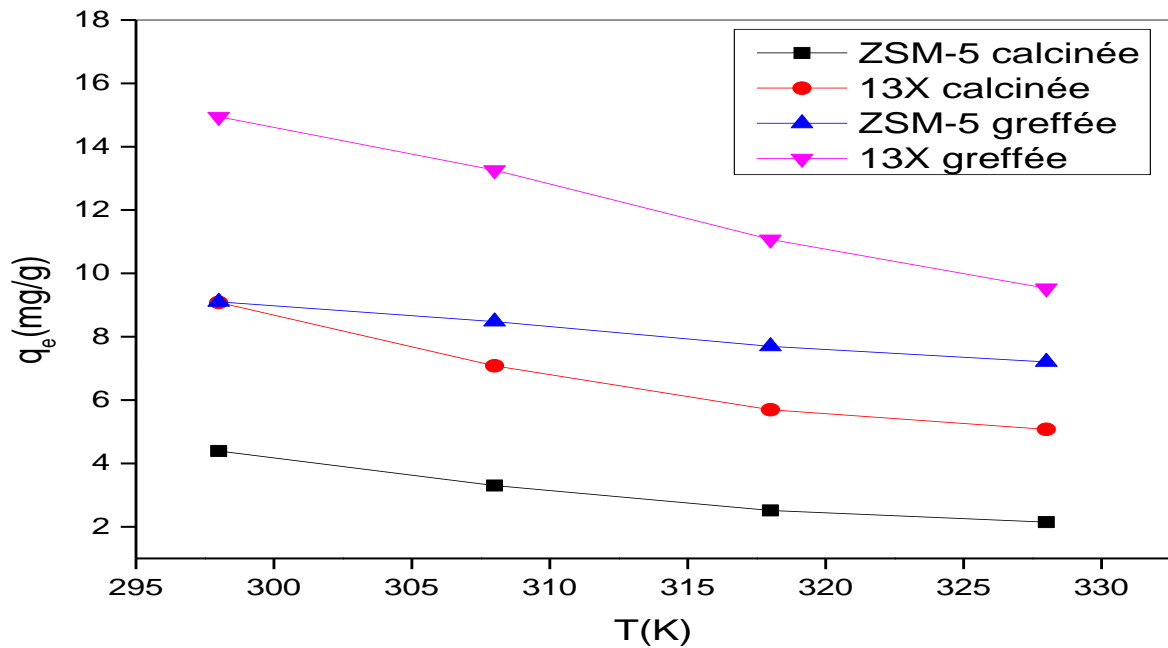


Figure III. 16: Comparaison de l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

III.9. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des outils très importants pour décrire comment le phénol interagit avec la surface des adsorbants, ce qui est d'une grande importance pour caractériser le processus d'adsorption. Elles représentent la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre (q_e en mg/g) en fonction de la concentration résiduelle de polluant dans la solution (C_e en mg/L). Une isotherme d'adsorption permet donc de traduire graphiquement l'équilibre s'établissant entre les molécules d'adsorbât présentes dans la solution et celles adsorbées sur la surface de solide adsorbant.

D'après la figure III. 17, on peut remarquer que la quantité de phénol adsorbée à la surface de nos zéolithes calcinées (13X et ZSM-5) augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations en solution, puis affaiblit progressivement pour atteindre à un plateau correspondant à une saturation des sites d'adsorption, et traduisant une adsorption en monocouche. Selon la classification de Giles, les isothermes obtenus sont de type L[14] correspond à une adsorption qui devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration et la diminution de sites d'adsorption disponibles.

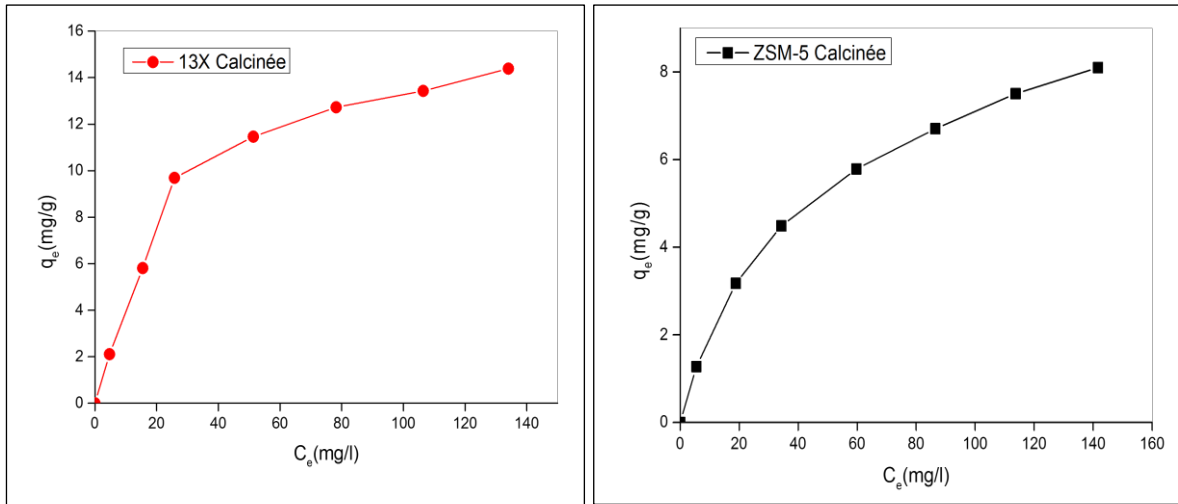


Figure III. 17: Isothermes d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X et ZSM-5 calcinées

La figure III. 18 montre que la quantité de phénol adsorbée à la surface de nos zéolithes greffées de type 13X et ZSM-5 augmente avec la concentration résiduelle du polluant en solution à l'équilibre. Ces isotherme d'adsorption sont de type L₃, d'après la classification de Giles. Dans ce type d'isotherme, L'orientation des particules adsorbées sur la surface adsorbante est horizontale.

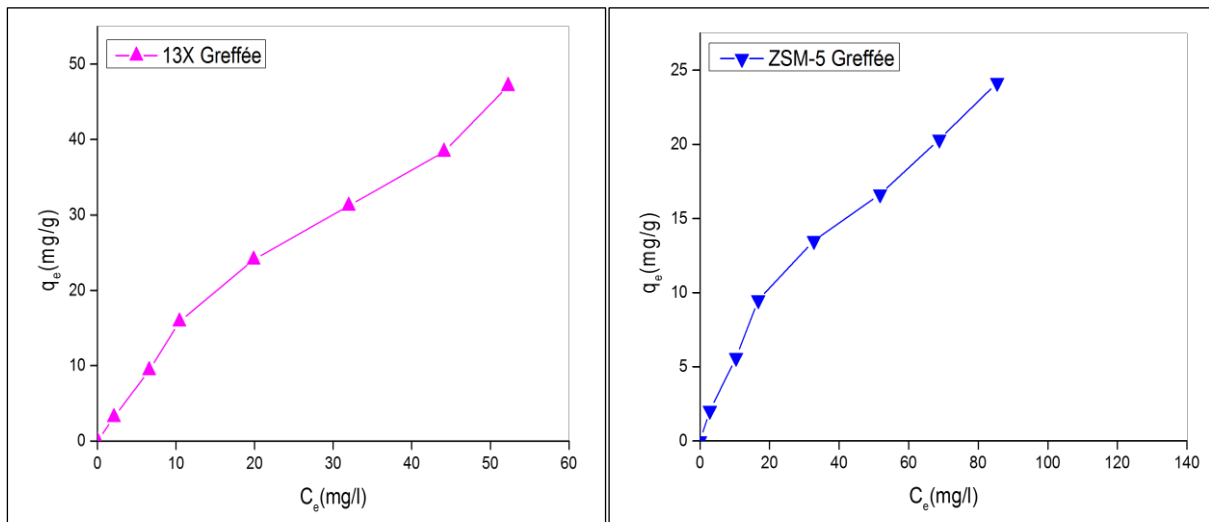


Figure III. 18: Isothermes d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X et ZSM-5 greffées

III.10. Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption

Les données expérimentales d'équilibre de l'adsorption de phénol sur nos matériaux zéolithiques ont été modélisées avec les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-

Raduskevich afin de décrire la relation entre la quantité de phénol adsorbé et sa concentration d'équilibre en solution.

III.10.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, largement utilisé pour décrire l'équilibre d'adsorption, suppose une couverture monocouche d'adsorbant sur une surface homogène d'adsorbant. Il a été largement appliqué pour interpréter les données expérimentales de l'adsorption des polluants liquides [15]. Ce modèle est exprimé par l'équation :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \dots \dots \dots (III.3)$$

La linéarisation du modèle de Langmuir est donnée par l'équation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \dots \dots \dots (III.4)$$

où q_m (mg/g) est la quantité maximale de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant nécessaire pour former une monocouche et K_L (L/mg) est le coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir.

Les paramètres de ce modèle ont été déterminé en traçant C_e / q_e en fonction de C_e . La courbe obtenue est une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_L q_m}$. Les figure III. 19 et III. 20 présentent les modélisations linéaires selon le modèle de Langmuir des données expérimentales de l'adsorption du phénol par nos matériaux

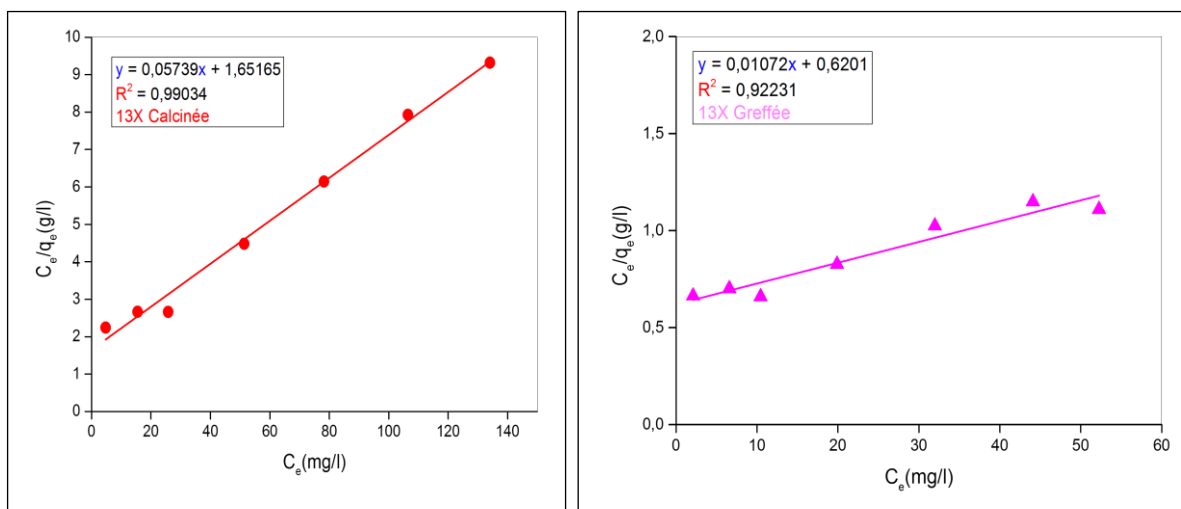


Figure III. 19:Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée

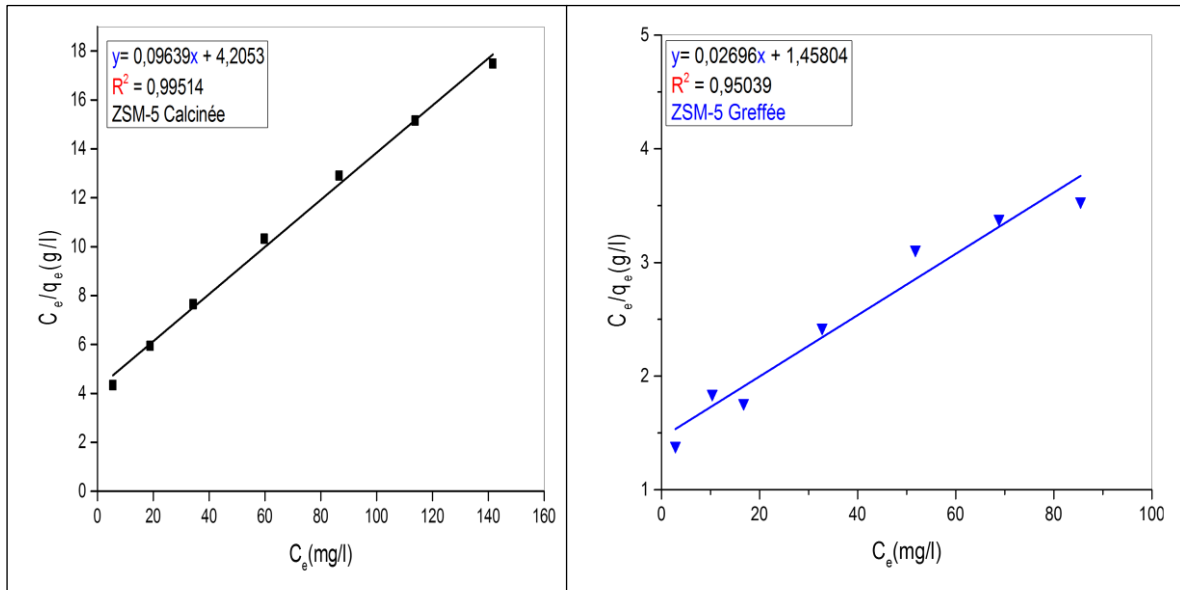


Figure III. 20: Modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée

Les paramètres et les coefficients de corrélation du modèle de Langmuir correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage sont présentés dans le tableau III.4

Tableau III. 4: Paramètres du modèle de Langmuir correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Adsorbants	q_{max} (mg/g)	$q_{max(cal)}$ (mg/g)	R^2	K_L	R_L
13X Calcinée	14,38	17,42	0,99	0,034	0,36
13X Greffée	47,09	93,28	0,92	0,017	0,53
ZSM-5 Calcinée	8,09,	10,37	0,99	0,023	0,46
ZSM-5 Greffée	24,15,	37,09	0,95	0,018	0,51

Les résultats présentés dans le tableau ci-dessus montrent que la quantité maximale du phénol adsorbée dépend de la taille des pores (13X large pores et ZSM-5 moyen pores) et de l'hydrophobicité des adsorbant (greffée et non greffée). La comparaison des quantités maximales adsorbée trouvées expérimentalement avec celles calculées à l'aide du modèle de Langmuir, et les valeurs des coefficients de corrélation ($R^2 = 0,995$ pour ZSM-5 calcinée et $R^2 = 0,990$ pour 13X calcinée) indiquent que le modèle de Langmuir est mieux adapté avec les données expérimentales de l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant greffage. Les valeurs du facteur de séparation R_L qui sont inférieure à zéro indiquent que l'adsorption du phénol par nos matériaux est favorable.

III.10.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire des systèmes hétérogènes et s'exprime par l'équation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots(III.5)$$

Cette équation est linéarisée et exprimée sous la forme logarithmique suivant :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \dots\dots\dots(III.6)$$

Où K_F (mg/g (L/mg)^{1/n}) est la constante de Freundlich et $1/n$ est un facteur qui mesure l'intensité d'adsorption ou l'hétérogénéité de l'énergie des sites d'adsorption.

Pour déterminer les paramètres du modèle de Freundlich (K_F et $1/n$), en traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$. La courbe obtenue est une droite pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

Les modélisations linéaires des données expérimentales de l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage, selon le modèle de Freundlich, sont montrées dans les figures III. 21 et III. 22

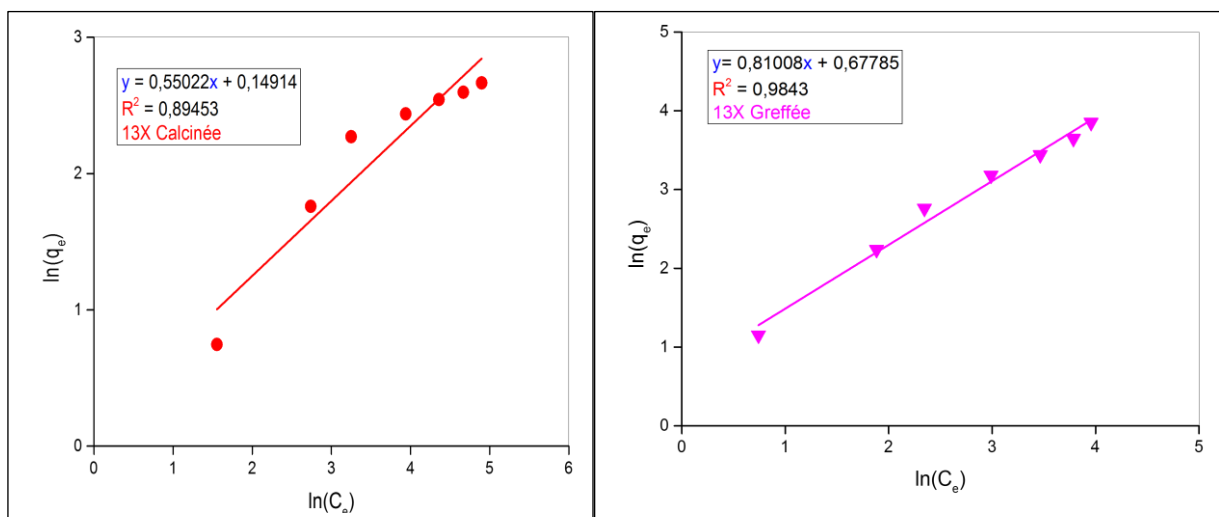


Figure III. 21:Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée

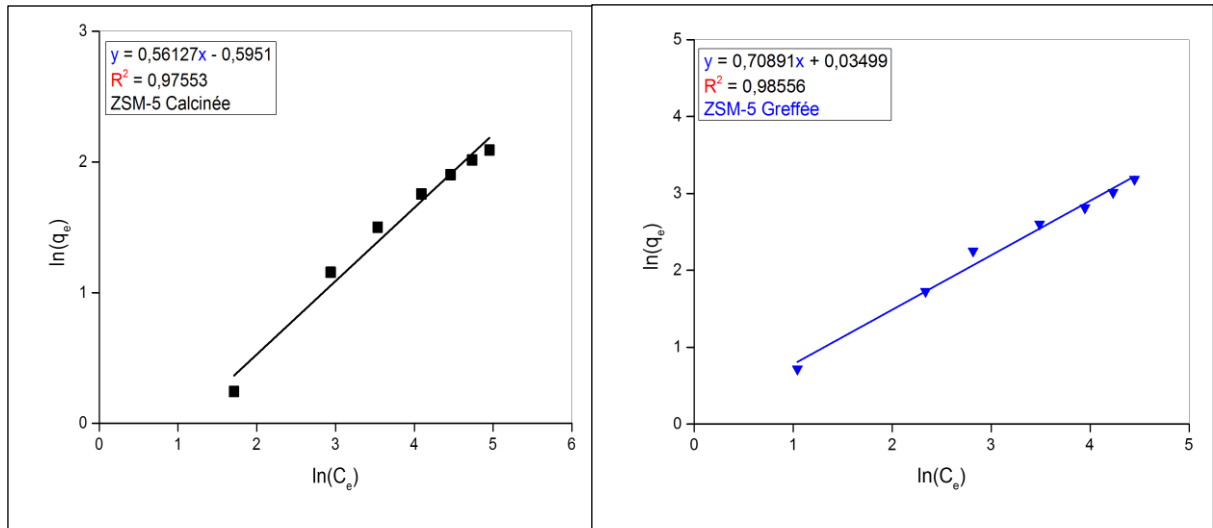


Figure III. 22:Modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée

Les Paramètres du modèle de Freundlich et les coefficients de corrélation correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage sont présentés dans le tableau III. 5

Tableau III. 5: Paramètres du modèle de Freundlich correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Adsorbants	$1/n$	n	K_F	R^2
13X Calcinée	0,55	1,81	1,16	0,89
13X Greffée	0,81	1,23	1,96	0,98
ZSM-5 Calcinée	0,56	1,78	0,55	0,97
ZSM-5 Greffée	0,70	1,41	1,03	0,98

Les résultats présentés dans le tableau ci-dessus montrent que les valeurs de la constante de Freundlich (K_F), qui définit la capacité d'adsorption des adsorbants, pour les zéolithes greffées (1.16 pour ZSM-5 et 1.96 pour 13X) est supérieur à celles pour les zéolithes non greffées, ce qui signifie que la capacité d'adsorption des zéolithes greffées est plus important par rapport à celle des zéolithes non greffées (0.55 pour ZSM-5 et 1.16 pour 13X). Les valeurs des coefficients de corrélation ($R^2 = 0,984$ pour 13X greffées et $R^2 = 0,985$ pour ZSM-5 greffées) indiquent que le modèle de Freundlich est mieux adapté pour décrire l'équilibre d'adsorption du phénol par nos zéolithes greffées. Les valeurs du paramètres $1/n$ sont inférieure à zéro pour tous type de zéolithes utilisées, cela signifie que l'adsorption du phénol par nos zéolithes est favorable. Les valeurs de n sont supérieures à 1 pour les quatre types de zéolithes ce qui démontre que le processus d'adsorption est de type physique[16].

III.10.3. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin suppose que la Chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le degré de recouvrement θ . Cette décroissance linéaire est due aux interactions entre molécules adsorbées ou à l'hétérogénéité de la surface. Ce modèle est exprimé par l'équation :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T \cdot C_e) \dots\dots\dots(III.7)$$

Où b (J/mol) est la constante du modèle de Temkin, R (J/mol.K) est la constante universelle des gaz parfaits, A_T (L/g) est la constante d'équilibre correspondant à l'énergie maximale de liaison.

La linéarisation de l'équation de **Temkin** permet de déterminer les paramètres de ce modèle tel que B_T et A_T :

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \dots\dots\dots(III.8)$$

Où B_T ($B_T = \frac{RT}{b}$) (J/mol) est la constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption

Pour déterminer les **de** Temkin en traçant q_e en fonction de $\ln C_e$. La courbe obtenue est une droite de pente B_T et d'ordonnée à l'origine A_T .

Les *figures III. 23* et *III. 24* représentent les isothermes de Temkin correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage.

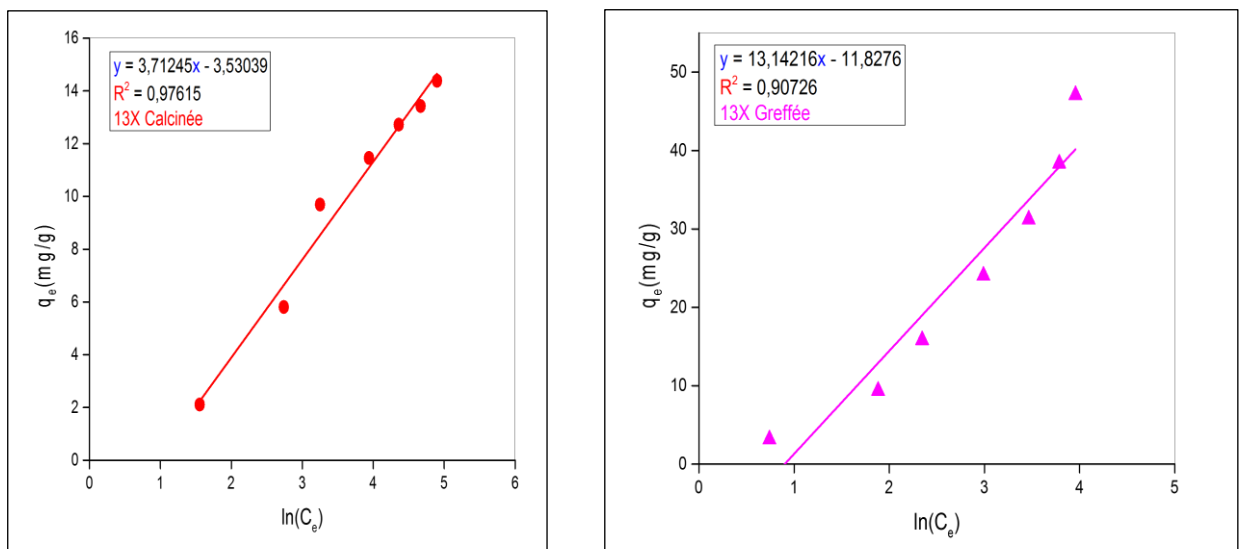


Figure III. 23:Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée

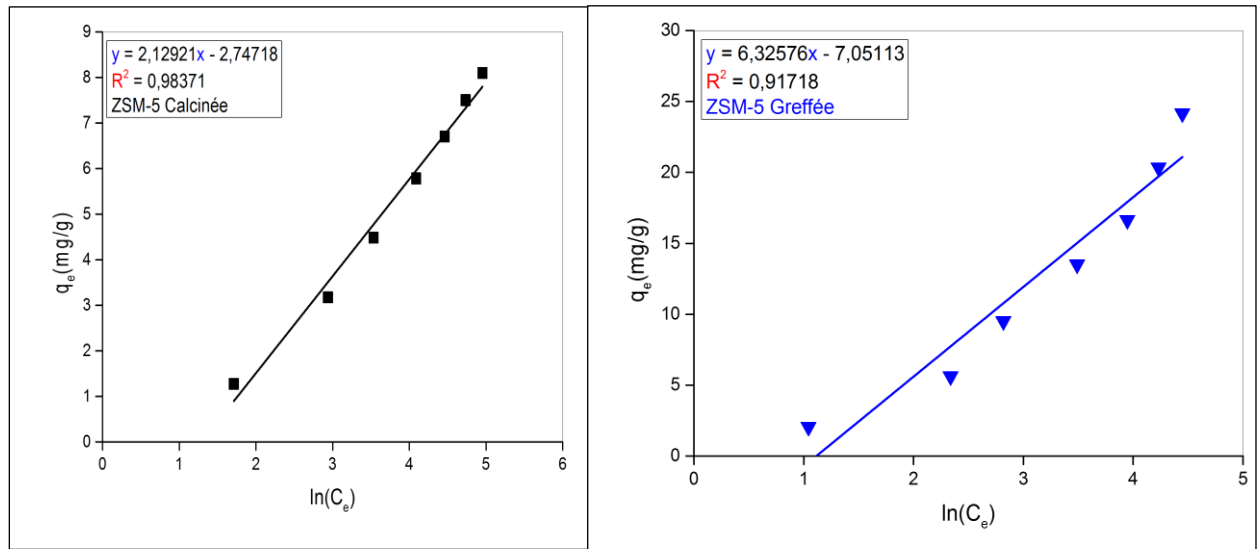


Figure III. 24: Modèle de Temkin pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée

Le tableau III.6 regroupe les paramètres et les coefficients de corrélation du modèle de Temkin qui correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Tableau III. 6: Paramètre du modèle de Temkin correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Adsorbant	B_T (J/mol)	A_T (L/mg)	R^2
13X Calcinée	3,712	0,38	0,97
13X Greffée	13,142	0,40	0,90
ZSM-5 Calcinée	2,129	0,27	0,98
ZSM-5 Greffée	6,325	0,32	0,91

D'après les résultats présentés dans le tableau III. 5, on observe que **les coefficients de corrélation** obtenus pour les zéolithes calcinées ($R^2 = 0.97$ pour 13X et $R^2 = 0.98$ pour ZSM-5) sont plus élevés que ceux pour les zéolithes greffées ($R^2 = 0.90$ pour 13X et $R^2 = 0.91$ pour ZSM-5), ça signifie que le modèle de Temkin s'adapte mieux aux données expérimentales de l'adsorption du phénol par nos zéolithes calcinées. Les valeurs de B_T qui sont liées à la chaleur d'adsorption sont toutes inférieure à 8 kJ/mol ce qui indiquent que le processus d'adsorption du phénol par nos zéolithe est de nature physique.

III.10.4. Modèle de Dubinin-Raduskevich

Le modèle de *Dubinin-Radushkevich* est un modèle empirique initialement formulé pour tenir compte l'effet de la structure poreuse des adsorbants [17]. Il supposait que le processus d'adsorption suivant un mécanisme de remplissage des pores par opposition à l'adsorption couche par couche sur les parois des pores [18]. L'expression non linéaire de ce modèle est illustrée par des équations.

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \dots\dots\dots(III.9)$$

Sa linéarisation s'écrit sous la forme :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \dots\dots\dots(III.10)$$

Avec

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \left(\frac{1}{C_e} \right) \right) \dots\dots\dots(III.11)$$

Où $\beta = \frac{1}{2E^2}$ est une constante liée à l'énergie libre moyenne d'adsorption (mol^2/kJ^2) et q_m est la capacité maximum théorique de soluté adsorbé à la surface du solide adsorbant.

Les paramètres du modèle de *Dubinin-Radushkevich* ont été trouvés en traçant $\ln q_e$ en fonction de ε^2 . La courbe obtenue est une droite de pente β et d'ordonnée à l'origine $\ln q_m$.

Les modélisations linéaires des données expérimentales correspondant à l'adsorption du phénol, par nos matériaux greffés et non greffés, selon le modèle de *Dubinin-Radushkevich* sont présentées dans les figures III. 25 et III. 26

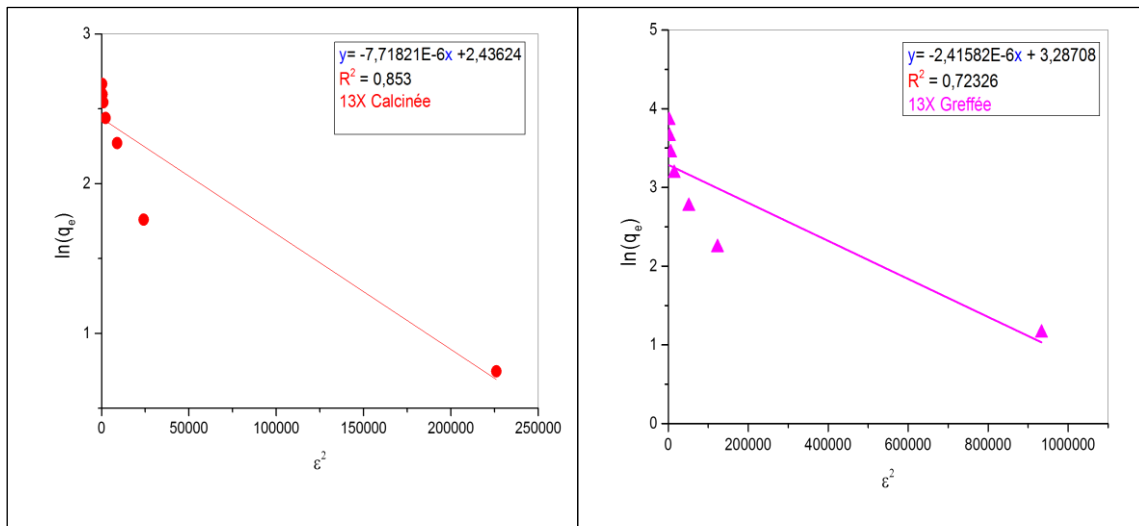


Figure III. 25:Modèle de Dubinin-Raduskevich pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée

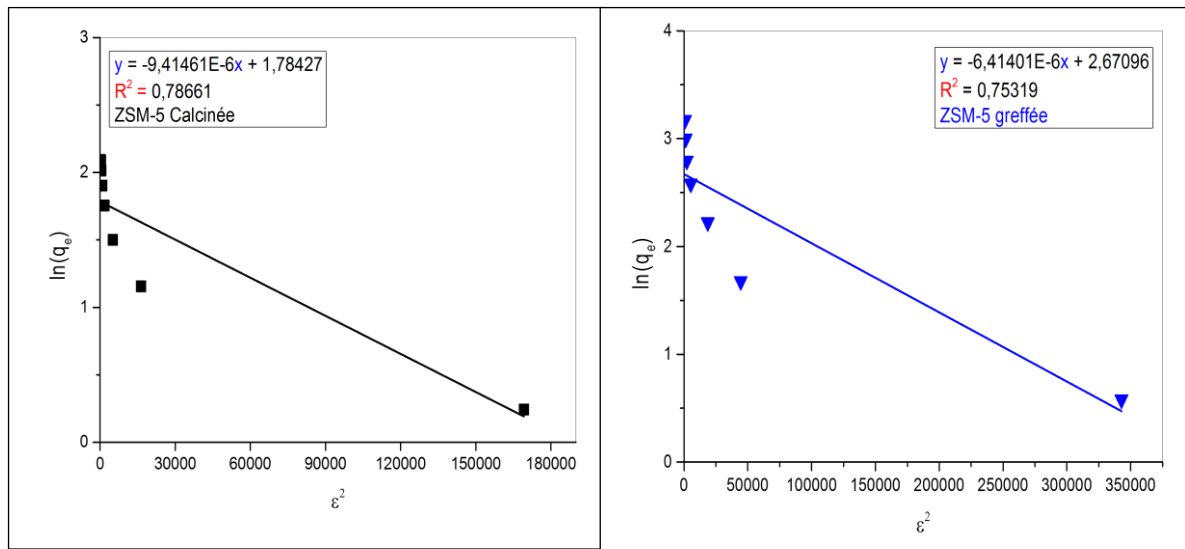


Figure III. 26:Modèle de Dubinin-Raduskevich pour l'isotherme d'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée

Les Paramètres du modèle de Dubinin-Raduskevich et les coefficients de corrélation correspond à l'adsorption du phénol par nos matériaux avant et après greffage sont présentés dans le tableau III.7.

Tableau III. 7: Paramètres du modèle de Dubinin-Raduskevich correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Adsorbant	q_{max} (mg/g)	$q_{max(cal)}$ (mg/g)	β (mol ² /J ²) $\times 10^{-6}$	R^2	E (kJ/mol)
13X Calcinée	14,383	11,43	7,72	0,85	0,254
13X Greffée	47,099	26,76	2,42	0,72	0,455
ZSM-5 Calcinée	8,099	5,95	9,41	0,78	0,230
ZSM-5 Greffée	24,156	14,45	6,41	0,75	0,279

Les résultats mentionnés dans le tableau ci-dessus montrent qu'il existe une grande différence entre la capacité maximale d'adsorption calculée par le modèle Dubinin-Radushkevich et celle trouvée expérimentalement et que les coefficients de corrélation R^2 (0,85, 0,72, 0,78 et 0,75 pour 13X-C, 13X-G, ZSM-5-C et ZSM-5-G respectivement) étaient tous inférieur au R^2 obtenu par les autres modèles utilisés dans cette étude. Cela indique que la modélisation de nos données expérimentales par le modèle de Dubinin-Radushkevich est inacceptable. Les valeurs d'énergie d'adsorption de tous les matériaux zéolitiques utilisés sont inférieures à 8 kJ/mol, ce qui montre que le processus d'adsorption du phénol par notre zéolithe est de nature physique.

Tableau III. 8: Comparaison des paramètres de différents modèles utilisés correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Modèles	paramètres	Matériaux adsorbants			
		ZSM-5 calcinée	13X calcinée	ZSM-5 greffée	13X greffée
Langmuir	q_{max} (mg/g)	8,10	14,38	24,15	47,10
	$q_{max(cal)}$ (mg/g)	10,37	17,42	37,09	93,28
	K_L	0,023	0,034	0,018	0,017
	R^2	0,99	0,99	0,95	0,92
Freundlich	R_L	0,46	0,36	0,51	0,53
	$1/n$	0,56	0,55	0,70	0,81
	n	1,78	1,81	1,41	1,23
	K_F	0,55	1,16	1,03	1,96
Temkin	R^2	0,97	0,89	0,98	0,98
	B_T	2,12	3,71	6,32	13,14
	A_T (L/g)	0,27	0,38	0,32	0,40
	b (J/mol)	1163,61	667,36	391,66	188,52
Dubinin-Radushkevich	R^2	0,98	0,97	0,91	0,90
	q_{max} (mg/g)	8,09	14,38	24,15	47,09
	$q_{max(cal)}$ (mg/g)	5,95	11,43	14,45	26,76
	β (mol ² /kJ ²) × 10 ⁻⁶	9,41	7,72	6,41	2,42
	R^2	0,78	0,85	0,75	0,72

Les résultats du tableau Tableau III. 8 montrent que l'ordre des modèles qui correspond le mieux aux quatre ensembles de données expérimentales de l'adsorption du phénol par nos zéolithes non greffées est *Langmuir* > *Temkin* > *Freundlich* > *Dubinin-Radushkevich*, et l'ordre des modèles qui correspond le mieux aux quatre ensembles de données expérimentales de l'adsorption du phénol par nos zéolithes greffées est *Freundlich* > *Langmuir* > *Temkin* > *Dubinin-Radushkevich*.

III.11. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la vitesse d'absorption de l'adsorbat sur l'adsorbant et contrôle le temps d'équilibre. Les paramètres cinétiques sont utiles pour la prédiction du taux d'adsorption, ce qui donne des informations importantes pour la conception et la modélisation des processus. Dans cette étude, les données expérimentales de l'adsorption sont modéliser à l'aide de quatre modèles cinétiques différents : le modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire qui aussi utilisé pour déterminer le mécanisme de diffusion dans le processus d'adsorption.

III.11.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre a été largement utilisé pour prédire la cinétique du phénomène d'adsorption. Ce modèle est exprimé par l'équation de Lagergren :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots(III.12)$$

Qui peut être réécrit sous la forme linéaire :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \dots\dots\dots(III.13)$$

Où q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en (mg/g) à l'équilibre et à l'instant t. K_1 est la constante de vitesse de cinétique de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Les paramètres de ce modèle ont été calculés en traçant la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t. La courbe obtenue est une droite de pente K_1 et d'ordonnée à l'origine $\ln q_e$.

La modélisation cinétique des données expérimentales de l'adsorption de phénol à l'aide du modèle cinétique de pseudo-premier ordre sont représentés dans les figures III .27 et III. 2

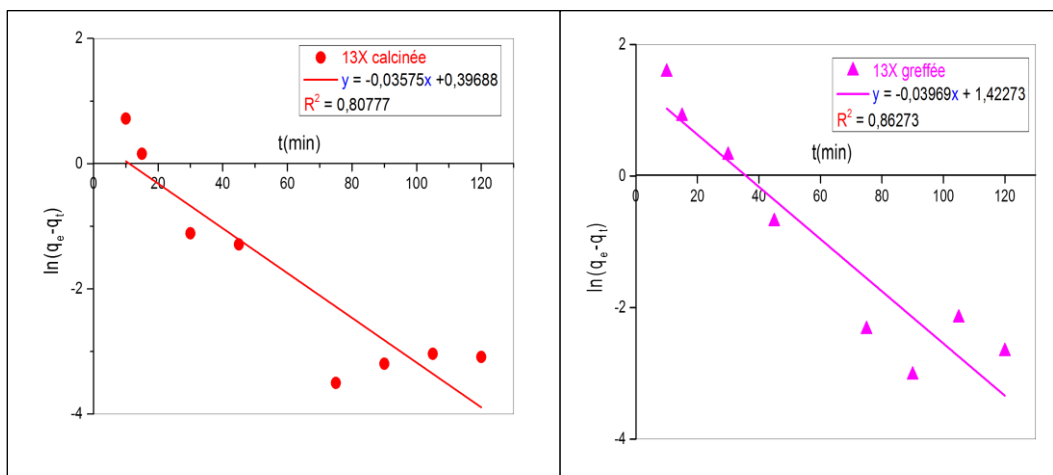


Figure III. 27:Modèle cinétique de pseudo-premier ordre relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée

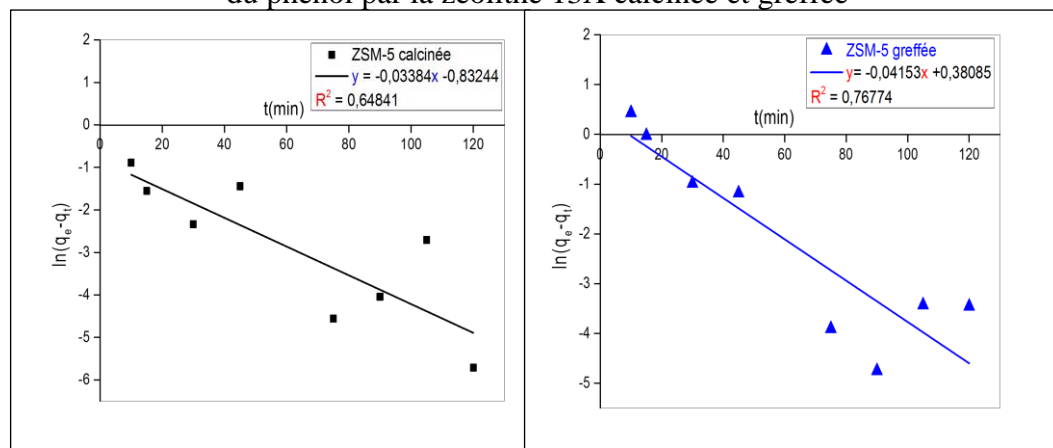


Figure III. 28:Modèle cinétique de pseudo-premier ordre relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée

Les paramètres du modèle cinétique de pseudo-premier ordre et les coefficients de corrélation, correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III. 9: Paramètres du modèle cinétique de pseudo-premier ordre correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Adsorbants	q_{max} (mg/g)	$q_{max(cal)}$ (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
13X Calcinée	7,09	1,48	0,035	0,80
13X Greffée	15,30	4,15	0,039	0,86
ZSM-5 Calcinée	3,78	0,43	0,033	0,64
ZSM-5 Greffée	8,99	1,46	0,041	0,76

Par comparaison des valeurs des quantités théoriques ($q_{max(cal)}$) trouvées par ce modèle cinétique (tableau III. 8) et ceux trouvés expérimentalement (q_{max}), on constate qu'ils sont très différents. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption dépend de la taille des pores et de l'hydrophobicité des matériaux utilisés, mais ils indiquent également que les coefficients de corrélation R^2 ne sont pas satisfaisants. D'après les figures III.27 et III. 28, on observe que la régression n'est pas linéaire, ce qui ne permet de conclure que le modèle cinétique de pseudo-premier ordre ne décrit pas bien les données expérimentales de la cinétique d'adsorption de phénol sur nos zéolithes.

III.11.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(III.14)$$

Sa forme linéaire s'écrit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots(III.15)$$

K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min).

Les paramètres de ce modèle (K_2 et q_e) ont été calculés, en traçant $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t . La courbe obtenue est une droite de pente $\frac{1}{q_e}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_2(q_e)^2}$.

Les figures III. 29 et III. 30 représentent la modélisation linéaire, à l'aide du modèle cinétique de pseudo-second ordre, des données expérimentales de la cinétique d'adsorption du phénol par nos matériaux.

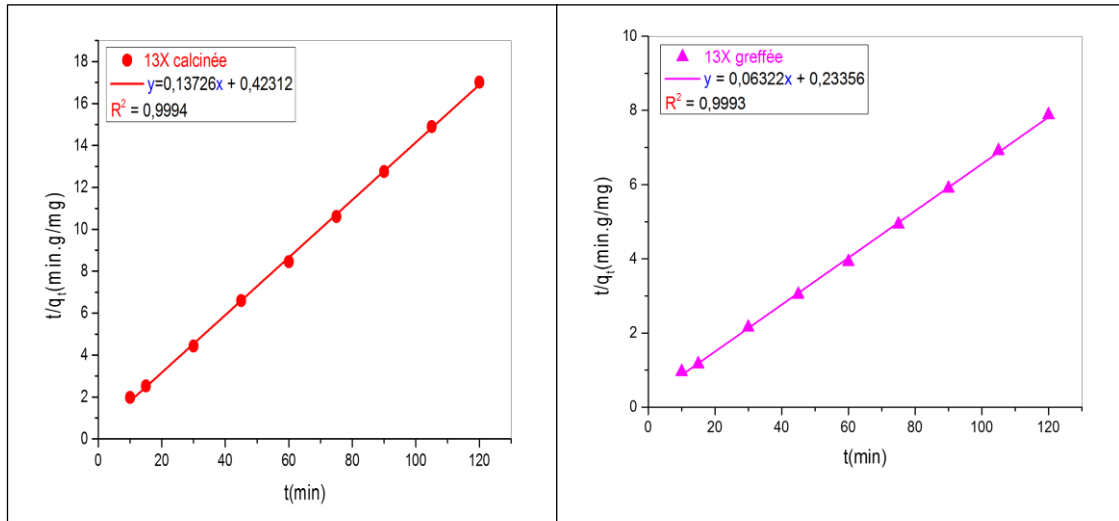


Figure III. 29: Modèle cinétique de pseudo-second ordre relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée

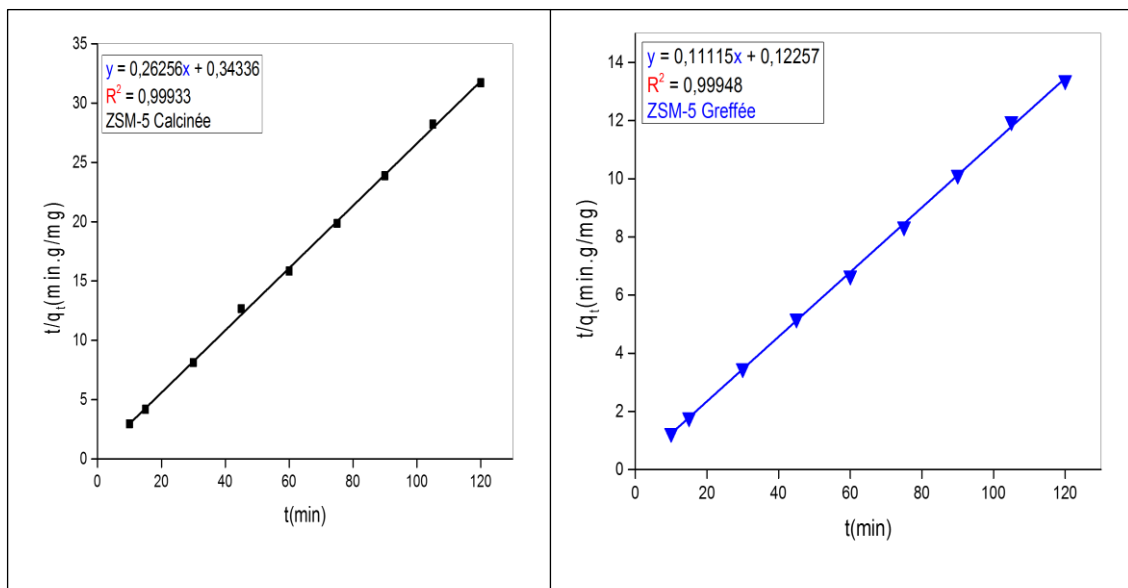


Figure III. 30: Modèle cinétique de pseudo-second ordre relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée

Le tableau III. 10 regroupe les paramètres et les coefficients de corrélation du modèle cinétique de pseudo-second ordre correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage.

Tableau III. 10: Paramètres du modèle cinétique de pseudo-second ordre correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Adsorbants	$q_{max(exp)} (mg/g)$	$q_{max(cal)} (mg/g)$	$k_2 (g/mg.min)$	R^2
13X Calcinée	7,09	7,28	0,04	0,99
13X Greffée	15,30	15,81	0,01	0,99
ZSM-5 Calcinée	3,78	3,80	0,20	0,99
ZSM-5 Greffée	8,99	8,99	0,10	0,99

D'après les résultats cités dans le tableau ci-dessus, on remarque que les valeurs du coefficient de corrélation sont très élevées ($R^2 = 0,99$) pour les quatre types de zéolithe et les valeurs théoriques de la quantité maximale adsorbée ($q_{max(cal)}$) calculées à l'aide de ce modèle sont très proches aux valeurs expérimentales ($q_{max(exp)}$). A partir des résultats du tableau, on peut également noter que la quantité maximale adsorbée est liée à la taille des pores au caractère hydrophobe de nos zéolithes. Les figures III. 29 et III. 30 montrent que les courbes tracées à l'aide du modèle cinétique de pseudo-second ordre sont parfaitement linéaires. Au vu de ces résultats, on peut dire que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est en bonne corrélation avec les données expérimentales de la cinétique d'adsorption du phénol sur nos matériaux greffés et non greffés.

III.11.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris décrit la vitesse de diffusion intraparticulaire des molécules d'adsorbat dans les pores d'adsorbant par la relation suivante :

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C' \dots\dots\dots(III.16)$$

Avec $K_D (mg/g.min^{1/2})$ est la constante de vitesse de diffusion intra -particulaire et $C' (mg/g)$ est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Pour déterminer les paramètres de ce modèle cinétique, en traçant q_t en fonction de \sqrt{t} . La courbe obtenues est une droite de pente K_D et d'ordonnée à l'origine C' .

La modélisation cinétique des données expérimentales de l'adsorption du phénol à l'aide du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire sont représentés dans les figures III .31 et III. 32

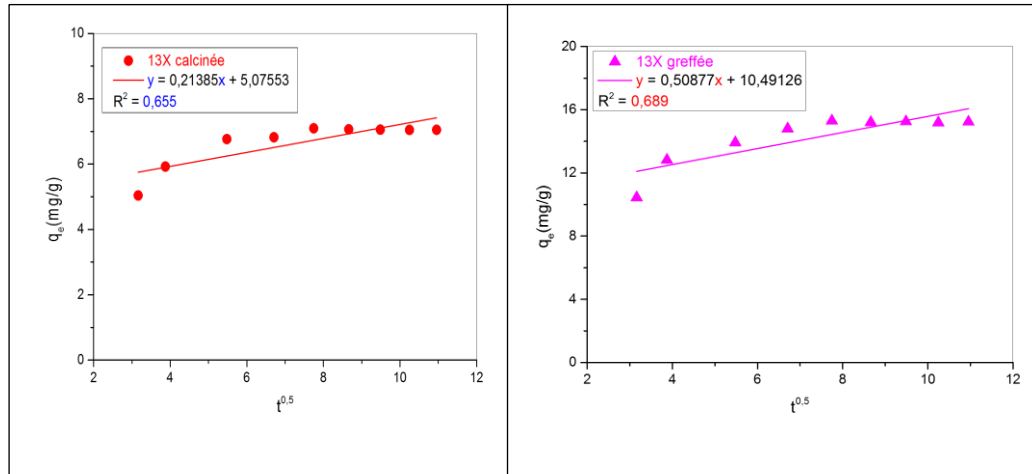


Figure III. 31: Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée

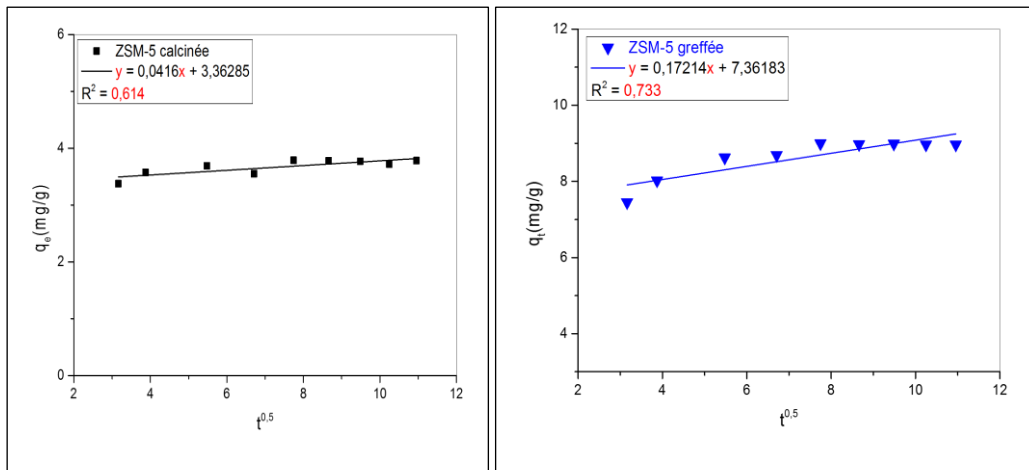


Figure III. 32: Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée

Les paramètres du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire et les coefficients de corrélation, correspondent à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III. 11: Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Adsorbants	K_D (mg/g . min ^{1/2})	C' (mg/g	R^2
13X Calcinée	0,21	5,07	0,65
13X Greffée	0,50	10,49	0,68
ZSM-5 Calcinée	0,04	3,36	0,61
ZSM-5 Greffée	0,17	7,36	0,73

D'après les figures III .31 et III. 32, on constate que les points expérimentaux peuvent organisés en deux droites, la première droite représente la diffusion dans les mésopores et la seconde

représente la diffusion dans des micropores. En outre, la déviation des premières lignes droites par rapport à l'origine indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape déterminante de la vitesse du mécanisme d'adsorption de phénol. Selon la littérature [19,20], les phénols sont principalement adsorbés à la surface externe des zéolithes. Les valeurs de la constante C' pour les zéolithes greffées sont plus grand par rapport à celles des zéolithes calcinées, ce qui signifie que l'effet de la couche limite des zéolithes greffées est grand par rapport à celui des zéolithes calcinées. Les valeurs du coefficient de corrélation R^2 qui sont relativement faibles (tableau III. 10) indiquent que le modèle de diffusion intraparticulaire ne décrit pas bien les quatre données expérimentales de l'adsorption de phénol par nos matériaux.

III.11.4. Modèle cinétique d'Elovich

Le modèle cinétique d'Elovich suppose que les sites d'adsorption sont énergiquement hétérogènes. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \dots\dots\dots(III.17)$$

Après intégration, l'équation d'Elovich peut s'écrire sous la forme suivant :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t) + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \dots\dots\dots(III.18)$$

Où q_t (mg/g) quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (min) ; α (mg/g.min) est la constante de la vitesse initiale d'adsorption ; β (g/mg) est la constante de vitesse de désorption.

Les paramètres du modèle cinétique d'Elovich (α et β) sont obtenus, en traçant q_t en fonction de $\ln(t)$. La courbe obtenue est droite de pente $\frac{1}{\beta}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$.

Les courbes de la cinétique d'adsorption du phénol, modélisée par l'équation d'Elovich, sont illustrée dans les figures III. 33 et III. 3

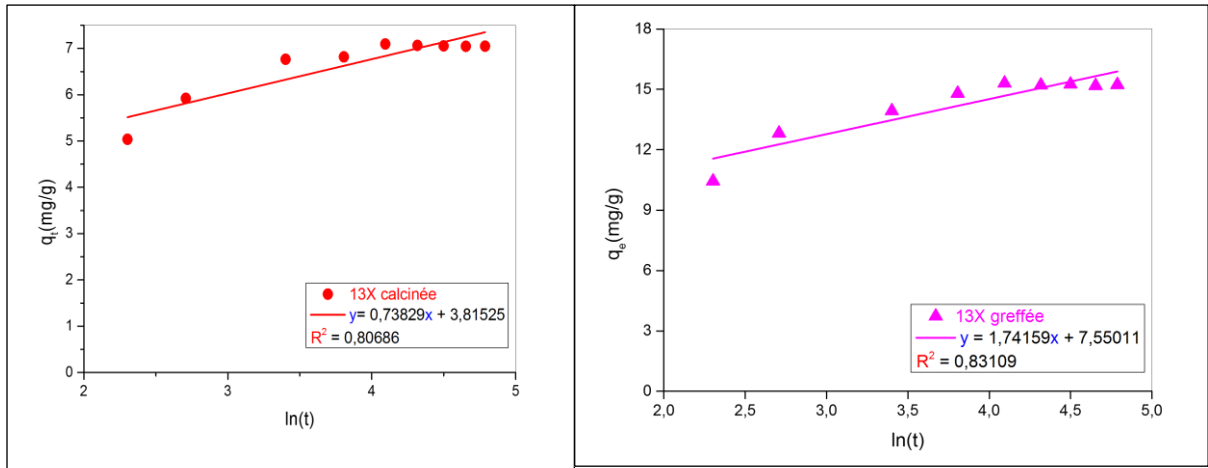


Figure III. 33:Modèle cinétique d'Elovich relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe 13X calcinée et greffée

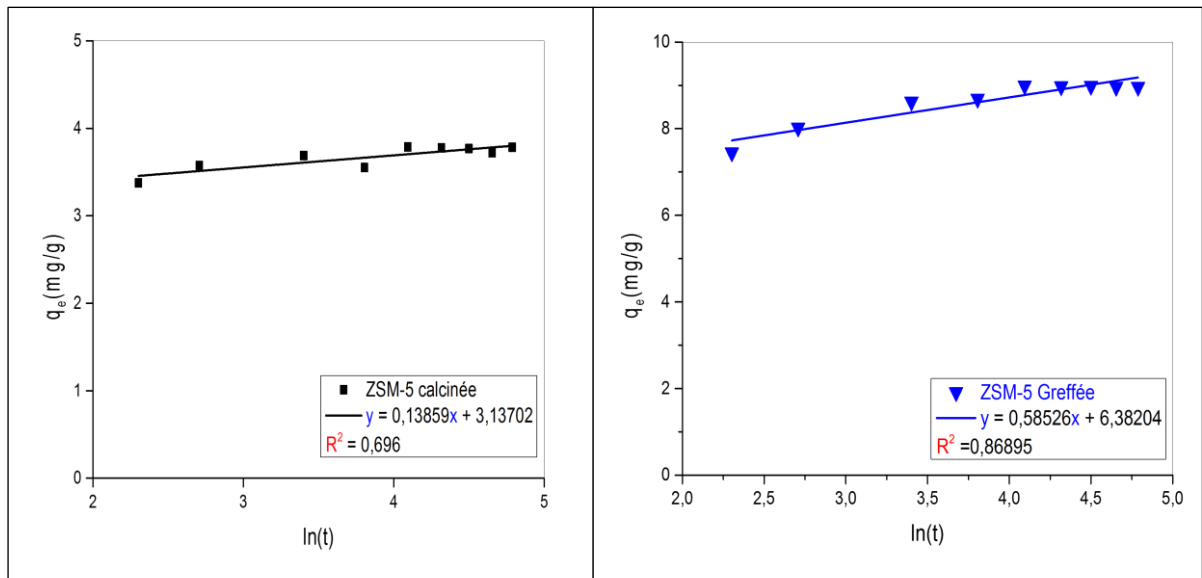


Figure III. 34:Modèle cinétique d'Elovich relative à l'adsorption du phénol par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée

Le tableau III.12 regroupe les paramètres et les coefficients de corrélation du modèle d'Elovich correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Tableau III. 12: Paramètres du modèle cinétique d'Elovich correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Adsorbants	α (mg/g.min)	β (g/mg)	R^2
13X Calcinée	129,57	1,35	0,80
13X Greffée	132,95	0,57	0,83
ZSM-5 Calcinée	$937,77.10^6$	7,21	0,69
ZSM-5 Greffée	31854,19	1,70	0,86

Selon les résultats obtenus par ce modèle (tableau III. 12), on observe que les coefficients de corrélation qui sont compris entre 0,696 et 0,868, ne sont pas satisfaisants par comparaison avec ceux trouvés à l'aide du modèle cinétique de pseudo-second ordre. Donc le modèle cinétique d'Elovich ne s'adapte pas bien avec la cinétique d'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage. Les coefficients α et β sont liés respectivement au taux de chimisorption et à la couverture de surface.

Les résultats de la cinétique d'adsorption du phénol par les quatre types zéolithes sont regroupés dans le Tableau III. 13. Ces résultats indiquent que l'ordre des modèles qui décrit mieux les données expérimentales de l'adsorption du phénol par nos zéolithes non greffées est *pseudo-second ordre* > *Elovich* > *pseudo-premier ordre* > *diffusion intraparticulaire*, et l'ordre des modèles qui décrit mieux l'ensembles des données expérimentales de l'adsorption du phénol par nos zéolithes greffées est *pseudo-second ordre* > *Elovich* > *pseudo-premier ordre* > *diffusion intraparticulaire*.

Tableau III. 13: Comparaison des paramètres de différents modèles cinétiques utilisés correspond à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Modèles	paramètres	Matériaux adsorbants			
		ZSM-5 calcinée	13X calcinée	ZSM-5 greffée	13X greffée
pseudo-premier ordre	q_{max} (mg/g)	3,78	7,09	8,99	15,30
	$q_{max(cal)}$ (mg/g)	0,43	1,48	1,46	4,15
	k_1 (min ⁻¹)	0,033	0,035	0,041	0,039
	R^2	0,64	0,80	0,76	0,86
pseudo-second ordre	q_{max} (mg/g)	3,78	7,09	8,99	15,30
	$q_{max(cal)}$ (mg/g)	3,80	7,28	8,99	15,81
	k_2 (g/mg.min)	0,20	0,044	0,10	0,017
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99
diffusion intraparticulaire	K_D (mg/g . min ^{1/2})	0,04	0,21	0,17	0,50
	C' (mg/g)	3,36	5,07	7,36	10,49
	R^2	0,61	0,65	0,73	0,68
Elovich	α (mg/g.min)	937,77.10 ⁶	129,57	31854,19	132,95
	β (mg/g)	7,21	1,35	1,70	0,57
	R^2	0,69	0,80	0,86	0,83

III.12. Etude thermodynamique de l'adsorption du phénol

L'étude thermodynamique conduit à la détermination des grandeurs thermodynamiques tels que l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre est très importante pour décrire énergétiquement le

processus d'adsorption. La variation de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°), indique le degré de spontanéité du processus d'adsorption et une valeur négative plus élevée reflète une adsorption plus énergétiquement favorable. La variation de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°) est défini comme :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \dots\dots\dots(\text{III.19})$$

Où k_d (L/g) est le coefficient de distribution, elle est calculé par la relation suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \dots\dots\dots(\text{III.20})$$

L'effet de la température sur le coefficient de distribution est déterminé par l'équation :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \dots\dots\dots(\text{III.21})$$

Et

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots(\text{III.22})$$

Les grandeurs thermodynamiques ΔH° et ΔS° peuvent être obtenues, en traçant $\ln k_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Le tracé est une droite dont la pente égale à $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\frac{\Delta S^\circ}{R}$.

L'influence de la température sur la capacité d'adsorption du phénol sur les quatre adsorbants a été étudiées entre $T = 298K$ et $T = 328K$.

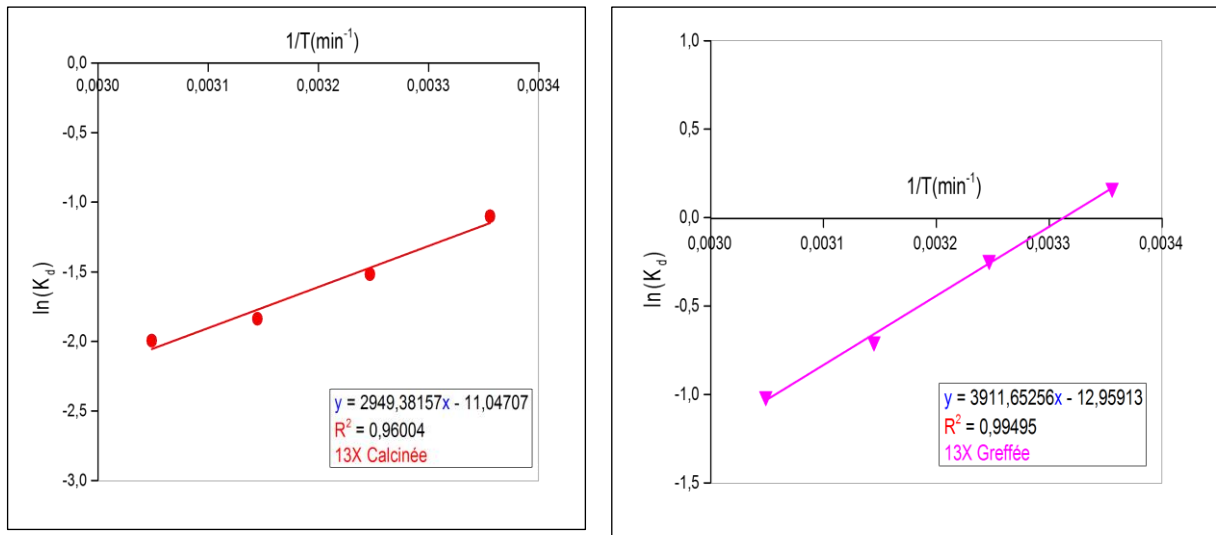


Figure III. 35: Relation entre la constante de distribution et la température relative à l'adsorption du par la zéolithe 13X calcinée et greffée

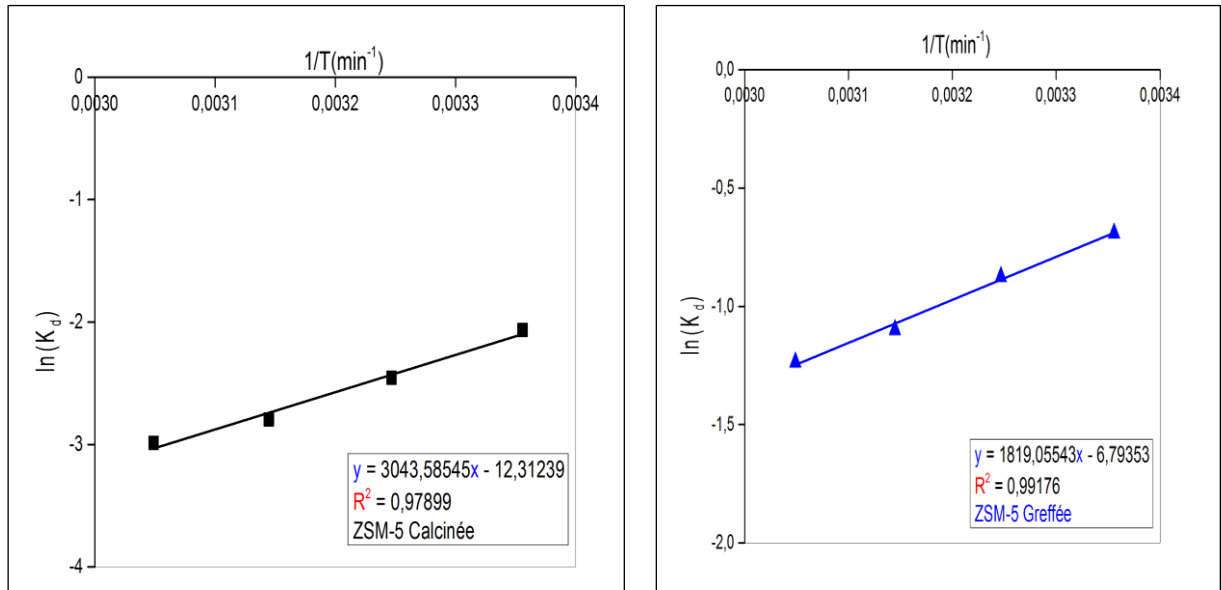


Figure III. 36: Relation entre la constante de distribution et la température relative à l'adsorption du par la zéolithe ZSM-5 calcinée et greffée

Les figures III. 35 et III. 36 présentent l'effet de la température sur la capacité d'adsorption pour les quatre types d'adsorbants. Ces figures montrent que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température, ce qui signifie que le processus d'adsorption du phénol serait exothermique ($\Delta H^\circ < 0$).

A partir de la figure III.37, on peut calculer les grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption (ΔH° , ΔS° et ΔG°).

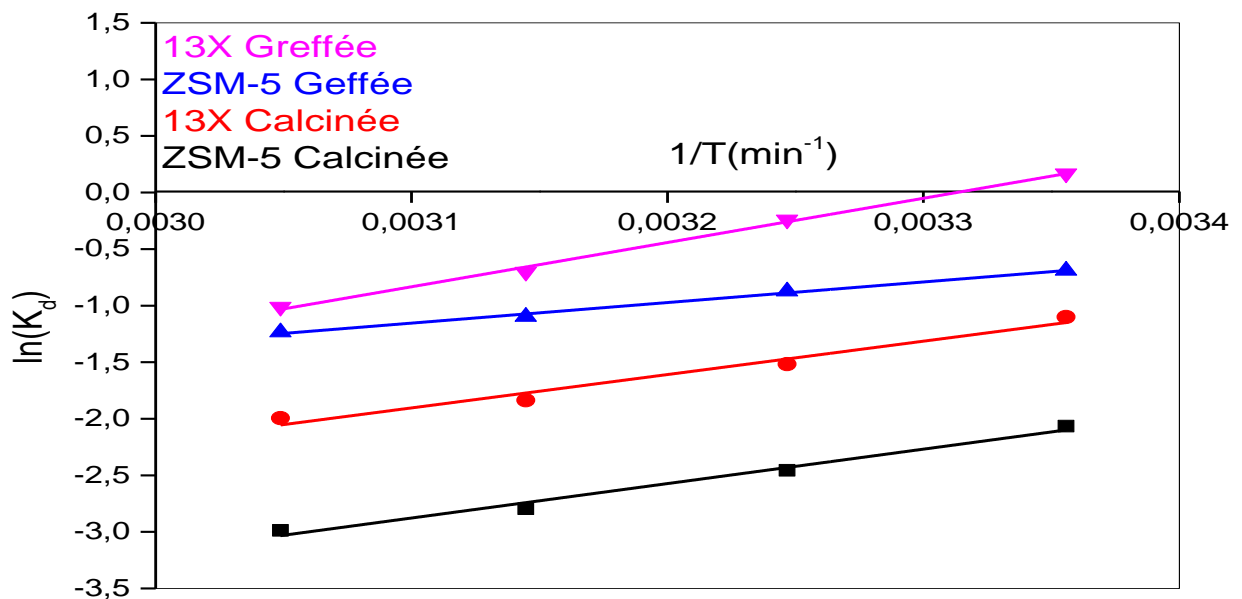


Figure III. 37 : Comparaison de la relation entre la constante de distribution et la température relative à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Le tableau III. 14 présente les résultats obtenus Pour les quatre matériaux adsorbants utilisés dans cette étude.

Tableau III. 14: Paramètres thermodynamiques correspondent à l'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage

Adsorbants	T(K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.k)	ΔG° (kJ/mol)	R ²
13X Calcinée	298	-24,52	-0,092	2,89	0,96
	308	-24,52	-0,092	3,81	
	318	-24,52	-0,092	4,73	
	328	-24,52	-0,092	5,65	
13X Greffée	298	-32,52	-0,108	-0,34	0,99
	308	-32,52	-0,108	0,74	
	318	-32,52	-0,108	1,82	
	328	-32,52	-0,108	2,90	
ZSM-5 Calcinée	298	-25,30	-0,102	5,09	0,97
	308	-25,30	-0,102	6,11	
	318	-25,30	-0,102	7,14	
	328	-25,30	-0,102	8,15	
ZSM-5 Greffée	298	-15,12	-0,056	1,56	0,99
	308	-15,12	-0,056	2,13	
	318	-15,12	-0,056	2,69	
	328	-15,12	-0,056	3,25	

Les résultats présentés dans le tableau ci-dessus montrent que les valeurs des deux grandeurs thermodynamiques ΔH° et ΔS° sont négatives et les valeurs de ΔG° sont positive, sauf pour la zéolithe 13X greffée à la température T= 298 qui est négative. La valeur négative de ΔG° indique que le processus d'adsorption est spontanée et les valeurs positives montrent que le processus d'adsorption est n'est pas spontanée et qu'il est accompagné par un processus d'absorption. La valeur négative de ΔH° démontre que le phénomène d'adsorption est exothermique, ce qui est en accord avec les observations expérimentales. Tous les valeurs de ΔH° sont inférieur à 40kJ/mol ce qui confirme que l'adsorption du phénol est de nature physique. La valeur négative de ΔS° suggère que l'organisation de l'adsorbat à l'interface solide/solution devient moins aléatoire.

Références bibliographiques

- [1] Koubaissy, B., Joly, G., & Magnoux, P. (2008). Adsorption and competitive adsorption on zeolites of nitrophenol compounds present in wastewater. *Industrial & engineering chemistry research*, 47(23), 9558-9565.
- [2] Mohammed, B. B., Yamni, K., Tijani, N., Alrashdi, A. A., Zouihri, H., Dehmani, Y., ... & Lgaz, H. (2019). Adsorptive removal of phenol using faujasite-type Y zeolite: Adsorption isotherms, kinetics and grand canonical Monte Carlo simulation studies. *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111997.
- [3] Roostaei, N., & Tezel, F. H. (2004). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*, 70(2), 157-164.
- [4] Khalid, M., Joly, G., Renaud, A., & Magnoux, P. (2004). Removal of phenol from water by adsorption using zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(17), 5275-5280.
- [5] Martucci, A., Pasti, L., Marchetti, N., Cavazzini, A., Dondi, F., & Alberti, A. (2012). Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 148(1), 174-183.
- [6] Chaouati, N., Soualah, A., & Chater, M. (2013). Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation. *Comptes Rendus Chimie*, 16(3), 222-228.
- [7] Saravanakumar, K., & Kumar, A. (2013). Removal of phenol from aqueous solution by adsorption using zeolite. *African journal of agricultural research*, 8(23), 2965-2969.
- [8] Shanshool, J., & Sabri, L. S. (2009). Removal of phenol pollutants by modification molecular sieves 13X. *Engineering and Technology Journal*, 27(15).
- [9] Cheng, W. P., Gao, W., Cui, X., Ma, J. H., & Li, R. F. (2016). Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 192-198.
- [10] Damjanović, L., Rakić, V., Rac, V., Stošić, D., & Auroux, A. (2010). The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents. *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 477-484.
- [11] Caetano, M., Valderrama, C., Farran, A., & Cortina, J. L. (2009). Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 338(2), 402-409.
- [12] Cañizares, P., Carmona, M., Baraza, O., Delgado, A., & Rodrigo, M. A. (2006). Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *Journal of hazardous materials*, 131(1-3), 243-248.
- [13] Dursun, A. Y., & Kalayci, C. S. (2005). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin. *Journal of hazardous materials*, 123(1-3), 151-157.
- [14] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.
- [15] Allen, S. J., Mckay, G., & Porter, J. F. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of colloid and interface science*, 280(2), 322-333.

[16] Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F., & Robert, C. (2007). Removal of CI Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 53(1), 97-110.

[17] Alberti, G., Amendola, V., Pesavento, M., & Biesuz, R. (2012). Beyond the synthesis of novel solid phases: review on modelling of sorption phenomena. *Coordination Chemistry Reviews*, 256(1-2), 28-45.

[18] Chen, X. (2015). Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information*, 6(1), 14-22.

[19] Yousef, R. I., & El-Eswed, B. (2009). The effect of pH on the adsorption of phenol and chlorophenols onto natural zeolite. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 334(1-3), 92-99.

[20] Yousef, R. I., El-Eswed, B., & Ala'a, H. (2011). Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical engineering journal*, 171(3), 1143

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail de recherche est de synthétiser des matériaux hybride organique-inorganique en fonctionnalisant des groupes organiques à la surface de deux types de zéolithe commerciale ZSM-5 et 13X par la méthode post-synthèse et ensuite d'étudier l'adsorption du phénol, un micropolluants organique susceptible d'être présent dans les eaux, par nos matériaux avant et après fonctionnalisation.

La première partie de ce travail consiste à greffer des groupements organiques de type triméthylsilyle (TMS) à la surface des zéolithes par silylation afin d'obtenir des matériaux hybrides plus hydrophobe. L'hydrophobicité de surface est définie comme l'absence d'une forte adsorption des composés polaires, notamment de l'eau. Cela empêche le blocage des pores par les molécules d'eau, fournissant ainsi plus de pores pour la diffusion et l'adsorption des micropolluants organiques.

La fonctionnalisation de nos matériaux zéolithiques a été confirmé par plusieurs techniques de caractérisation, tels que la DRX, FTIR, BET et MEB. Les résultats de DRX montrent que le greffage des groupes organiques à la surface de zéolithes ne détruit pas la structure cristalline des zéolithes. L'analyse par FTIR indique la disparition ou la diminution de la bande d'absorption caractérisant les groupements silanols libres et l'apparition de nouvelles bandes d'absorption correspondant aux liaisons C-H des groupe triméthylsilyl Si-(CH₃)₃ ce qui confirme le greffage de ces groupes à la surface des zéolithes. D'après les résultats de l'analyse par BET, on a constaté une diminution de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre des pores, cela peut être due au remplacement des groupements silanols existant à l'intérieur des pores par des groupes triméthylsilyl Si-(CH₃)₃. La comparaison des images MEB de nos zéolithes avant et après greffage indique une diminution de l'homogénéité de la morphologie de la surface des zéolithes après fonctionnalisation.

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que la modification de certaines propriétés physicochimiques sans affecter la structure cristalline de zéolithe est possible et que la méthode de fonctionnalisation par silylation dite post-synthèse, utilisé dans ce travail de recherche, est efficace.

La deuxième partie de ce travail concerne l'étude de l'application de nos matériaux zéolithiques avant et après fonctionnalisation dans l'adsorption du phénol présent dans l'eau.

L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch. Les résultats ont montré que l'adsorption du phénol est rapide où l'équilibre est atteint au bout de 60 minutes. L'effet de la masse de l'adsorbant, la

concentration initiale du polluant, le temps de contact, le pH de la solution et la température ont été examinés.

D'après nos résultats on a observé que l'élimination du phénol par nos matériaux zéolithiques est possible dans un intervalle de pH allant de 4 jusqu'à 8, mais elle est plus important à $\text{pH} = 5.5$.

L'étude de l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après fonctionnalisation a montré que la capacité d'adsorption du phénol a été diminué quand la température augmente.

Les données expérimentales de l'isotherme d'adsorption du phénol par nos zéolithes ont été modélisé par le modèle de Langmuir, Freundlich, Temkin et R-D. Les résultats obtenus montrent que l'isotherme d'adsorption du phénol par les zéolithes ZSM-5 et 13X avant greffage obéit bien au modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.995$ pour la zéolithe ZSM-5 calcinée et $R^2 = 0.990$ pour la zéolithe 13X calcinée. Cependant, l'isotherme d'adsorption du phénol par les zéolithes ZSM-5 et 13X après greffage obéit bien au modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.985$ pour la zéolithe ZSM-5 greffée et $R^2 = 0.985$ pour la zéolithe 13X greffée ce qui indique que la surface de nos zéolithes après greffage contient des groupements fonctionnels différents.

L'étude de la cinétique d'adsorption du phénol sur nos zéolithes avant et après fonctionnalisation a montré que le processus d'adsorption suit le modèle du pseudo second ordre. La diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante qui contrôle l'adsorption du phénol sur les différentes zéolithes.

L'étude thermodynamique nous a permis de conclure que le phénomène d'adsorption du phénol par nos matériaux est non spontané, sauf pour la zéolithe 13X greffée à la température $T = 298$ qui est spontanée, et exothermique et les valeurs de la variation d'enthalpie des quatre matériaux confirmant que le phénomène d'adsorption est de type physique.

Les résultats de notre travail montrent que la capacité d'adsorption du phénol par les zéolithes après fonctionnalisation a été amélioré avec un pourcentage d'environ 35% par comparaison avec la capacité d'adsorption par les zéolithes avant fonctionnalisation, ça signifie que la modification des propriétés physicochimique de la surface de zéolithes par silylation augmente leur caractère hydrophobe et par conséquent augmente leur pouvoir adsorbant. Elles indiquent également que la capacité d'adsorption du phénol par nos zéolithes avant et après greffage est dans l'ordre suivant 13X greffée > ZSM-5 greffée > 13X calcinée > ZSM-5 calcinée, ça signifie que la capacité d'adsorption du phénol dépend aussi de la taille des pores de zéolithes. Cela nous permet de conclure que la

capacité d'adsorption des composés organiques susceptibles présent dans l'eau dépend de l'hydrophobicité et de la taille des pores de zéolithes utilisées.

D'après les résultats obtenus par cette étude, il est important de signaler que l'utilisation et l'exploitation de ce type de matériaux est très intéressant à cause de son efficacité et de sa possibilité de régénération, et que cette étude doit être poursuivie par :

- ✚ L'utilisation de ces zéolithes greffées pour l'adsorption des autres types de polluants organiques des eaux usées.
- ✚ Des test d'adsorption de micropolluants inorganiques et des colorants par nos matériaux modifiés.
- ✚ La fonctionnalisation de nos matériaux par d'autres types de composés d'organosilane pour avoir de nouveaux matériaux avec d'autres propriétés physico-chimiques.
- ✚ La fonctionnalisation de différents types de zéolithes par d'autres composés dans le but d'obtenir de nouveaux matériaux capables d'adsorber les micropolluants organiques et inorganiques.

Annexe

Principales méthodes de caractérisation physico-chimiques des matériaux

Sommaire de l'Annexe

INTRODUCTION	1
1. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	1
1.1 Introduction.....	1
1.2. Principe de la DRX.....	2
2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMER DE FOURIER (TF-IR)	3
2.1. Introduction.....	3
2.2. Principe.....	4
3. ANALYSE PAR BET (ADSORPTION-DESORPTION D'AZOTE)	5
3.1. Introduction.....	5
3.2. Principe.....	6
3.3. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET.....	6
3.3.2. Volume poreux total et rayon moyen des pores.....	9
4. LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	9
4.1. Introduction.....	9
4.2. Principe.....	9
5. ANALYSES THERMIQUES	11
5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	11
5.1.1. Introduction.....	11
5.1.2. Principe.....	12
5.2. Analyse thermique différentielle (ATD).....	13
5.2.1. Introduction.....	13
5.2.2. Principe.....	13
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	15

Introduction

Pour comprendre la composition d'un matériau, il est essentiel de le caractériser, c'est-à-dire d'analyser ses propriétés. Il existe différentes techniques de caractérisation des matériaux basées sur différents principes physiques de base : interactions rayonnement-matière, interaction chaleur-matière et l'analyse de la structure poreuse. Dans ce chapitre, Les principaux techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des matériaux poreux qui sont la diffraction des rayons X, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (TF-IR), Analyse par BET (Adsorption-désorption d'azote), La microscopie électronique à balayage (MEB) et les analyses thermiques (ATG et ATD)

1. Diffraction des rayons X (DRX)

1.1 Introduction

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été établie en 1913 avec la réalisation des premières expériences de Von Laüe. Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1 Å (limite des rayons γ) à 100 Å (limite de l'U.V. lointain). En termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 - 100 keV [1].

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique d'analyse physico-chimique qualitative et quantitative non destructive. Elle est principalement utilisée pour déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un échantillon et d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure cristallographique (paramètres de maille, positions atomique, ...) de matériaux naturels ou synthétisés. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Parmi les interactions possibles, il y a la « diffusion élastique », Dans laquelle, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique, ils sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en gardant la même énergie, la même longueur d'onde [2].

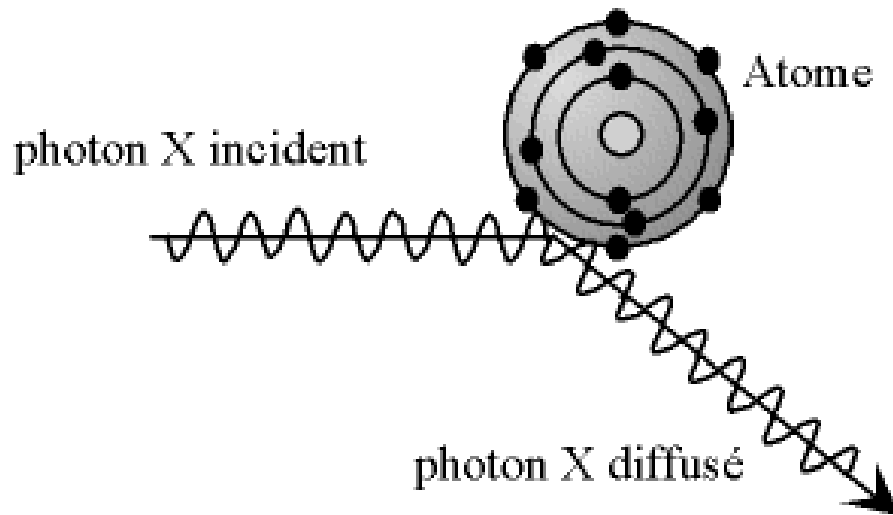


Figure. 1: Diffusion élastique

1.2. Principe de la DRX

La DRX utilise un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle de longueur d'onde connue qui frappe un cristal est diffracté par un ensemble de plans réticulaires (plans d'atomes ordonnés sur le réseau cristallin) d'indice de Miller (h,k,l) [2] rencontrés sous un certain angle (θ).

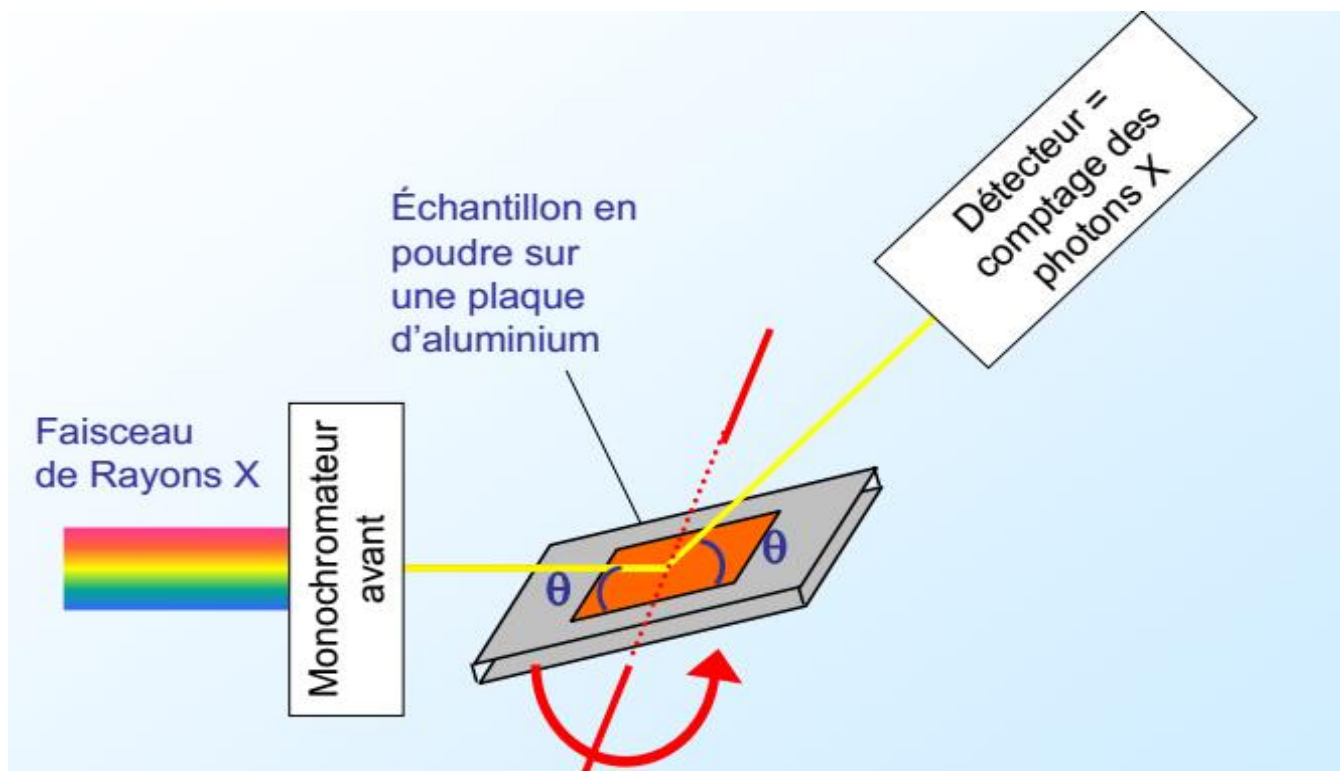


Figure. 2: Principe de la diffraction des rayons x

Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux d'une manière constructives dans certaines directions spécifiques déterminées par la loi de Bragg, qui dépend de la longueur d'onde des rayons X et de la distance entre deux plans réticulaires (d_{hkl}).

$$n\lambda = 2d \sin (\Theta) \dots\dots\dots(1)$$

où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X.

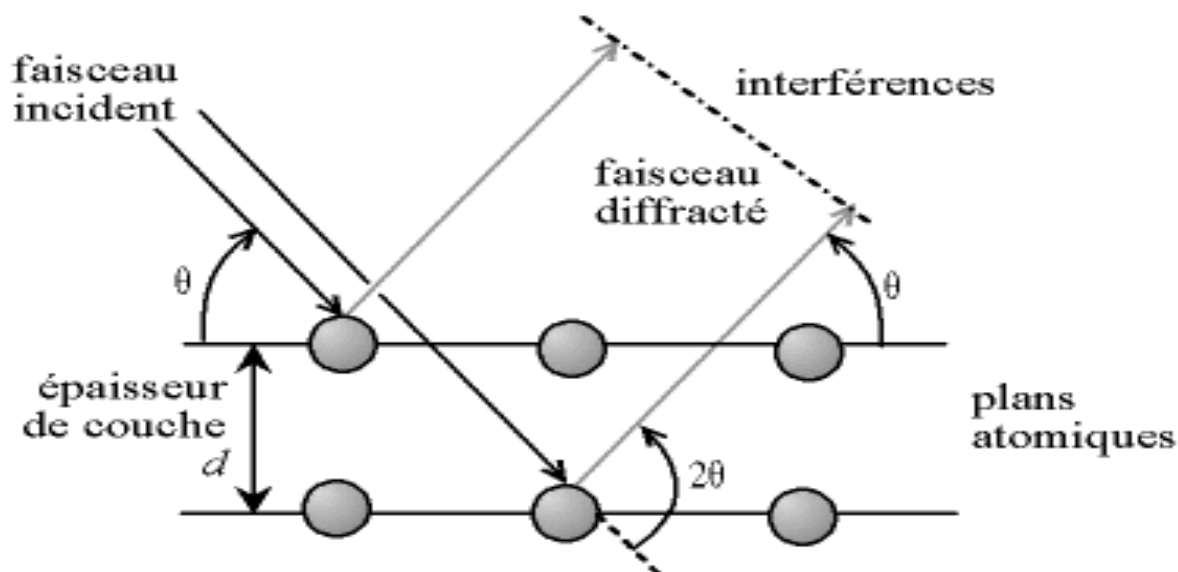


Figure. 3: Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

Les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface de l'échantillon sont collectés par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification du (ou des) composé(s) en présence. En mesurant l'angle et l'intensité des rayons diffractés, on peut déterminer les dimensions de la maille, les symétries de la structure cristalline et d'autres informations structurales [3].

2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (TF-IR)

2.1. Introduction

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est l'une des techniques spectroscopiques d'analyse physico-chimique les plus couramment utilisées dans le domaine de la chimie organique et inorganique. Il s'agit tout simplement de la mesure d'absorption d'un rayonnement infrarouge de différentes fréquences par un échantillon positionné sur le trajet d'un faisceau (FTIR). Le principal objectif de l'analyse spectroscopique (FTIR) est de déterminer les groupes fonctionnels chimiques dans l'échantillon. Différents groupes fonctionnels absorbent les fréquences caractéristiques du rayonnement (FTIR). En utilisant divers accessoires d'échantillonnage, les spectromètres infrarouges peuvent accepter une large gamme de types d'échantillons tels que les gaz, les liquides et les solides. Ainsi, la spectroscopie (FTIR) est un outil important et populaire pour l'élucidation structurale et l'identification des composés [4].

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'idée de l'interférence de rayonnement entre deux faisceaux pour produire un interférogramme. Un interférogramme est un signal produit en fonction du changement de trajet entre les deux faisceaux. Les deux domaines de distance et de fréquence sont interconvertibles par la méthode mathématique de la transformation de Fourier [5].

La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000 cm^{-1} ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm^{-1} et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm^{-1} [6]

2.2. Principe

Dans un spectromètre (FTIR), le rayonnement infrarouge émergeant d'une source passe à travers un interféromètre puis à travers l'échantillon avant d'atteindre le détecteur. Lors de l'amplification du signal, dans laquelle les contributions haute fréquence ont été éliminées par un filtre, les données sont converties sous une forme numérique par un convertisseur analogique-numérique et transférées à l'ordinateur pour une transformation de Fourier.

Le principe de l'analyse est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Ce rayonnement infrarouge absorbé par le matériau provoque la vibration des liaisons chimiques des molécules [7,8]. Chaque liaison vibre à sa propre longueur d'onde et chacune de ces vibrations donne lieu à une absorption. Cette absorption est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 400 cm^{-1}). Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour obtenir des informations sur la structure et l'identité du matériau irradié.

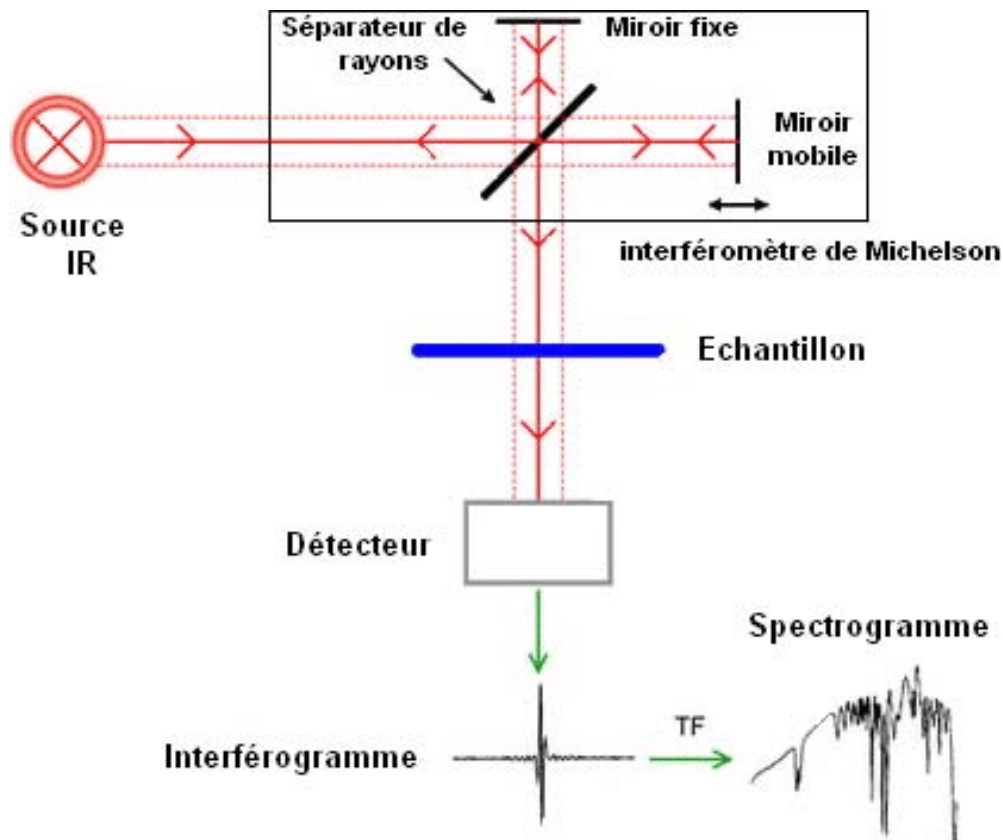


Figure. 4: Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge

La détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques permet d'identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau. Les groupements fonctionnels sont généralement détectés par l'absence ou la présence des bandes d'absorption enregistrées sur un spectre infrarouge. L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une substance, dépend de ses constituants et du type de liaisons qui les reliait.

3. Analyse par BET (Adsorption-désorption d'azote)

3.1. Introduction

Les mesures d'adsorption de gaz sont largement utilisées pour la caractérisation d'une variété de solides poreux (par exemple oxydes, carbones, zéolites et polymères organiques). L'application de la physisorption (adsorption physique) a une importance particulière pour la détermination de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores des catalyseurs, adsorbants industriels, pigments, charges et autres matériaux. L'azote (à 77 K) est le gaz recommandé pour déterminer la surface spécifique et la distribution de la taille des pores des matériaux. La caractérisation texturale des solides par physisorption est l'adsorption de l'azote à une température de 77 K. L'adsorption est un phénomène de surface où des molécules de gaz

ou de liquide (adsorbat) se fixent sur la surface d'un solide (adsorbant). Le phénomène inverse s'appelle la désorption et a lieu lorsque les molécules se détachent de la surface. L'augmentation progressive de la pression de ce gaz, jusqu'à la pression de vapeur saturante, suivie d'une désorption permet l'obtention d'une isotherme complète. La technique est utilisée pour l'étude de l'aire spécifique et de la porosité des matériaux [9].

3.2. Principe

Le principe de cette technique de caractérisation est basé sur l'adsorption des molécules du gaz d'azote à une température de 77 K sur la surface du matériau analysé. L'adsorption du gaz en fonction de sa pression à température constante constitue une isotherme d'adsorption. L'isotherme d'adsorption est obtenue en mesurant la quantité de gaz adsorbé sur une large gamme de pressions relatives d'équilibre (p/p_0) du gaz (entre 0 et la pression de vapeur saturante) à une température constante. Inversement, les isothermes de désorption sont obtenus en mesurant le gaz éliminé lorsque la pression est réduite.

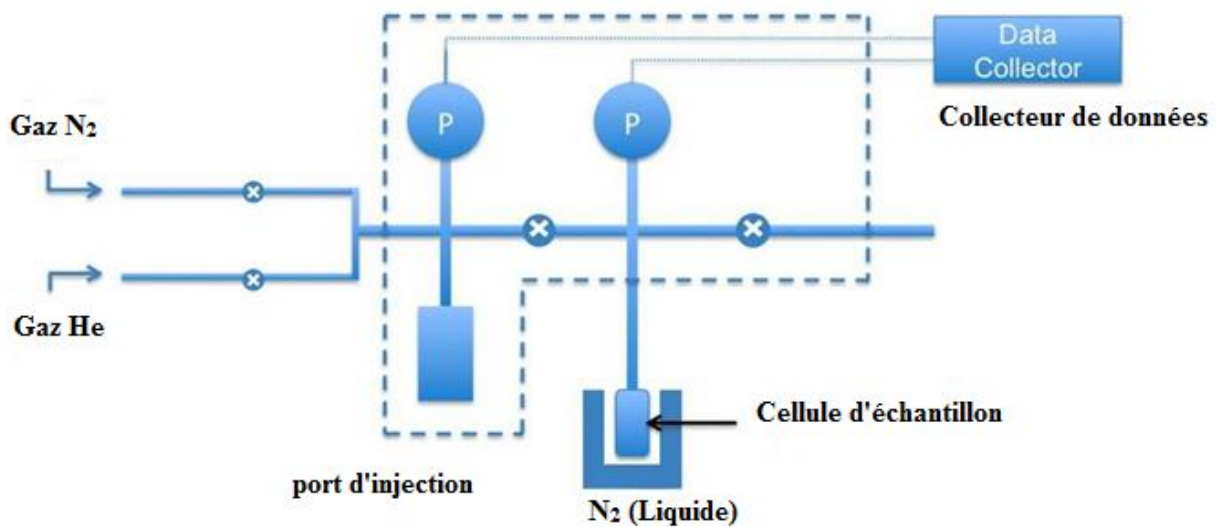


Figure. 5 : Principe de la méthode de BET

L'exploitation des données issues de ces isothermes d'adsorption, en utilisant la méthode de Brunauer, Emmet, Teller (BET), permet d'accéder à la texture poreuse des solides, qui sont la surface spécifique, la distribution des pores et leur volume.

3.3. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

La méthode Brunauer – Emmett – Teller [10 - 12] reste la méthode la plus utilisée pour mesurer la surface spécifique des matériaux poreux. Pour rendre compte des spécificités de l'adsorption physique où chaque molécule adsorbée peut servir de site d'adsorption pour une

autre molécule, Brunnauer, Emmet et Teller (B.E.T.) ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Tous les sites d'adsorption ont la même énergie d'adsorption pour l'adsorbat.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées.
- Les molécules adsorbées formant une couche donnée constituent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante.
- Le nombre de couches adsorbées tend vers à l'infini
- La couche la plus haute est en équilibre avec la phase vapeur

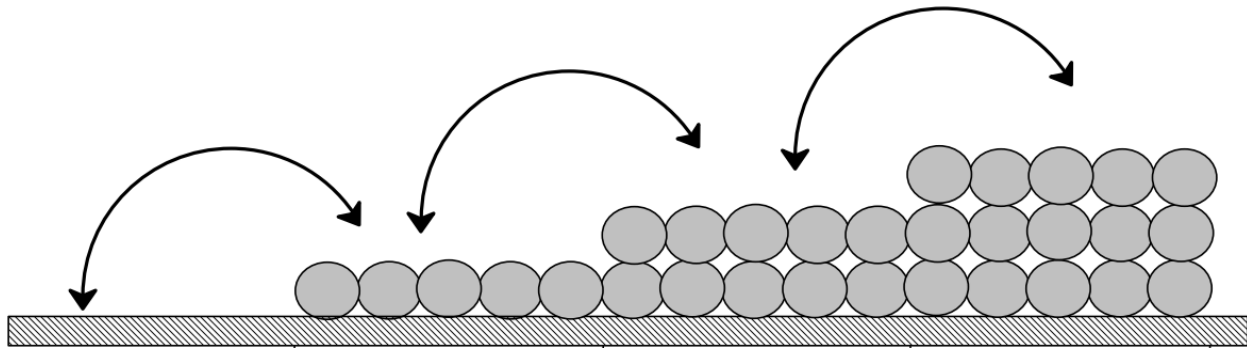


Figure. 6 : Adsorption en multicouche

Cette technique consiste à déterminer la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

L'équation de **BET** [13] qui décrit l'adsorption physique d'un gaz sur un solide permet de déterminer le volume de gaz adsorbé en monocouche (V_m). L'expression linéarisée de cette équation est utilisée dans le domaine de formation de la monocouche ($0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35$) [9]:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{(C-1)}{V_m C} * \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{V_m C} \dots\dots\dots(2)$$

Où V est le volume de gaz adsorbée, P est la pression d'équilibre de gaz adsorbée, P_0 est la pression de saturation de gaz adsorbée, V_m est le volume de gaz adsorbé en monocouche et C est la constante de **BET** ($C = \exp\left(\frac{E_1-E_L}{RT}\right)$) Où E_1 est la chaleur d'adsorption de la première couche et E_L est la chaleur de vaporisation de gaz).

La relation B.E.T. est en général vérifiée aux faibles pressions partielles, pour $\frac{p}{p_0} < 0.35$. En traçant $\frac{P}{V(P_0-P)}$, en fonction de $\frac{P}{P_0}$, on obtient une droite de pente $\frac{(C-1)}{V_m C}$ et d'ordonnée à

l'origine $\frac{1}{V_m C}$ La pente et l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire des points expérimentaux permettent alors de calculer le volume d'une monocouche V_m et la constante C . Une fois ce volume V_m connu, la surface totale et la surface spécifique de l'échantillon peut être calculée.

$$S_T = n \cdot S_m \dots \dots \dots (3)$$

Où S_T est la surface totale de l'échantillon, n est nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche et S_m est la surface d'une molécule de gaz (pour l'azote (N_2) à une température de 77K, $S_m = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$).

La surface totale de l'échantillon peut exprimer en fonction du volume de gaz adsorbée en monocouche V_m par la relation :

$$S_T = \frac{V_m \cdot N_A}{V_{mol}} \cdot S_m \dots \dots \dots (4)$$

Où V_m est le volume de gaz adsorbée en monocouche, N_A est Le nombre d'AVOGADRO et V_{mol} est le volume molaire des gaz parfaits ($22,4 \text{ L/mol}$).

La surface spécifique qui représente la surface totale par unité de masse du matériau accessible aux atomes et aux molécules est calculée par la relation :

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot S_m}{V_{mol} \cdot m} \dots \dots \dots (5)$$

Où S_{BET} est la surface spécifique de l'échantillon (en m^2/g) et m est la masse de l'échantillon (en g)

La valeur de la constante C donne une indication sur l'énergie d'adsorption des molécules à la surface de la première couche. Si la constante C est élevé, l'adsorption des molécules gazeuses se fera davantage pour réaliser d'abord la monocouche et seulement après débutera l'adsorption multicouches.

3.3.1. Distribution des dimensions des pores

Il est souvent important de connaître la répartition de la dimension des pores. Le paramètre dimensionnel est le rayon du pore (ou son diamètre). Dans le cas de pores cylindriques, le rayon d'un pore est clairement déterminé ; il l'est moins dans un capillaire, même tubulaire, dont la forme est quelconque. On peut alors l'assimiler au rayon équivalent d'un pore cylindrique ayant la même aire de section droite.

3. 3.2. Volume poreux total et rayon moyen des pores

Pour déterminer le volume total des pores, il est nécessaire de mesurer le volume total V_T adsorbé à une pression relative la plus élevée possible. L'hypothèse des pores cylindriques permet de calculer le rayon moyen des pores à partir du volume total adsorbé V_T et de la surface S_{BET} mesurée par la méthode B.E.T.

$$r_{moyen} = \frac{2V_T}{S_{BET}} \dots \dots \dots (6)$$

4. Le microscope électronique à balayage (MEB)

4.1. Introduction

Le microscope électronique à balayage (**MEB**) est un appareil multifonctionnel, dont les premiers modèles ont été commercialisés vers le milieu des années 60, qui permet de visualiser la surface de toute sorte d'échantillons avec un fort grossissement et une grande profondeur de champ (effet relief). Contrairement aux microscopes optiques, qui utilisent des photons pour observer la matière avec des grossissements de quelques unités à mille fois (des détails de l'ordre du micromètre), les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau très fin d'électrons permettant d'atteindre des grossissements encore plus importants pouvant atteindre un million de fois (des détails de l'ordre du nanomètre) [14].

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse très intéressante, elle peut fournir des informations sur la morphologie, la topologie et la composition chimique des matériaux. Dès lors, un examen par microscopie électronique constitue fréquemment la première étape de l'étude de la surface d'un matériau. Elle est utilisée en chimie, métallurgie, géologie, médecine, biologie. Ainsi, le microscope électronique à balayage peut être utilisé à la fois pour faire une image de la topographie de l'échantillon avec un grossissement pouvant atteindre plusieurs millions de fois (caractérisation morphologique) et pour déterminer la nature des atomes constituant l'échantillon (caractérisation chimique).

4.2. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur les interactions électrons matière. Son principe consiste à balayer, point par point, la surface de l'échantillon à observer par un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons et accélérés sous une différence de potentiel donnée. L'interaction entre ces électrons et l'échantillon provoque l'émission de nouveaux électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et électrons Auger) et des rayons X, qui vont être captés par des détecteurs spécifiques disposés autour de l'échantillon :

- Les électrons secondaires de basse énergie qui proviennent des couches superficielles de l'échantillon permettent d'obtenir des images caractéristiques de sa surface (contour, morphologie, etc.)
- Les électrons rétrodiffusés, qui sont sensibles à la nature des atomes qui constituent l'échantillon, permettent de distinguer sur les images des zones de composition chimique différente.
- Les électrons Auger permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique de la surface de l'échantillon.
- les rayons X (ou photons X) permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique élémentaire de l'échantillon (microanalyse X) [15].

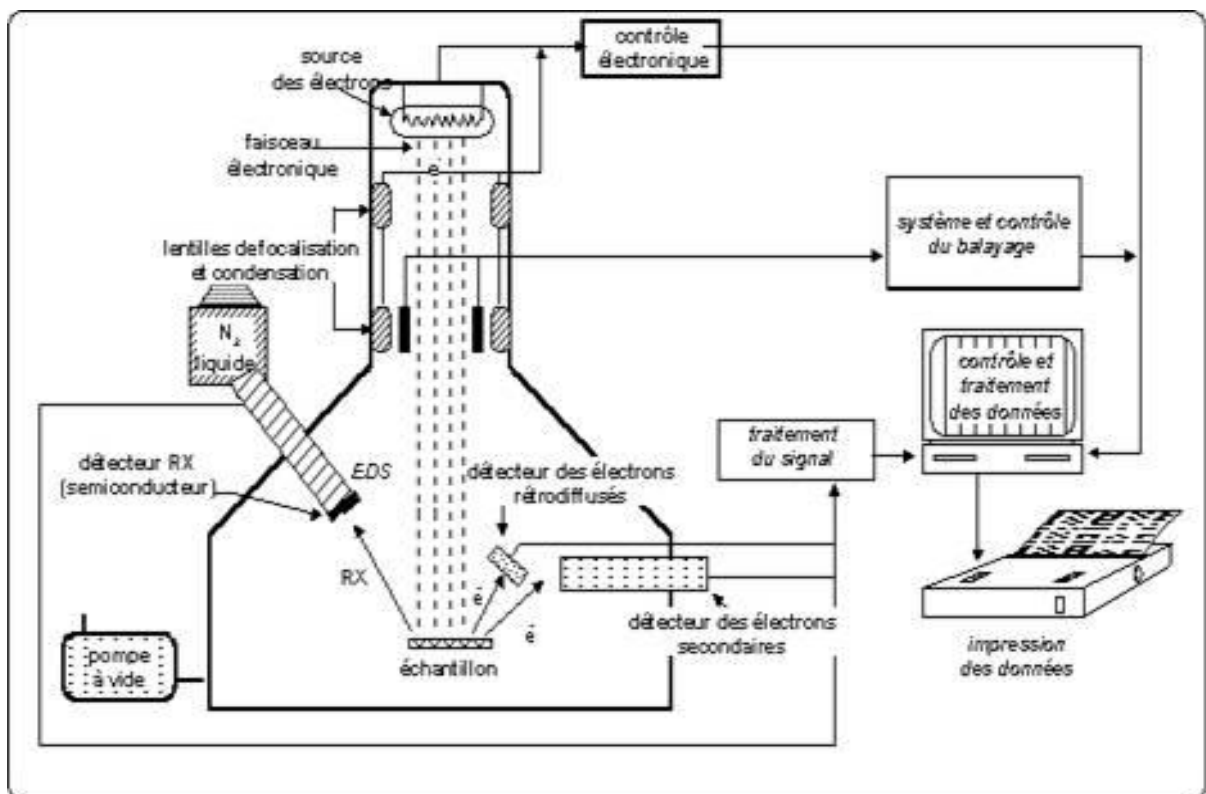


Figure. 7: Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB)

Ces particules sont amplifiées puis détectés et convertis en un signal électrique par différents détecteurs (détecteur d'électrons secondaires, détecteur d'électrons rétrodiffuseurs). L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief. La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat et doit être conducteur

d'électricité ou rendu conducteur par dépôt d'une couche mince de métal ou de graphite (métallisation sous vide), afin d'éviter l'accumulation de charges électriques à sa surface et la présence gênante de zones « lumineuses » sur l'image [16,17].

5. Analyses thermiques

Les analyses thermiques sont des techniques utilisées pour déterminer les propriétés physiques ou chimiques des matériaux lorsqu'elles sont chauffées, refroidies ou maintenues à température constante. Ces techniques remontent à 1887, lorsque Henry Le Chatelier réalisa ses premières mesures thermométriques sur les argiles. Depuis lors, les scientifiques des matériaux sont fascinés par les analyse thermiques en raison de leur double caractéristique : elles fournissent non seulement des informations analytiques sur les propriétés de base des matériaux, mais sont également un outil d'ingénierie de base essentiel au développement de produits industriels.

Théoriquement, toutes les techniques d'analyse thermique mesurent simplement le changement d'une propriété spécifique (masse, enthalpie,) d'un matériau en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère [18].

Ces techniques présentent souvent un caractère dynamique, c'est-à-dire que les mesures s'effectuent pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon, généralement placé dans une enceinte dont le programme de températures est contrôlé. Elles sont aussi appliquées d'une manière statique, en régime isotherme ou isobare, pour réaliser les conditions les plus favorables à l'établissement de l'équilibre thermodynamique.

La gamme de températures la plus couramment explorée s'étend depuis la température ordinaire jusqu'à 1 000 °C, mais certaines des techniques font appel à un domaine beaucoup plus large, allant des valeurs proches du zéro absolu jusqu'à 2 400 °C environ.

5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

5.1.1. Introduction

L'analyse thermogravimétrique est une technique expérimentale qui mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous

atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...) [19].

5.1.2. Principe

La technique de la thermogravimétrie repose sur les variations de masse d'un matériau soumis soit à une loi de chauffe définie par des paliers de température en fonction du temps (mode isotherme) soit à une loi déterminée par élévation constante de la vitesse de chauffe.

Le dispositif constitué d'une microbalance et d'un système de chauffage mesure les gains ou pertes enregistrées, ensuite, par un système d'acquisition. La thermogravimétrie permet, ainsi, d'obtenir une quantification de la perte d'éléments constituant les matériaux et de surveiller leurs stabilités thermiques [20,21].

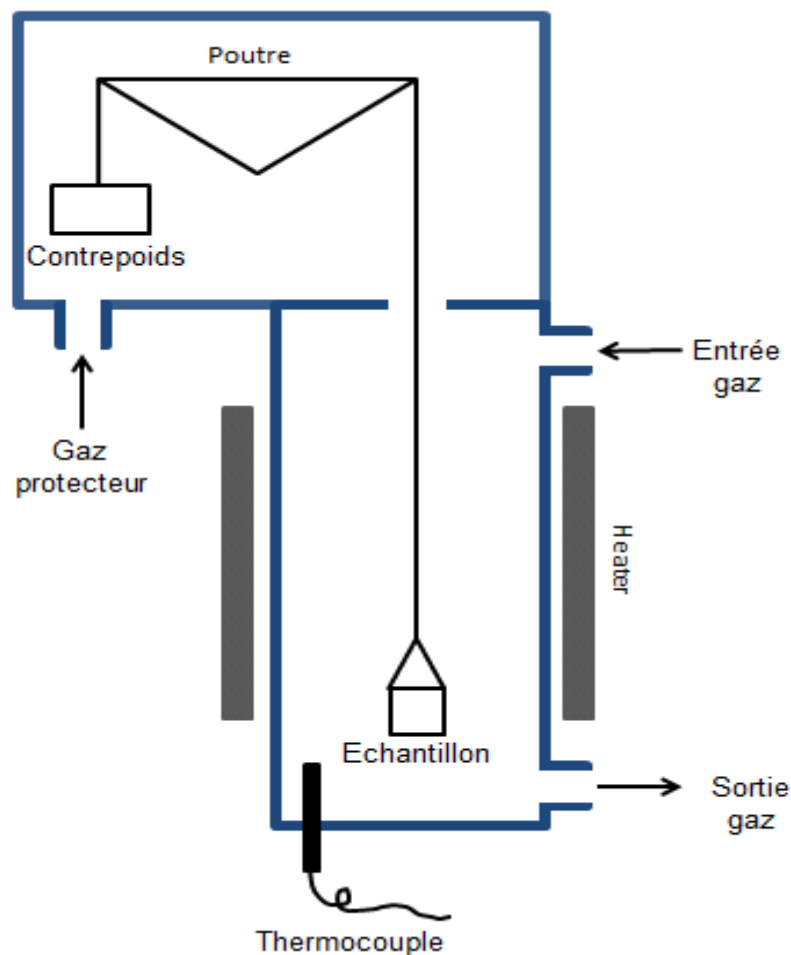


Figure. 8: Schéma de l'analyseur Thermogravimétrique (ATG).

L'A.T. G s'emploie le plus souvent dans l'étude des phénomènes tels que [21]:

- Décomposition des polymères.
- Corrosion des métaux sous différentes atmosphères.

- Réactions chimiques des composés solides.
- Pyrolyse des huiles, des charbons, etc.
- Hydratation et déshydratation des solides.

5.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

5.2.1. Introduction

L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une même programmation de température (échauffement ou refroidissement), sous atmosphère contrôlée [22].

5.2.2. Principe

Cette analyse est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques (changement d'état, de phase) ou chimiques (perte d'eau ou de matière organique) lors d'un cycle thermique. En effet, la décomposition ou l'oxydation des molécules organiques présentes dans l'échantillon, donnent lieu à une variation d'enthalpie. Toutes variations d'enthalpie, qui dépendent de la nature de l'atmosphère (inerte ou oxydante) et de l'élimination d'une molécule entraîne une différence de température ΔT entre la référence et le produit analysé, se traduisant par l'apparition d'un pic. La transformation est dite exothermique si $\Delta T > 0$ et $\Delta H < 0$, endothermique si $\Delta T < 0$ et $\Delta H > 0$ et pas de transformation si $\Delta T = 0$. La désorption d'eau d'une structure microporeuse se traduit toujours par un endotherme et ce, quelle que soit l'atmosphère utilisée. Par contre, dans le cas d'une molécule organique, le départ conduit à un signal endothermique sous argon et exothermique sous atmosphère oxydante (O_2 ou air) en raison de la combustion de l'espèce organique [23].

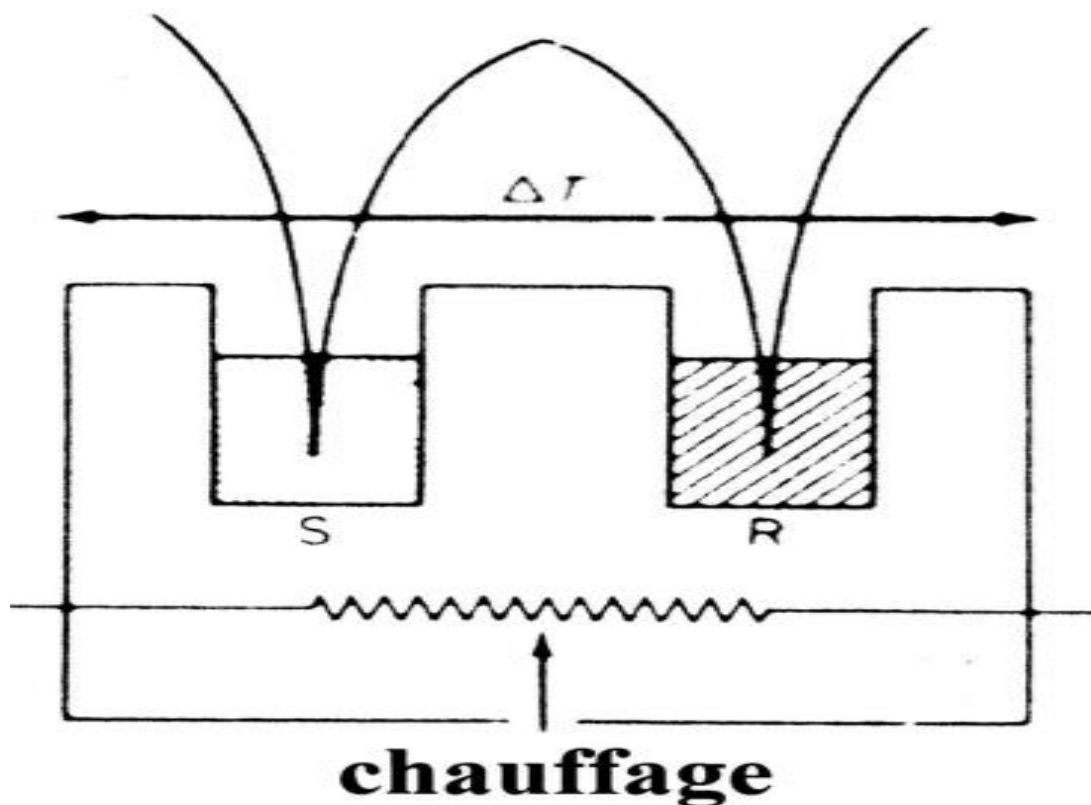


Figure. 9: Principe de l'analyse thermique différentielle(ATD)

L'étude des matériaux par ces techniques permet notamment de déterminer leur taux d'hydratation et, pour les composés ayant subi un échange ionique avec des cations alkylammonium ou un greffage d'organosilane, de déterminer la teneur en matière organique.

Les principales applications de l'analyse thermique différentielles sont [21,23]:

- Fusion et cristallisation
- Transitions de phase (transition vitreuse, ordre-désordre, ...)
- Diagramme de phase
- Déshydratation et déhydroxylation
- Décomposition
- Oxydation, réduction,

Références bibliographiques

- [1] Lynch, J. (2001). Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : manuel pratique de caractérisation. Editions technip.
- [2] Gravereau, P. (2011). Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres (Doctoral dissertation, Sciences Chimiques).
- [3] Jenkins, R., & Snyder, R. L. (1996). Introduction to X-ray powder diffractometry (No. 543.427 JEN).
- [4] Hsu, C. P. S. (1997). Infrared spectroscopy. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, 247, 277.
- [5] P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986.
- [6] Gauglitz, G., & Moore, D. S. (Eds.). (2014). Handbook of spectroscopy (Vol. 1). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- [7] Thompson, J. M. (2018). Infrared spectroscopy. CRC Press.
- [8] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2016). Introduction to spectroscopy. 3P rd P Ed.
- [9] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., ... & Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). Pure and applied chemistry, 66(8), 1739.
- [10] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press (2014).
- [11] E. R. Cohen, T. Cvitas, J. G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, A. J. Thor. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 3rd ed., RSC Publishing, Cambridge, UK (2007).
- [12] S. Lowell, J. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area. Porosity and Density, Springer, 2004.
- [13] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American chemical society, 60(2), 309-319.

- [14] Colliex, C. (1998). La microscopie électronique. Que sais-je?
- [15] Galey, C., Bosco, J. L., & Poey, J. (1993). Microscope électronique à balayage pour identifier des résidus de tir: Chimie et criminalistique. *Analisis (Imprimé)*, 21(6), M45-M46.
- [16] Rocky, B. P., & Thompson, A. J. (2018). Production of natural bamboo Fibers-3: SEM and EDX analyses of structures and properties. *AATCC Journal of Research*, 5(6), 27-35.
- [17] Agius B., Froment M., Beaunier L. et al, 1990 - Surfaces, interfaces et films minces- MET, MEB - éd. Dunod.
- [18] Cheng, S.Z.D., Li, C.Y., Calhoun, B.H., Zhu, L., Zhou, W.W., Thermal analysis: the next two decades. *Thermochim. Acta* 355 (2000): 59-68.
- [19] Hatakeyama, T., Quinn, F.X. *Thermal Analysis; Fundamentals and Applications to Polymer Science*. New York, NY: John Wiley & Sons; 1994: ISBN 0-471-95103-X.
- [20] Charsley, E. L., & Warrington, S. B. (1992). *Thermal analysis-techniques and applications*.
- [21] Cammenga, H. K., & Epple, M. (1995). Basic principles of thermoanalytical techniques and their applications in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(11), 1171-1187.
- [22] Haines, P. J., Reading, M., & Wilburn, F. W. (1998). Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. In *Handbook of thermal analysis and calorimetry (Vol. 1, pp. 279-361)*. Elsevier Science BV.
- [23] Dhainaut, J. (2012). *Vers l'identification d'inhibiteurs de croissance pour la synthèse de cristaux de zéolithes de taille nanométrique (Doctoral dissertation, Mulhouse)*.