



Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté pour obtenir le

DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : Génie des procédés

Option : Chimie Appliquée et Développement Durable

Par :

MEZOUAGH AMINA

Thème

**Récupération de tamis moléculaires pour
l'élimination de composés organiques**

Soutenu le 26/11/2012, devant le jury suivant :

Président :	Mr R. GHEZZAR	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	Mr A. HASNAOUI	MCA	Université de Es Sénia Oran
Examineur :	Mr Z. AZIZ	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Mr A. FEDDAG	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2011- 2012

AVANT-PROPOS

Je tiens, en premier lieu, à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donnée le courage et la patience durant toutes ces années.

Ce travail a été réalisé entièrement aux laboratoires du complexes GL1Z et de méthanol CP1Z de SONATRACH/ Arzew, dirigé par Monsieur A.FEDDAG.

Tout d'abord, je voudrais remercier Mr IMESAOUDENE de m'avoir accueillie dans son laboratoire et lui témoigner ma profonde gratitude pour sa disponibilité durant la réalisation de ce stage.

Que soient remerciés notre encadreur, Mr A.FEDDAG pour le sujet d'actualité qu'il m'a proposé, je le remercie également pour l'intérêt constant qu'il a manifesté tout au long de cette étude, pour les conseils précieux durant l'élaboration de ce projet, l'intérêt qu'il a porté à mon travail et la confiance qu'il m'a constamment témoignée et qui ont été pour moi très motivants.

Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'en faire partie et d'avoir évalué ce travail, monsieur R.GHEZZAR en tant que président, messieurs A.HASNAOUI, Z.AZIZ, en tant qu'examineurs.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements plus particulièrement à ma tante DJAHIDA, et à mon oncle Djamel BOUADJADJ.

J'adresse mes remerciements à tous le personnel du département technique service laboratoire du Complexe CP1/Z.

Enfin, je souhaiterais exprimer mes plus sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, ma famille et mes amies.

Que dieu vous bénisse tous.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Etude bibliographique sur les zéolithes

- I.1 L'histoire des zéolithes
- I.2. Structure générale et classification des zéolithes
- I.3. Nomenclature
- I.4. Importance de l'Origine des zéolithes
 - I.4.1. Zéolithes naturelles
 - I.4.2. Zéolithes synthétiques
- I.5. Propriétés et Applications des zéolithes
 - I.5.1. Echange ionique
 - I.5.2. L'Adsorption et la Séparation
 - I.5.3. Catalyse

Chapitre II : Caractérisation du tamis moléculaire

- II.1. Généralités sur les tamis moléculaire
- II.2. Rappel bibliographique sur la zéolithe LTA
 - II.2.1. Structure et Composition chimique
 - II.2.2. La morphologie des cristaux
- II.3. Description de la zéolithe sélectionnée dans ce travail
- II.4. Rôle et utilisation de tamis moléculaires 4A

II.5. Techniques de Caractérisation des zéolithes

II.5.1. Diffraction des rayons X

II.5.1.1. Discussion

II.5.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge (IR)

II.5.2.1. Interprétation

II.5.3. Analyses thermiques

II.5.3.1. Analyse thermique différentielle (ATD)

II.5.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

II.5.3.3. Discussion des graphes

Chapitre III : Elimination des COV par la zéolithe 4A

III.1. Introduction

III.2. Pollution de l'eau

III.3. Les composés organiques volatils (COV)

III.3.1. Définition

III.3.2. Les sources d'émission

III.3.3. Toxicologie des COV

III.3.4. Impact sur l'homme et l'environnement

III.3.4.1. Les effets sur la santé

III.3.4.2. Les effets sur l'environnement

III.3.5. Les techniques de récupération et de destruction des COV

III.4. L'adsorption

III.4.1. Définition

III.4.2. Principe

III.4.3. Les différents types d'adsorption

III.4.3.1. Adsorption physique

III.4.3.2. Adsorption chimique

III.4.4. Chaleur d'adsorption

III.4.5. Cinétique d'adsorption

III.4.6. Facteurs influençant l'adsorption

III.4.6.1. La concentration

III.4.6.2. La nature de l'adsorbant

III.4.6.3. La nature de l'adsorbat

III.4.7. Propriétés spécifiques des zéolithes pour l'adsorption

III.4.8. Adsorption et intrusion d'eau dans les zéolithes

III.4.8.1. Adsorption et zéolithes hydrophiles

III.4.8.2. Intrusion et zéolithes hydrophobes

III.4.9. Généralités sur l'application des zéolithes pour le traitement de COV

III.4.10. Types de systèmes d'adsorption

III.4.10.1. Adsorption statique

III.4.10.2. Adsorption dynamique

III.4.11. Comportement des colonnes d'adsorption de la zéolithe

III.4.12. Conception des colonnes d'adsorption

III.4.12.1. Procédé de laboratoire

III.4.12.2. Modélisation de l'adsorption par le modèle de Bohart-Adams

III.5. Préparation de l'adsorbant

III.6. Application à l'adsorption

III.6.1. Choix des composés organiques étudiés

III.6.1.1. L'éthanol

III.6.1.1.a. Caractéristique

III.6.1.1.b. Toxicocinétique - métabolisme

III.6.1.1.c. Toxicité aiguë

III.6.1.1.d. Applications industrielles de l'éthanol

III.6.1.2. Le phénol

III.6.1.2.a. Caractéristique

III.6.1.2.b. Métabolisme

III.6.1.2.c. Intoxication aiguë

III.6.1.2.d. Intoxication chronique

III.6.1.2.e. Sécurité

III.6.1.2.f. Utilisation

III.6.1.2.g. Principales sources d'exposition

III.6.2. Méthodes d'analyses

III.6.2.1. L'analyse par Chromatographie en Phase Gaz

III.6.2.1.a. Principe de chromatographie en phase gazeuse

III.6.2.1.b. Description de l'appareillage

III.6.2.1.c. Gaz vecteur

III.6.2.1.d. Conditionnement de la colonne

III.6.2.1.e. Les caractéristiques de fonctionnement de l'appareil CPG utilisé

III.6.2.2. L'analyse par spectrophotométrie

III.6.2.2.a. Principe de spectrophotomètre ultraviolet-visible

III.6.2.2.b. Description de l'appareillage

III.7. Protocole expérimental

III.7.1. Élimination de l'éthanol et de phénol par la zéolithe 4A en système discontinu (batch)

III.7.1.1. Mode opératoire

III.7.1.2. Résultats et interprétation

III.7.1.2.a. Effet de temps de contact sur l'élimination de l'éthanol et de phénol en système discontinu (batch)

III.7.1.2.a.1. Ethanol

III.7.1.2.a.2. Phénol

III.7.1.2.a.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

III.7.1.2.b. Effet de la masse de zéolithe 4A (poudre et grains) sur le taux d'élimination d'éthanol et du phénol en système discontinu (batch)

III.7.1.2.b.1. Ethanol

III.7.1.2.b.2. Phénol

III.7.2. Élimination de l'éthanol et du phénol par la zéolithe 4A en système continu

III.7.2.1. Installation expérimentale

III.7.2.2. Procédure expérimentale

III.7.2.3. Résultats et discussion

III.7.2.3.1) Détermination de temps d'équilibre d'élimination de l'éthanol et du phénol en système continu

III.7.2.3.1.a. Ethanol

III.7.2.3.1.b. Phénol

III.7.2.4. Discussion générale

Conclusion générale

Bibliographie

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux, etc. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

L'importance qu'on attache aujourd'hui de plus en plus à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître. A ce propos, de nombreux procédés de traitement des eaux résiduaires ont été développés, Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et incluent à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc.

Parmi ces techniques l'adsorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Par exemple, elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains composés organiques volatils véhiculés par certains effluents industriels.

Cependant la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

Par conséquent ceci a encouragé des travaux de recherche concernés par le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides.

Dans ce contexte, différents procédés de traitement utilisant des matériaux à base d'aluminosilicates (argiles, zéolithes naturelles et/ou synthétiques) ont été développés.

Contrairement aux argiles dont la structure est sous forme de couches superposées (feuilletés), les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de taille uniforme qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux.

La structure des zéolithes particulière, très fine et très régulière, leur permet de séparer les molécules suivant leur forme et leur taille. Ces caractéristiques font des zéolithes des matériaux très utilisés dans des secteurs industriels aussi différents tels que le secteur pétrolier, la fabrication de double vitrage ou l'assainissement de l'air et de l'eau.

L'utilisation des zéolithes s'est imposée dans un grand nombre de techniques faisant appel à l'adsorption dans la purification des gaz et dans la catalyse hétérogène.

Par ailleurs, leur capacité d'adsorption des molécules organiques et l'eau ainsi que leur capacité d'échanger leurs cations en milieu aqueux ont déterminé leur utilisation dans la purification des eaux et le séchage.

Les COV sont parmi les polluants dangereux. Une limitation des risques associés à l'évacuation de ces éléments constitutifs vers les milieux récepteurs impose une élimination partielle ou totale. Les techniques de récupération valorisent les COV en tant que matière première. On compte parmi elles l'adsorption, la condensation, les procédés membranaires et l'absorption...

Dans le cadre de notre travail nous nous sommes particulièrement intéressés à l'élimination de l'éthanol et du phénol souvent présents dans les rejets industriels, par l'utilisation d'un matériau solide microporeux à porosité contrôlée telle que la zéolithe 4A récupérée.

L'élimination de ces deux composés organiques est réalisée dans un système discontinu (batch) et continu.

Le présent travail est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur le matériau étudié en décrivant un bref historique sur les zéolithes, leurs structures, nomenclature, leurs différentes formes et variétés (naturelles ou synthétiques), quelques applications majeures qui leurs sont attribuées.

Le deuxième chapitre décrit les caractéristiques de la zéolithe utilisée dans ce travail tel que les tamis moléculaires de type 4A, par un rappel bibliographique sur la zéolithe LTA, structure et caractéristiques du tamis moléculaire 4A, ses rôles et les techniques de caractérisation mises en œuvre dans le cadre de cette étude.

Le troisième chapitre décrit les procédures expérimentales concernant l'application de l'élimination des COV (l'éthanol et le phénol), par la zéolithe 4A récupérée (poudre, grain) en système discontinu (batch) et continu.

I.1) L'histoire des zéolithes :

Le terme zéolithe a été évoqué pour la première fois en 1756 par le minéralogiste Suédois Crönstedt qui découvrit la **Stilbite**. Il remarqua que sous l'effet de la chaleur, ce matériau dégage une importante quantité d'eau. À cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydratés), Crönstedt donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs zéo et lithos (Lithos : « **Pierre** », Zéo : « **qui bout** ») : la pierre qui bout [1,2].

Pendant près de 200 ans, les zéolithes furent encore essentiellement utilisées pour la beauté de leurs cristaux (joaillerie) (**Figure I.1**). C'est l'avènement de zéolithes synthétiques et simultanément la découverte de larges bassins sédimentaires qui ont permis leur utilisation pour de nombreuses applications [3]. Notons que la quasi-impossibilité de disposer de lots de zéolithes naturelles, homogènes en composition et propriétés, limite considérablement leur utilisation industrielle les réservant pour des usages particuliers en relation directe avec l'homme et son environnement (matériaux de construction isolants, pisciculture, élevage, etc.)



Figure I.1 : Deux zéolithes naturelles : la Scolecite (à droite) et la Stilbite (à gauche).

Les spécialistes en synthèse des zéolithes ont été (et continuent à être) particulièrement créatifs : ainsi alors que seulement une quarantaine de zéolithes différentes ont été trouvées dans la nature, plus de 150 ont été synthétisées. Par ailleurs, le champ de la synthèse reste largement ouvert, des considérations théoriques suggérant la possibilité d'un nombre bien plus élevé de structures zéolithiques [4].

Le terme a aussi été utilisé pour désigner des composés synthétiques similaires appelés tamis moléculaires; mais le terme zéolithe réfère surtout aux minéraux naturels. Ces derniers sont très répandus et se trouvent sous forme de cristaux fins provenant des genèses hydrothermales (transformation des roches primitives sous l'action de la température et des lessivages), dans les géodes (cavités intérieures des roches) et fissures des roches volcaniques, ou sous forme de masses microcristallines d'origine sédimentaire.

En 1932, Mc Bain établit pour la première fois le terme « tamis moléculaire » pour définir les matières solides poreuses qui agissent comme des tamis à l'échelle moléculaire. Au milieu des années 1930, la littérature décrit les échanges d'ions, l'adsorption, les tamis moléculaires, les propriétés structurales et minérales de zéolithes et relate la synthèse de nombreuses zéolithes. Barrer commence son travail de pionnier dans l'adsorption des zéolithes et leur synthèse. Il propose la première classification, basée sur des considérations de tailles moléculaires. En 1948, il rapporte la première synthèse complète d'une zéolithe analogue à la zéolithe naturelle mordenite.

Les sources les plus importantes sont les sédiments pyroclastiques ou tuffs vitreux, constitués de grains de verres volcaniques (Kijima 1980).

Bien que les propriétés remarquables des zéolithes aient été reconnues très tôt, les difficultés de leur exploitation n'ont pas permis leur développement à grande échelle. De plus, les zéolithes les plus répandues telles que la phillipsite ou l'analcime, ont moins d'application industrielle que celles de type faujasite par exemple qu'on ne trouve qu'en faible quantité et mélangée à d'autres minéraux.

Ce n'est qu'à partir des années 1950, à la suite de la synthèse à basse température des zéolithes à larges pores (Milton, 1953) que l'utilisation industrielle des zéolithes s'est développée et connaît, depuis, un essor prodigieux.

Les zéolithes synthétiques comprennent les zéolithes ayant un équivalent naturel, mais aussi les zéolithes nouvelles qui n'en possèdent pas.

Jusqu'au début des années 1980, les zéolithes synthétisées étaient presque exclusivement des aluminosilicates, possédant des teneurs, respectives en aluminium et silicium très variables.

Au départ, faiblement siliciques, telles que les zéolithes de types A (n'ayant pas d'équivalent naturel) et X pour lesquelles le rapport molaire Si/Al varie entre 1 et 1.5, les zéolithes ont peu à peu été préparées avec une plus forte teneur en silice. L'accroissement du taux de silicium dans la charpente zéolithique se traduit, en effet, par une amélioration des stabilités thermiques et chimiques de ces matériaux.

C'est ainsi que la zéolithe ZSM-5, élaborée vers les années 1970 (Argauer et Landolt, 1972) a révolutionné les procédés de conversion du méthanol en super carburant. Le succès prodigieux qu'a connu cette zéolithe riche en silice a poussé les chercheurs à atteindre un stade ultime : les silicates, ne contenant pratiquement plus d'aluminium (Grosse et Flanigen, 1977); (Rollman, 1979); (Marosi et Al 1980).

Depuis les années 80, une famille entièrement nouvelle de solides synthétiques, connaît un essor considérable :

C'est la famille des aluminophosphates, de structure zéolithique [5,6,7].

Actuellement, seulement quelques zéolithes ont atteint le stade d'une activité commerciale intensive; ce sont les zéolithes de type A dans les détergents et les agents de séchage; les zéolithes de type X et Y comme catalyseurs de cracking et celles de type pentasil (ZSM-5 et ZSM-11) dans de nombreux procédés tels que la conversion du méthanol, l'isomérisation des xylènes et le déparaffinage. Ce très vaste champ d'applications industrielles présenté par les zéolithes explique l'intérêt scientifique qui leur est sans cesse porté.

I.2) Structure générale et classification des zéolithes :

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, elles appartiennent à la famille des tectosilicates et sont caractérisées par une charpente tridimensionnelle résultant de l'enchaînement de tétraèdres TO_4 , chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. **T** représente généralement les éléments silicium et aluminium (**Figure I.2, I.3**).

Les motifs élémentaires de leur squelette sont les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ et $[\text{AlO}_4]$ reliés 2 à 2 par des atomes d'oxygène des sommets en respectant les règles suivantes :

- ❖ Tout sommet d'un tétraèdre appartient également à un autre tétraèdre.
- ❖ Un tétraèdre donné ne peut partager qu'un seul sommet avec un autre tétraèdre.
- ❖ Deux tétraèdres AlO_4 ne peuvent être voisins : règle de Loewenstein [8].

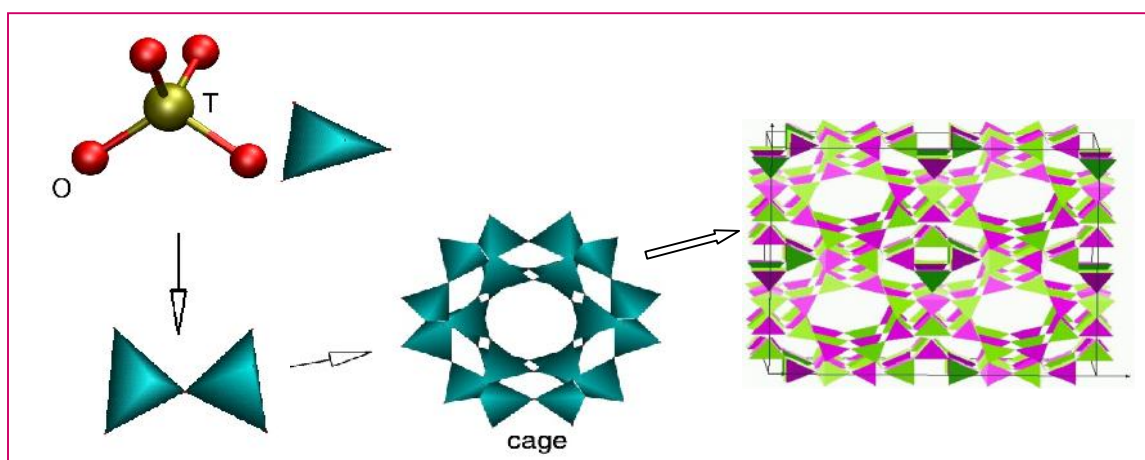


Figure I.2 : Les zéolithes sont des assemblages d'unités tétraédriques $[\text{TO}_4]$ liées par leurs sommets, formant des structures ouvertes et régulières.

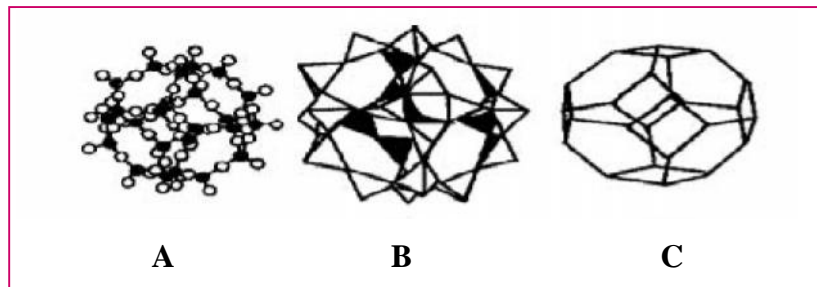
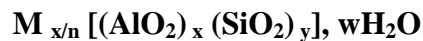


Figure I.3 : Structure type des zéolithes : **A.** Atomique, **B.** Tétraédrique et **C.** Cristalline.

Les zéolithes sont ainsi des aluminosilicates hydratés, elles sont représentées préférentiellement par une formule chimique générale se rapportant à une maille élémentaire :



Où M est un cation métallique échangeable de valence n, x+y est le nombre total de tétraèdres par maille élémentaire. y/x le rapport atomique Si/Al variant d'une valeur minimale unité (règle de Lowenstein) à l'infini. Entre crochet, on distingue la charpente aluminosilicate qui est constituée par une association de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 [9,10].


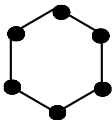
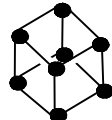
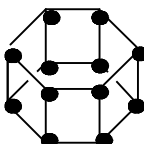

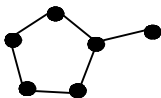
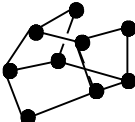
Les chaînes de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- forment des arrangements caractéristiques (des anneaux, des polyèdres), ces tétraèdres s'opèrent selon trois modes distincts :

- ❖ Suivant des chaînes infinies donnant à la zéolite une structure fibreuse : cas de la Mordénite.
- ❖ Suivant des couches conduisant à des zéolites lamellaires : cas de la Chabasite.
- ❖ Suivant un réseau tridimensionnel où les cavités sont reliées entre elles par des canaux: cas des zéolites X, Y...

Le mode de liaison de ces unités de base que sont les tétraèdres AlO_4 et SiO_4 , diffère d'une zéolite à une autre. Ceci conduit MEIER [11] et BRECK [12] à proposer une classification en sept groupes (**Tableau I.1**). Chaque groupe se singularise par une unité structurale caractéristique appelée « **Secondary Building Unit** » (SBU). Par la suite, l'unité octogonale (S8R) fut ajoutée.

La même SBU peut être à la base de la construction de plusieurs types de zéolithes. Chaque arête correspond à une liaison Si-O-Si. D'autres symboles sont également utilisés : 4 ou S4R ("single four ring" pour cycle à quatre atomes T), 4-4 ou D4R ("double four ring" pour double cycle à quatre atomes T), 6 ou S6R ("single six ring" pour cycle à six atomes T), 6-6 ou D6R ("double six ring" pour double cycle à six atomes T) etc.

Tableau I.1 : Classification des zéolites selon le modèle S.B.U.

S.B.U	Symbole	Nombre de tétraèdres	Numéro du groupe	Exemple
	S4R	4	1	Phillipsite
	S6R	6	2	Erionite
	D4R	8	3	NaA
	D6R	12	4	Faujasite
	T ₅ O ₁₀ 4-1	5	5	Natrolite
	T ₈ O ₁₆ 5-1	6	6	Mordenite
	T ₁₀ O ₂₀ 4-4-1	9	7	Clinoptilolite

L'introduction d'aluminium (au degré d'oxydation formel ^{+III}) à la place d'un atome de silicium (^{+IV}) dans la charpente induit un défaut de charge (l'apparition d'une charge négative) qui est compensé par un cation Mⁿ⁺ appartenant généralement aux éléments alcalins ou alcalino-terreux, tels que Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Li⁺. Ce cation compensateur est facilement échangeable et peut être notamment remplacé par un ou deux protons H⁺.

La charpente d'aluminosilicate délimite un espace vacant. Cet espace est organisé en réseau complexe de pores, cages et cavités.

Les molécules d'eau occupant normalement ce réseau poreux peuvent être remplacées par d'autres molécules de taille inférieure à la dimension des pores.

L'eau peut être éliminée par déshydratation mais cela peut provoquer des modifications de la structure pour certaines zéolithes.

La structure a des canaux et cavités de dimensions moléculaires dans lesquels se trouvent les cations de compensation et des molécules d'eau. Ces deux espèces ont une grande mobilité ce qui explique que l'échange ionique et la déshydratation soient réversibles. Ce type de structure microscopique fait que les zéolithes ont une surface interne extrêmement grande (entre 500 et 1000 m²/g) par rapport à la surface externe. La microporosité est ouverte et la structure permet le transfert de matière entre l'espace intercrystallin et le milieu qui l'entoure.

Les molécules peuvent pénétrer à l'intérieur du réseau de pores par des ouvertures qui sont des anneaux composés de 6 à 12 atomes d'oxygène de diamètre 2,8 à 8,0 Å respectivement (Breck, 1974) [9].

Ces ouvertures limitent la taille des molécules pouvant pénétrer dans le réseau de pores, c'est l'effet de tamis moléculaire. Cependant, en raison des vibrations des atomes d'oxygène, des molécules de taille légèrement supérieure au diamètre de l'ouverture peuvent pénétrer dans les pores (Ruthven, 1984) [13]. D'un autre côté, les cations compensateurs peuvent obstruer partiellement les ouvertures et limiter ainsi l'accès des pores à des molécules de taille nettement inférieure.

I.3) Nomenclature :

Il existe de nombreuses structures de zéolithes qui diffèrent par l'agencement des tétraèdres SiO₄ et AlO₄. Les chercheurs qui ont synthétisé les zéolithes pour la première fois, désignent par les lettres (A, B, X et Y) les différentes zéolithes synthétisées.

Ainsi, pour bien différencier entre les types d'une même zéolithe selon la dimension des pores, la société « **Union Carbide division Linde** » a fait précéder la lettre par des chiffres (3A, 4A, 13X...). Le chiffre correspond parfois à la dimension moyenne des ouvertures de pores comme le cas (3A° pour la 3A) ou à la dimension de la cavité (13A° pour la 13X).

La nomenclature la plus récente des zéolithes, est celle retenue par l'**IZA (International Zeolite Association)** (2007) référence à ce jour 176 structures cristallines, toutes sont identifiées par un code à trois lettres : **LTA** (Lind type A); **MOR** (Mordénite); **FAU** (Faujasite); **BOG** (Boggsite) etc [14] (**Tableau I.2**).

De ce fait, un seul type structural par exemple **LTA** désigne les zéolithes, 4A, ZK4, alpha, Na-A et de leurs isomorphe SAPO-42, GaPO-LTA, ZnPO4-LTA, etc.

Tableau I.2 : Origine de quelques codes structuraux.

Nom	Type	Code structural
Zéolithe A	Synthétique	LTA
Faujasite X	Y Naturelle (sauf Y) ou synthétique	FAU
Chabazite	Naturelle	CHA
Mordénite	Naturelle ou synthétique	MOR
Ferriérite	Naturelle ou synthétique	FER
Phillipsite	Naturelle	PHI
Clinoptilolite (Heulandite)	Naturelle	HEU
ZSM-5	Synthétique	MFI

I.4) Importance de l'Origine des zéolithes :

Lorsque on parle des zéolithes naturelles (ou tufs zeolitiques), il est important d'être précis. Les zéolithes naturelles, étant extraites de carrières, ne sont pas pures, contrairement aux zéolithes artificielles. La roche, en plus de contenir majoritairement une ou plusieurs zéolithes, peut également avoir du feldspath, des argiles, du quartz, etc. On ne retrouve donc pas exactement les mêmes compositions minéralogiques d'une carrière à l'autre ni les mêmes concentrations cationiques pour une même espèce de zéolithe.

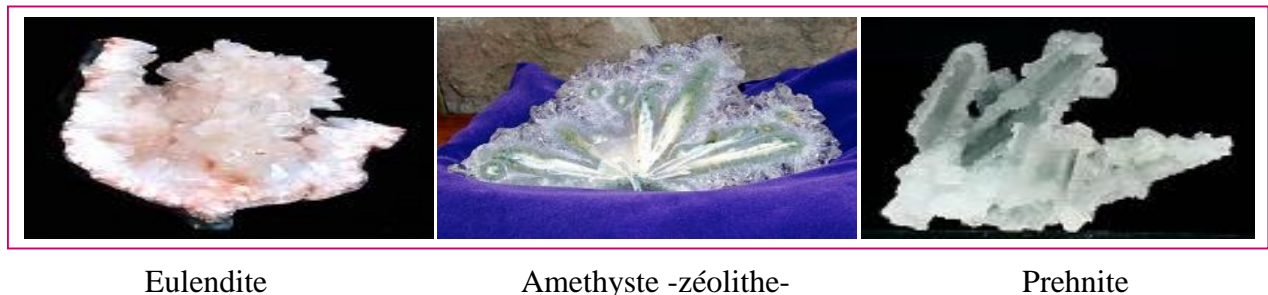
Tout l'art de trouver un bon substrat zéolithique commence par la caractérisation du minéral le plus adéquat pour la culture envisagée (C.E.C, taux d'adsorption d'eau, cations majeurs). Plus de 150 types de zéolithes ont été synthétisées et 48 zéolithes naturelles sont connues. On en a même trouvé sur Mars [15].

I.4.1) Zéolithes naturelles :

Elles se sont formées en plusieurs centaines ou milliers d'années, là où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec des eaux souterraines alcalines, ou dans les couches de dépôts organiques de bassins superficiels. Elles sont très rarement pures (plus ou moins contaminées par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes).

Elles sont impropres à beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles. Le Japon devient le plus gros utilisateur des zéolithes naturelles. La Mordenite et la Clinoptilolite sont utilisées comme adsorbants dans les opérations de séparation, de déshydratation et de purification de l'air [14].

Les zéolithes naturelles trouvent aussi des applications dans l'industrie papetière, dans les ciments et les bétons, dans les engrais et comme compléments alimentaire pour le bétail. Cette dernière application représente le plus gros débouché en volume pour les zéolithes naturelles. La **Figure I.4** représente quelques zéolithes naturelles.



Eulendite

Amethyste -zéolithe-

Prehnite

Figure I.4 : Zéolithes naturelles.

I.4.2) Zéolithes synthétiques :

Très pures et de structure uniforme, elles conviennent à diverses applications, dont de catalyse hétérogène en lit fluidisé (pour l'industrie pétrolière en particulier). Il peut fabriquer des structures zéolithiques naturellement inconnues, qui maximisent l'efficacité d'opération pour lesquelles elles sont destinées.

La recherche sur la synthèse des zéolithes est importante, et encouragée par la croissance du marché. Elles ne nécessitent comme matière première que de la silice et de l'alumine, qui sont parmi les composants minéraux terrestres les plus abondants. Le potentiel de production des zéolithes synthétiques est donc presque illimité (**Figure I.5**).

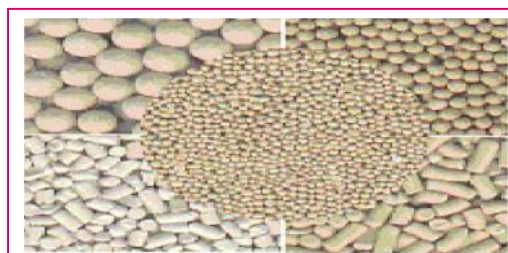


Figure I.5 : Zéolithes synthétiques extrudées (billes, cylindres).

I.5) Propriétés et Applications des zéolithes :

Les zéolithes, naturelles ou synthétiques, sont des aluminosilicates poreux relativement stables thermiquement et chimiquement, et dont la géométrie des cavités et canaux est parfaitement régulière.

Les propriétés physico-chimiques des zéolithes dépendent du type structural et de leur composition chimique et permettent leur utilisation dans divers secteurs industriels.

En général, les solides utilisés industriellement sont des produits synthétiques car ils ne contiennent pas les impuretés que l'on retrouve dans les zéolithes naturelles.

Les zéolithes se présentent généralement sous forme de poudres très fines, dont la taille des grains est comprise entre 1 et 2 μm (**Tableau I.3**) [16,17,18].

Tableau I.3 : Caractéristiques physiques des principales zéolithes.

Zéolithe	Source	Rapport atomique Si/Al	Dimension des canaux (\AA)	Volume des pores (cm^3/cm^3)
A	synthétique	1	4.2	0.47
X	synthétique	1.0- 1.5	7.4	0.50
Y	synthétique	1.5- 3.0	7.4	0.48
Erionite	naturelle	3.0- 3.5	5.2	0.35
T	synthétique	3.2- 3.7	5.2	0.40
Mordenite	synt et nat	4.5- 5.0	7	0.28
Omega	synthétique	2.5- 6.0	7.5	0.38
ZSM-5	synthétique	2.5- 50	6.8	6.10
ZSM-11	synthétique	10- 45	6	0.18
ZSM-35	synthétique	4- 25	6	0.13
Zéta-3	synthétique	12.5- 50	6	0.10

L'industrie fournit des granulés formés à l'aide d'un liant inerte.

Les zéolithes sont le plus souvent des poudres blanches, mais elles peuvent être colorées lorsque le cation alcalin de compensation est remplacé par celui d'un métal de transition.

Ces particularités structurales spécifiques, c'est-à-dire leur structure en cage à 1, 2 ou 3 dimensions (**Figure I.6**), mais aussi le rapport silicium /aluminium de la charpente et la présence de cations mobiles, sont responsables des propriétés physico-chimiques de ces composés. Ces propriétés induisent un certain nombre d'applications qui sont en général séparées en 3 grandes catégories (**Figure I.7**).

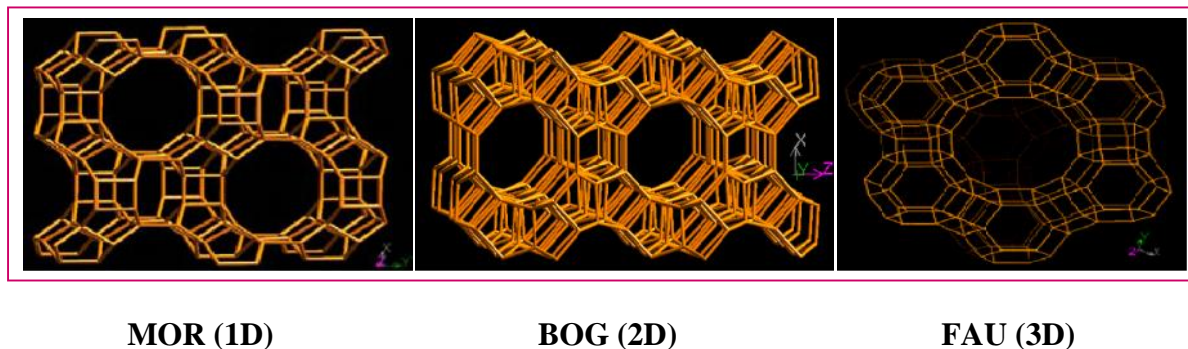


Figure I.6 : Charpentes zéolithiques caractéristiques (différents types de canaux de zéolithes).

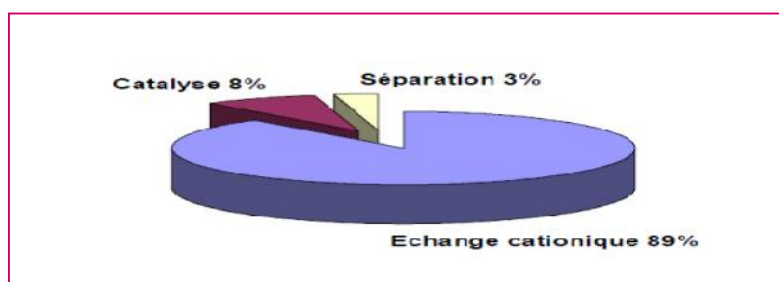


Figure I.7 : Domaines d'application des zéolithes.

La première est l'échange cationique et est possible car le cation de compensation peut être facilement échangé par un autre cation. Les zéolithes sont employées dans les lessives comme adoucissant en substituant les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par un ion Na^+ . C'est d'ailleurs leur principale application [11,19]. La taille optimale des cristaux des zéolithes pour cette application est de l'ordre de 3 à 4 μm .

Vient ensuite l'adsorption dont la première utilisation dans le séchage de gaz réfrigérants et de gaz naturels remonte à 1955. Elle fait intervenir des interactions dipolaires entre la zéolithe et des molécules ayant une taille adéquate pour entrer dans les pores et rester dans les cavités.

Cette sélectivité de forme et/ou de taille de la part des zéolithes est également utilisée lors des processus de séparation entre les gaz et les hydrocarbures.

La taille adéquate des cristaux est d'environ $1\mu\text{m}$. Il est possible de moduler cette sélectivité en faisant varier la taille des cavités et des pores, c'est-à-dire en jouant sur la nature du cation structurant lors de la synthèse. De plus, il a été montré que pour une même zéolithe, en l'occurrence la zéolithe A, l'échange du cation de compensation sodium, par un cation potassium ou par un cation calcium permet de passer d'une taille de canaux de 4\AA à 3\AA à 5\AA .

Cependant, l'application la plus intéressante et aussi celle à plus haute valeur ajoutée des zéolithes, est sans aucun doute la catalyse hétérogène. Dans ce cas, deux caractéristiques de la zéolithe sont mises à contribution :

Premièrement, les propriétés chimiques qu'il est possible de faire varier en jouant sur les quantités et la nature des éléments de départ. Ainsi la substitution du silicium par de l'aluminium ou du bore permet d'atteindre une large échelle d'acidité. Des propriétés d'oxydo-réduction peuvent également être obtenues en remplaçant le silicium par du titane ou du vanadium.

Deuxièmement, les contraintes de forme et/ou de taille des zéolithes impliquent soit une sélectivité vis-à-vis des réactifs, soit vis-à-vis des produits (**Figure I.8**). Dans le premier cas, seules les molécules de petite taille peuvent avoir accès aux sites actifs. Dans le second cas, il est nécessaire de tenir compte de contraintes de diffusion des produits, ceux qui diffusent le plus vite se forment préférentiellement.

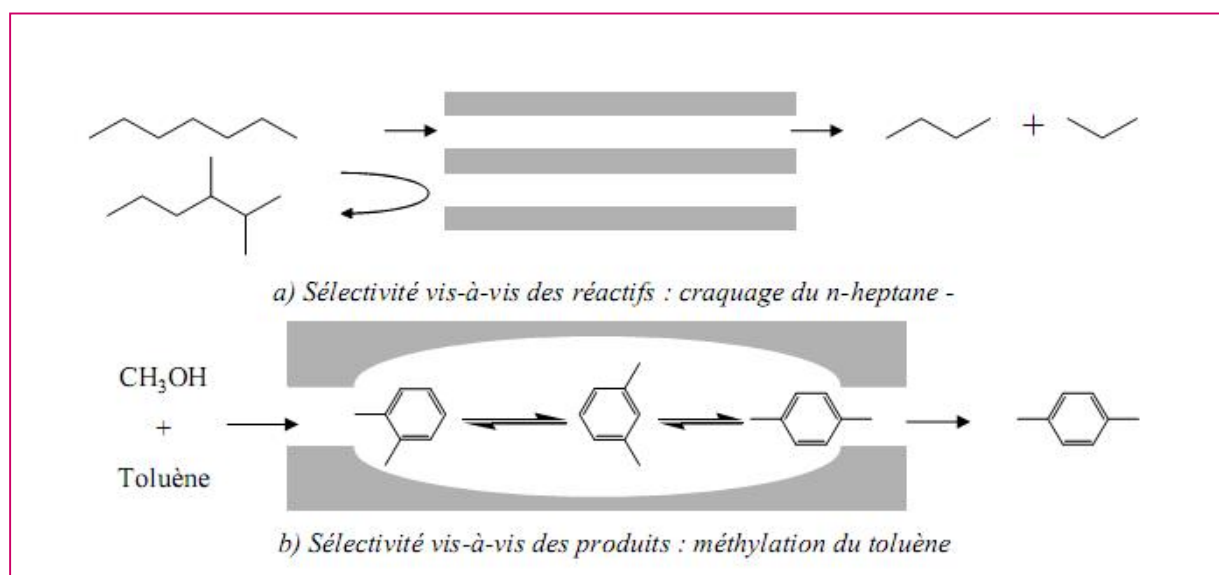


Figure I.8 : Mécanismes de sélectivité de forme.

Il existe également une troisième catégorie de sélectivité de forme, celle vis-à-vis d'un état de transition. Tout se passe comme si, seules certaines configurations d'un état de transition étaient possibles [20-23].

La cristallinité, la gamme de tailles et de formes de pores existante, le large panel de compositions chimiques possibles, font que les zéolithes ont trouvé leur place dans un grand nombre de procédés. La production mondiale atteint actuellement 4 millions de tonnes par an. Les zéolithes sont utilisées comme échangeurs d'ions, dans des procédés de séparation et de stockage ou en tant que catalyseur [24].

I.5.1) Echange ionique :

La principale application industrielle des zéolithes est l'échange ionique. Les cations extracharpentes de la structure peuvent être échangés partiellement ou totalement par d'autres cations par un processus réversible.

La substitution d'un ion Si^{4+} par un ion Al^{3+} dans la charpente d'une zéolithe crée une charge négative qui doit être compensée par un cation (cation alcalin, alcalino-terreux, ammonium (NH_4^+), ammonium quaternaire (R_4N^+)) occlus dans les canaux et les cavités de la structure zéolithique. Les cations ammonium ou ammonium quaternaires peuvent être facilement éliminés par calcination de l'échantillon et conduisent à la zéolithe protonée.

Dans le cas des synthèses industrielles, les cations Na^+ sont généralement les cations de compensation.

L'échange ionique dépend fortement des conditions utilisées et principalement de la température. Ce phénomène est à l'origine des propriétés d'échange d'ions d'une zéolithe. Le nombre d'ions échangeables détermine la capacité d'échange ; plus la zéolithe est riche en aluminium, plus la capacité d'échange en cations est grande.

Il en résulte que les zéolithes trouvent beaucoup d'applications dans la protection de l'environnement. Elles interviennent principalement comme adoucisseurs d'eau, en échangeant les ions calcium et magnésium de l'eau contre les ions sodium de la zéolithe (remplacement des polyphosphates dans les lessives). On les retrouve aussi dans les systèmes de rétention des radio-isotopes des effluents nucléaires (décontamination par fixation de Cs^+ et Sr^{2+}), dans les procédés d'élimination des ions ammonium des eaux usées (dans les stations d'épuration). Par ailleurs, elles sont utilisées dans les engrais agricoles pour favoriser la libération lente et contrôlée des cations fertilisants. Le **Tableau I.4** présente les principales applications des zéolithes échangeuses d'ions [2].

Tableau I.4 : Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique.

Applications	Zéolithes (type structural)	Rôles
Détergence	Zéolithe A (LTA) Zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordinite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention: $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Rétention: NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Liberation de cations fertilisants (régulateurs de pH)

L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes. Le nombre, la taille et la position des ions interchangeables présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la forme des pores et modifient les propriétés d'adsorption et catalytiques de ces matériaux.

Grâce à cette propriété, les zéolithes sont utilisées dans la séparation des mélanges gazeux ou liquides (tamis moléculaires). Par exemple, en échangeant les ions Na^+ de la zéolithe Na-A (LTA) (diamètre des pores $\sim 4\text{\AA}$) avec des ions K^+ on obtient une zéolithe K-A (LTA) avec un diamètre de pores d'environ 3\AA . Si à la place du sodium on introduit le calcium, le diamètre des pores devient alors proche de 5\AA [25].

L'échange ionique est aussi utilisé pour préparer les catalyseurs zéolithiques acides par échange des ions des métaux alcalins ou alcalino-terreux présents dans la structure de la zéolithe avec des ions ammonium, suivi d'une calcination [26].

I.5.2) L'Adsorption et la Séparation :

Les zéolithes en tant que solides poreux possèdent des propriétés d'adsorption spécifiques. Les similitudes d'affinité chimique, de taille ou de forme entre une molécule et la

porosité des différentes zéolithes permettent à ces dernières d'être utilisées comme tamis moléculaires dans la séparation et l'adsorption sélectives de molécules. Leur grande capacité d'adsorption fait de ces solides d'excellents adsorbants sélectifs. Comme il a déjà été mentionné, l'incorporation d'aluminium dans les zéolithes (aluminosilicates) nécessite la présence de cations de compensation (Na^+ , K^+ , ...), ce qui confère au matériau des propriétés hydrophiles (forte capacité d'adsorption d'eau). En revanche, les zéolithes purement siliciques ne contiennent pas ces cations et présentent alors un caractère hydrophobe marqué.

Les zéolithes aluminosiliciques sont engagées dans le domaine du séchage et de la purification de gaz (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages et élimination de H_2S des fumées d'usine et des gaz naturels etc.). Les plus employées sont NaX (FAU), NaA (LTA) et CaA (LTA) [18,27].

Les propriétés de séparation des zéolithes sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant des n et iso-paraffines sur la zéolithe 5A (LTA) [28]. La zéolithe Ca-A (LTA) est capable de séparer un mélange de n-hexane et 3-méthyl-heptane. Un autre exemple est celui de la séparation d'un mélange de para et méta xylène sur la zéolithe H-ZSM-5 (MFI) [29]. La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air est aussi un procédé important réalisée sur la zéolithe Li-LSX (Low Silica X, $\text{Si}/\text{Al} = 1$, code structural FAU) ou à travers la zéolithe 5A [30].

Généralement, il est difficile d'avoir, pour un matériau zéolithique donné, une bonne sélectivité vis-à-vis d'une molécule donnée et simultanément une bonne capacité d'adsorption. Ainsi, des zéolithes possédant des ouvertures de pores plus grandes délimitées par douze tétraèdres, comme la zéolithe X ou Y (type structural FAU) ou la zéolithe Bêta (type structural BEA), présentent de fortes capacités d'adsorption mais une faible sélectivité.

I.5.3) Catalyse :

La dernière grande application des zéolithes est leur utilisation en catalyse. Les propriétés acides des zéolithes et leurs caractéristiques structurales qui leur confèrent des propriétés de sélectivité de forme, font que ces matériaux sont largement utilisés dans les procédés de catalyse hétérogène [31-34].

Depuis les années 1960, le domaine de la synthèse de produits organiques catalysés aux travers de zéolithes et de matériaux microporeux apparentés ne cesse de croître.

Plusieurs réactions de chimie organique ont été explorées sur diverses zéolithes, la revue de Venuto [29] regroupe une grande partie des réactions possibles sur ce type de matériau.

Ainsi, l'industrie pétrolière profite largement de ces propriétés pour la valorisation des fractions du pétrole lors de son raffinage. La fraction d'essence peut être augmentée par craquage d'hydrocarbures et l'indice d'octane peut croître par formation de produits branchés (alkylation, craquage, hydrocraquage, isomérisation, etc.). La transformation du méthanol en essence et en oléfines est également possible au moyen de réactions catalysées par des zéolithes. La catalyse hétérogène est très importante dans l'industrie pétrolière et chimique, et de nombreux catalyseurs zéolithiques sont utilisés. **Le Tableau I.5** regroupe l'essentiel des procédés mis en œuvre dans l'industrie du pétrole lors du raffinage du pétrole, ainsi que quelques autres procédés, et les différentes zéolithes utilisées [35,36].

Tableau I.5 : Structures zéolithiques utilisées ou à fort potentiel industriel en catalyse.

Raffinage et pétrochimie	Référence
Craquage (USY-« Ultra Stable Y Zéolite » (FAU))	[30]
Hydrocraquage (zéolithe Y (FAU), Ofretite (OFF)- Erionite (ERI))	[37]
Alkylation (ZSM-5(MFI) et Mordenite(MOR))	[38]
Réformage	[39]
Déparaffinage catalytique (ZSM-5(MFI), Pt/SAPO-11(AEL), Mordenite (MOR) et Erionite (REI))	[40]
Isomérisation (ZSM-5(MFI) ,Ferrierite(FER))	[41,37]
Conversion méthanol- essence, MTG (ZSM-5(MFI))	[37,30]
Chimie fine et dépollution	[41]
Oxydation (TS-1(MFI))	[41]

II.1) Généralités sur les tamis moléculaire :

Du groupe des aluminosilicates cristallins, les tamis moléculaires appartiennent à la famille de minéraux connue sous le nom de zéolithes. Leur structure cristalline consiste essentiellement en un squelette tridimensionnel de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 , reliés entre eux par la mise en commun d'atomes d'oxygène. Le diamètre effectif des pores est de 3 à 5 Å pour les filtres moléculaires commercialement appelés « type A » et de 8 à 11 Å pour ceux de type X.

La découverte du tamis moléculaire remonte à 1756, lorsque le terme zéolithe fut utilisé pour la première fois, pour décrire un matériel solide dont la partie d'eau pouvait être retiré par chauffage. Le terme **tamis moléculaire** tient son origine de J.W. Mc Bain et définit un matériel solide et poreux qui a la propriété d'agir comme un tamis à l'échelle moléculaire. Il s'agit d'une classe d'adsorbant qui a la capacité de retenir certaines molécules à l'intérieur de ses pores [21]. Dans l'idéal, il possède des pores de petite taille distribués de manière homogène. Il a de ce fait une grande surface spécifique.

Quelques propriétés de tamis moléculaires fournis par « **UNION CARBIDE LINDE** » sont données comme suit [14] :

- ❖ **3A** (taille des pores 3 Å) : adsorbe NH_3 , H_2O , (pas C_2H_6), bon pour sécher les liquides polaires.
- ❖ **4A** (taille des pores 4 Å) : adsorbe H_2O , CO_2 , SO_2 , H_2S , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , EtOH . N'adsorbe pas C_3H_8 et les chaînes carbonées plus longues. Bon pour sécher les liquides apolaires et les gaz.
- ❖ **5A** (taille des pores 5 Å) : adsorbe les chaînes carbonées normales (linéaires) de type $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, alcools de type $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ et thiols de type $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$. N'adsorbe pas les isomères ou les composés cycliques plus grands que C_4 .
- ❖ **10X** (taille des pores 8 Å) : adsorbe les chaînes carbonées ramifiées et les cycles aromatiques. Utile pour sécher les gaz.
- ❖ **13X** (taille des pores 10 Å) : adsorbe le di-n-butylamine (pas le tri-n-butylamine). Utile pour sécher le HMPA.

II.2) Rappel bibliographique sur la zéolithe LTA :

II.2.1) Structure et Composition chimique :

La famille des zéolithes **LTA** (Linde Type A) est une famille de zéolithes synthétiques. La première zéolithe de type structural LTA a été obtenue par Reed et al en 1956 [42]. Sa charpente est constituée par la mise en commun de cages (cages sodalite), reliées entre elles par des unités D4R (**Figure II.1**). Cet assemblage conduit à l'apparition des cages dont le diamètre est d'environ 11,2 Å. Deux cages communiquent entre elles par des ouvertures constituées de cycles à 8 tétraèdres, d'un diamètre proche de 4,1 Å (**Figure II.2**). La zéolithe (aluminosilicate) de type LTA cristallise dans le système cubique (groupe d'espace Fm-3c) avec un paramètre de maille a de l'ordre de 24,6 [14].

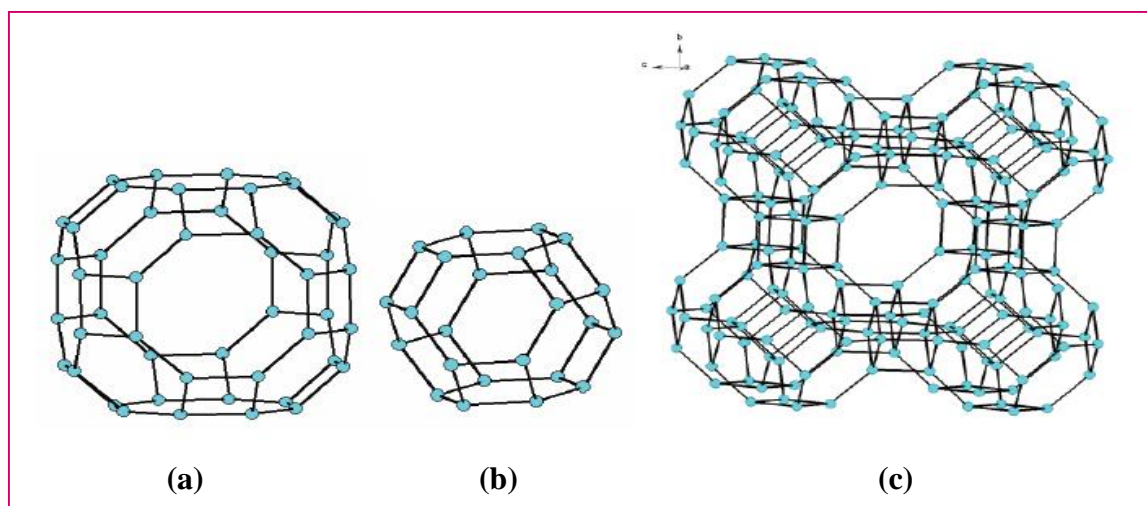


Figure II.1: Représentations des cages (a), (b) et du pseudo maille ($1/8^{\text{ème}}$ de maille) (c) du type structural LTA.

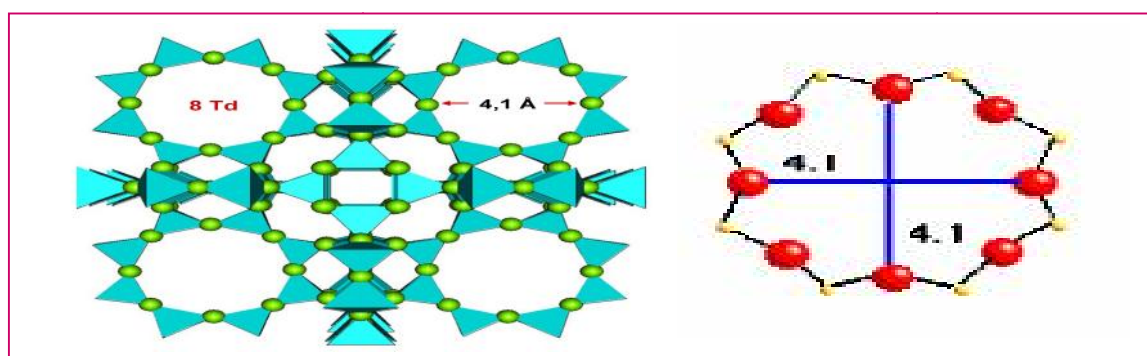
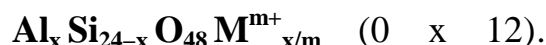


Figure II.2: Structure de la zéolithe LTA et ouvertures des pores selon l'axe (100) (8T) [14].

Les zéolithes de structure LTA (Linde Type A) sont, comme les Faujasites, des zéolithes à sodalites. Elles ont pour formule chimique :



Le rapport Si/Al le plus courant est 1 [43]. Leur structure, plus simple que la structure Faujasite, est un agencement cubique de sodalites (voir la **Figure II.3**).

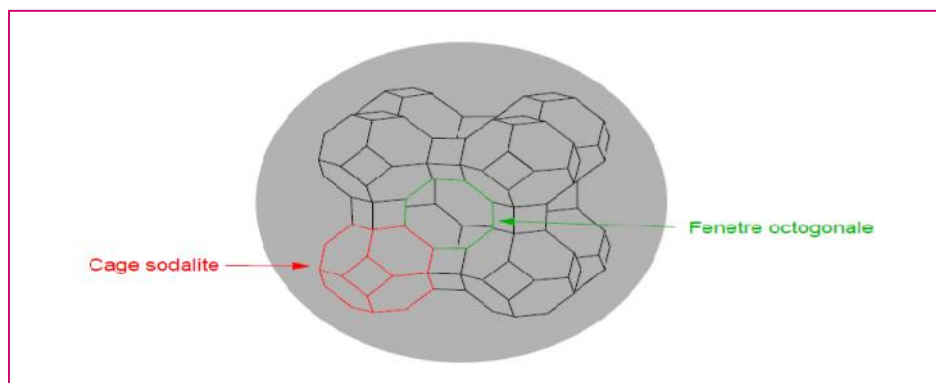


Figure II.3 : Schéma représentant la structure LTA.

Seuls les atomes tétraédriques (atomes T: où T désigne un atome de silicium ou d'aluminium) sont représentés; un atome d'oxygène est présent au milieu de chaque segment. L'une des huit sodalites du schéma est dessinée en rouge. L'une des fenêtres octogonales, reliant deux cages, est soulignée en vert.

La maille élémentaire, cubique de paramètre $a \sim 12 \text{ \AA}$, est constituée de 8 sodalites centrées sur les sommets de la maille; elle est représentée sur la **Figure II.4**. L'espace au centre de la maille forme une cage (dite cage β) d'environ 11 \AA de diamètre. Les cages β sont reliées entre elles selon une symétrie cubique et séparées par des fenêtres octogonales d'environ 4 \AA de diamètre. Les 24 atomes T de la structure LTA sont cristallographiquement équivalents, tandis qu'il existe trois types non équivalents d'atomes d'oxygène, notés O1, O2 et O3, de multiplicité respective 12, 24 et 12 (voir **Figure II.5**).

Les zéolithes de type A sont des zéolithes purement synthétiques. Différentes zéolithes de structure LTA ont été synthétisées, impliquant principalement des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Ag^+ , ...), divalents (Ca^{2+}) ou même plusieurs cations (Ca^{2+} et Na^+ , par exemple), pour différents rapports Si/Al. Fyfe et al publièrent en 1984 une synthèse de zéolithe A purement silicée, par désalumination [44], cette synthèse n'a néanmoins jamais été reproduite.

En 2004, Corma et al proposèrent une voie de synthèse des zéolithes A à fort rapport Si/Al (qu'ils nomment ITQ-29) utilisant des agents structurants organiques supramoléculaires [45]. Ils obtinrent entre autres une zéolithe purement silicée de structure LTA. En 2005, Patarin et coll réussirent la synthèse d'une zéolithe A purement silicée selon la voie de synthèse fluorure qu'ils avaient proposée précédemment [46].

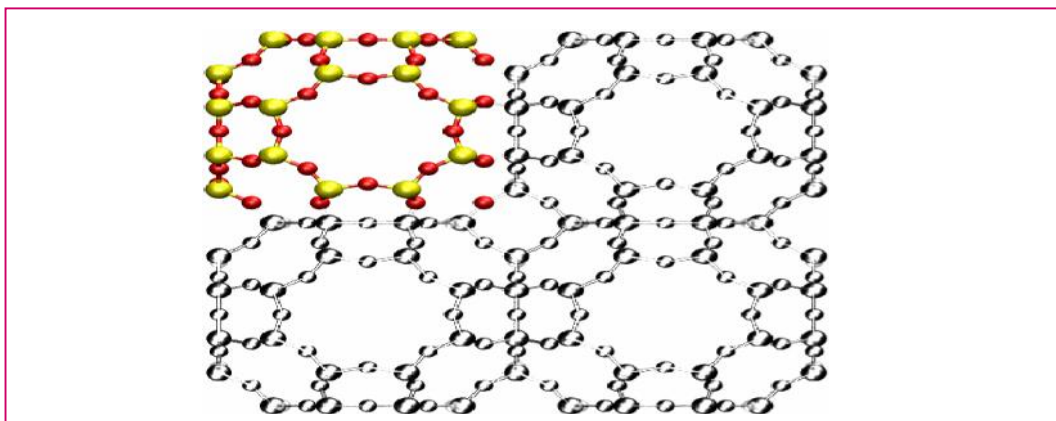


Figure II.4 : Image de 2×2 mailles de la structure LTA dans le plan (xy).

L'une des mailles élémentaires est représentée en couleurs. À l'inverse de la **Figure II.3**, la vue est centrée sur une sodalite, entourée de quatre supercages.

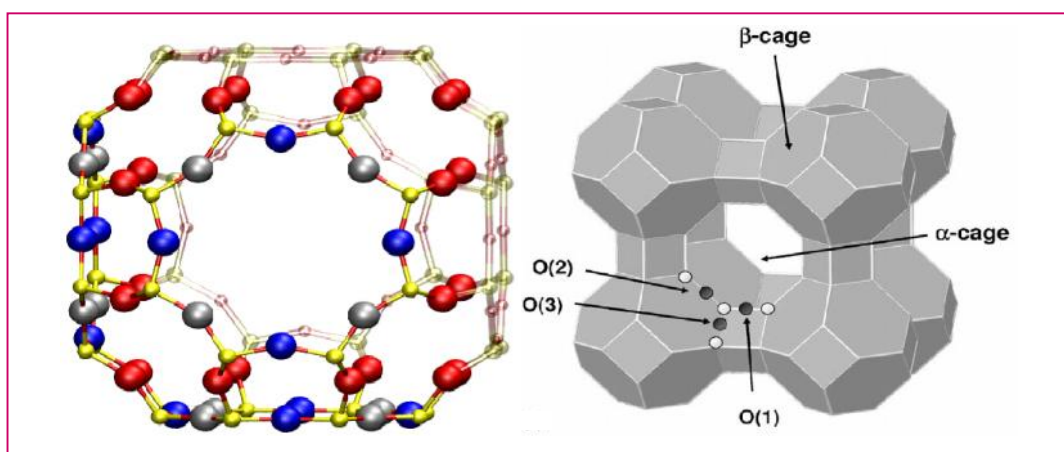


Figure II.5 : Schéma de la cage de zéolithe A mettant en évidence les différents types d'atomes d'oxygène : O1 en bleu (12 atomes par maille), O2 en rouge (24 atomes par maille) et O3 en gris (12 atomes par maille). Tous les atomes de silicium de la structure de référence sont cristallographiquement équivalents et dessinés en jaune.

La figure est centrée sur une cage et présente plus d'une maille élémentaire pour que la cage soit complète. Les atomes ne faisant pas partie de la maille élémentaire sont dessinés transparents.

II.2.2) La morphologie des cristaux :

La morphologie adoptée par la zéolithe LTA est présentée sur la **Figure II.6**. En général, la morphologie des cristaux est du type cube tronqué. La taille des cristaux varie de 0,3 à 15 μm en fonction de la composition du gel et des conditions de synthèse [27].

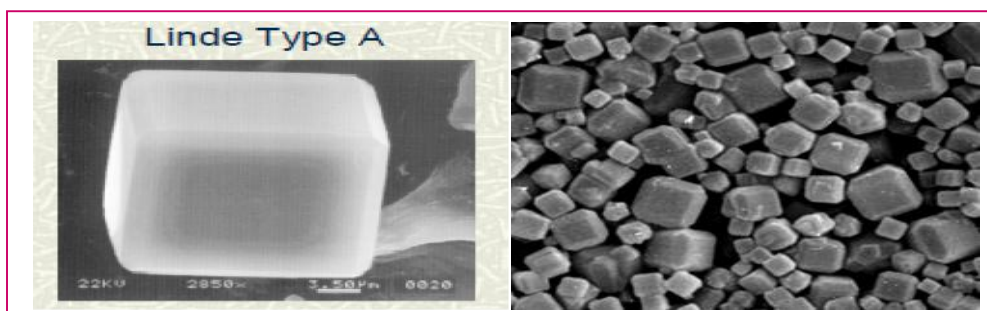


Figure II.6 : Photos MEB de zéolithe A.

II.3) Description de la zéolithe sélectionnée dans ce travail :

La zéolithe examinée dans ce travail est un tamis moléculaire de type **4A-DG MOLSIV™** (zéolithe de topologie LTA «Linde Type A») déjà utilisé pour des fins de séchage de gaz naturel dans le procédé de liquéfaction de gaz du complexe GL1Z et ayant atteint sa durée de vie utile (**Figure II.7**).



Figure II.7 : Tamis moléculaire de type 4A-DG MOLSIV™.

À la sortie de l'absorbeur du gaz carbonique, le gaz naturel est saturé en eau, il est donc nécessaire de le déshydrater pour réduire sa teneur en eau à moins de 1 ppm en volume. Pour cela, deux sécheurs sont installés dans chaque train de liquéfaction, l'un est en séchage, pendant que l'autre est en régénération pour une utilisation subséquente. Les deux sécheurs sont à lits fixes, dans lesquels sont disposés les tamis moléculaires 4A-DG TRISIV destinés à adsorber les molécules d'eau contenues dans le courant du gaz (**Figure II.8**).

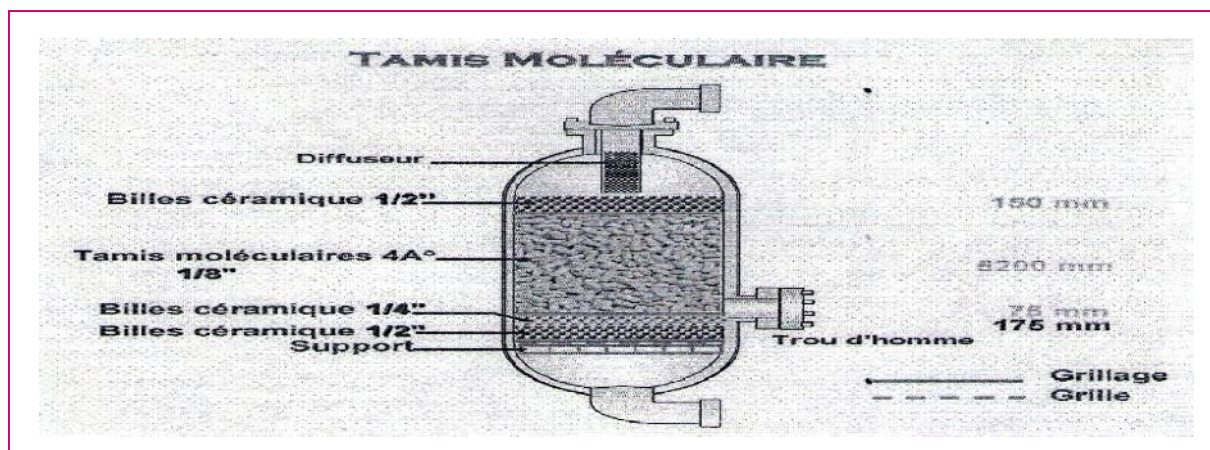


Figure II.8 : Sécheur à lit fixe.

L'eau d'hydratation remplit les cavités pendant la cristallisation n'est pas fixé très solidement et peut être retirée par chauffage moyen. Les vides préalablement occupés par cette eau peuvent être remplis par adsorption de différent gaz ou liquides.

Les nombres de molécules d'eau dans la structure peuvent atteindre 27, auquel cas l'eau dans la formule saturée représente 28,5 pour cent du poids de la zéolithe anhydre. Les ions sodium qui sont associés aux tétraèdre d'aluminium ont tendance à bloquer les ouvertures ou inversement, peuvent aider au passage de molécule légèrement surdimensionnées grâce à leur charge électrique; par conséquent, la forme sodium du tamis moléculaire, commercialement dénommée 4A peut être considérée comme ayant des ouvertures uniformes d'environ 4Å de diamètre; du fait de leurs propriétés échangeuse fondamentales, les zéolithes peuvent être facilement produites avec d'autres métaux en remplaçant une partie des ions de sodium [47].

Les caractéristiques du tamis moléculaire 4A-DG TRISIV sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Propriétés du tamis moléculaire 4A utilisé [48].

Critère	Exemple
Désignation du produit	4A-DG MOLSIV™ ADSORBENT (1/8" TRISIV)
Non du fabricant et le pays	UOP FRANCE
Produit de base	Zéolithes 1318-02-1 Liant minéral 999999-99-4 Quartz
Diamètre nominal du pore	4A°
Diamètre des particules	3,2 mm
Masse volumique apparente	641 Kg/m ³
Référence d'utilisation du tamis	GL1Z
Chaleur d'adsorption de l'eau	4186 KJ/Kg d'eau
Humidité à l'emballage mesurée à 17,5mmHg et 25°C	1,5 %
Humidité à l'équilibre mesurée à 17,5mmHg et 25°C	22 %
Formule chimique	Na _x [(AlO ₂) _x (SiO) _y], zH ₂ O
Forme géométrique	Trilobique (Bâtonnets)
Résistance à l'écrasement	8 kgf
Capacité d'adsorption à l'équilibre	22 %
Durée de cycle d'adsorption	12h
Durée de réchauffage	6h
Durée refroidissement	3h
Durée de vie (nombre cycle)	36 mois 3 ans à partir réception 1095 cycle

II.4) Rôle et utilisation de tamis moléculaires 4A :

L'intérêt majeur des zéolithes 4A comme adsorbant découle de leur charpente très structurée, où l'absence d'irrégularités permet un tamisage quantitatif. Ce tamisage résulte tout d'abord d'un effet géométrique, dû à la taille des cages. Les propriétés de tamis moléculaire des zéolithes sont couramment utilisées pour la séparation d'hydrocarbures. Les zéolithes sont utilisées comme dessiccant ou déshydratant dans le séchage des gaz humides. Leur grande affinité énergétique pour l'eau, pratiquement jusqu'à saturation de leur capacité d'adsorption, les fait préférer aux adsorbants classiques.

Les molécules, comme l'eau, le méthanol, et l'éthanol, etc ont des pôles électriques positifs et négatifs (dipolaires). Ces molécules dipolaires sont attirées fortement par les tamis moléculaires. Par contre, les molécules non polarisées, comme le méthane ou l'éthane sont beaucoup plus faiblement attirées.

Grâce à sa forme particulière Trilobique (Bâtonnets) (**Figure II.9**), l'adsorbant 4A DG-TRISIV à une capacité d'adsorption supérieure à celle des particules de forme conventionnelle [47].

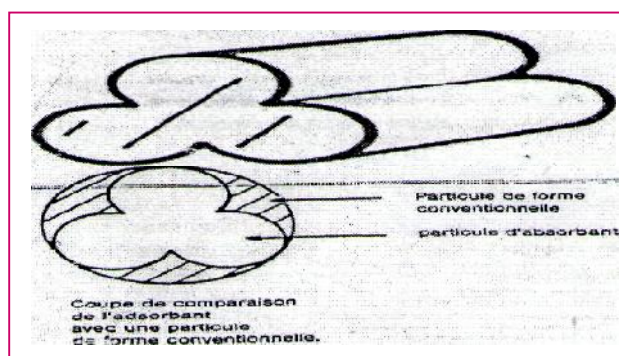


Figure II.9 : La forme de l'adsorbant 4A° DG-TRISIV.

Une telle zéolithe est donc perméable à toute molécule étrangère de diamètre inférieur à cette dimension (**Figure II.10**) [49].

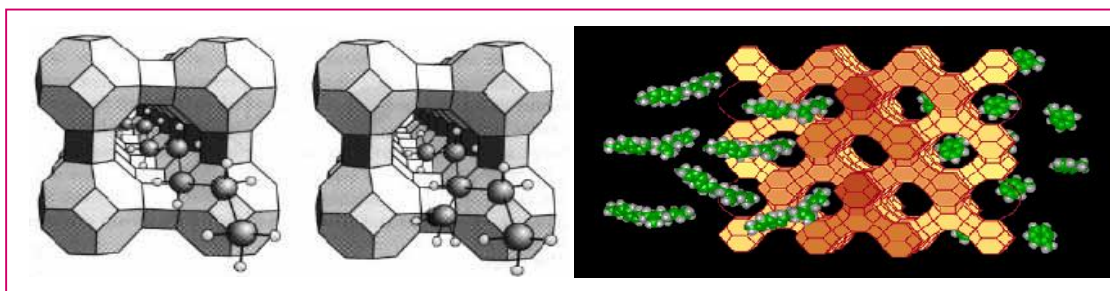


Figure II.10 : Effet de tamisage moléculaire (sélection des molécules selon leur taille et leur forme).

II.5) Techniques de Caractérisation des zéolites :

II.5.1) Diffraction des rayons X :

C'est une technique facile à mettre en œuvre, elle donne généralement des résultats suffisants et permet d'identifier la structure de la zéolithe et de suivre son évolution cristallographique. Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support.

Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards). Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre Phillips, de type PW 1009/80, avec goniomètre vertical et en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Le pourcentage de cristallinité, peut être calculé à l'aide d'un rapport utilisé par Howeil (1963).

$$\% \text{ de cristallinité} = \frac{\sum_{i=1}^n I_{rel}}{\sum_{i=1}^n I_{ref}}$$

Où I_{rel} représente les intensités mesurées des pics de l'échantillon, et I_{ref} celle des pics de la référence, n le nombre de pics.

Les références standard utilisées sont les zéolites commerciales [50-53] (**Tableau II.2**).

Tableau II.2 : Caractéristiques des principaux pics de la LTA [54].

hkl	2	d (Å)	I/Imax
200	7.18	12.305	100.0
220	10.17	8.701	51.3
622	23.99	3.710	44.3
642	27.11	3.289	41.0
644	29.94	2.984	19.7
600	21.67	4.102	10.6
222	12.46	7.104	31.8
664	34.18	2.623	27.1

d : distance interreticulaire, h,k,l : indices de Miller, I/Imax : intensité relative.

Les diffractogrammes des rayons X (DRX) de la zéolithe 4A neuve et usagée sont présentés sur les **Figures II.11, II.12, II.13** :

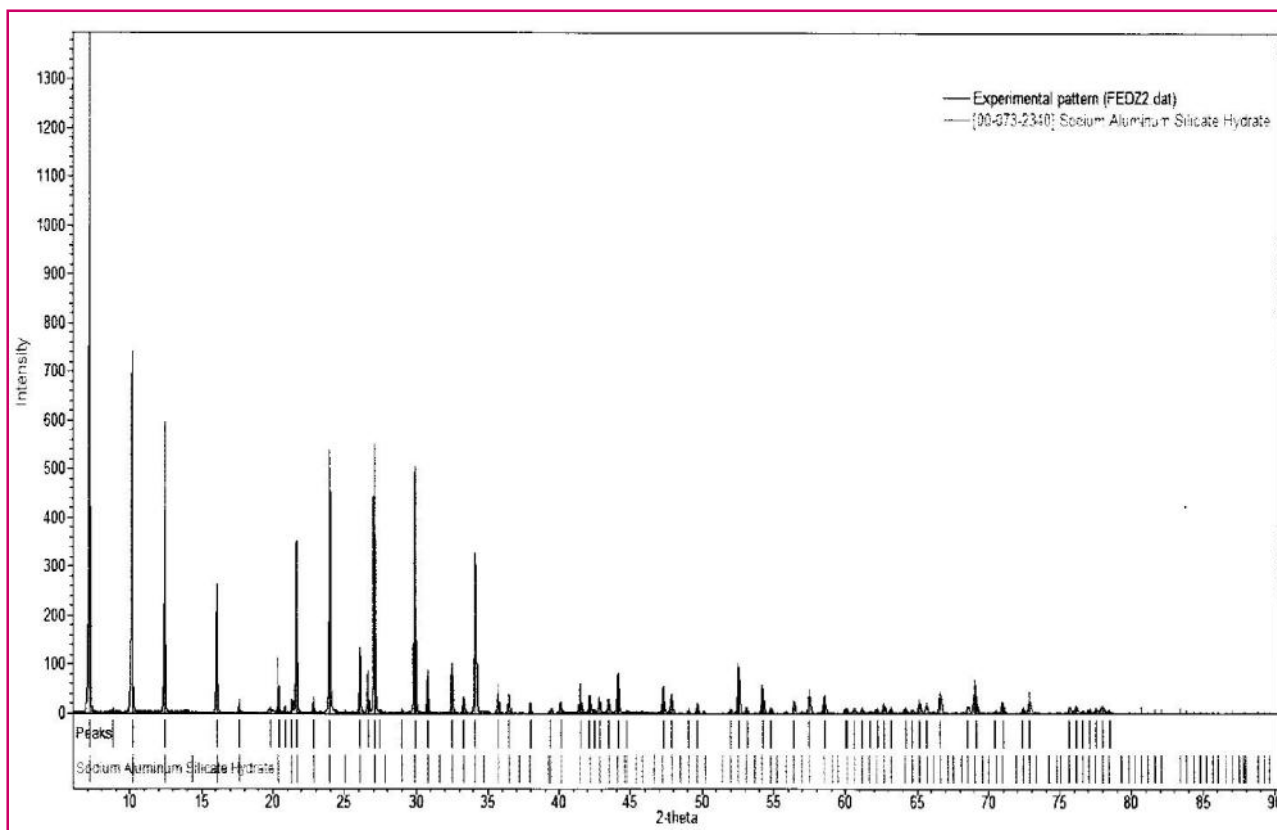


Figure II.11 : Diffractogramme des rayons X de la zéolithe 4A neuve.

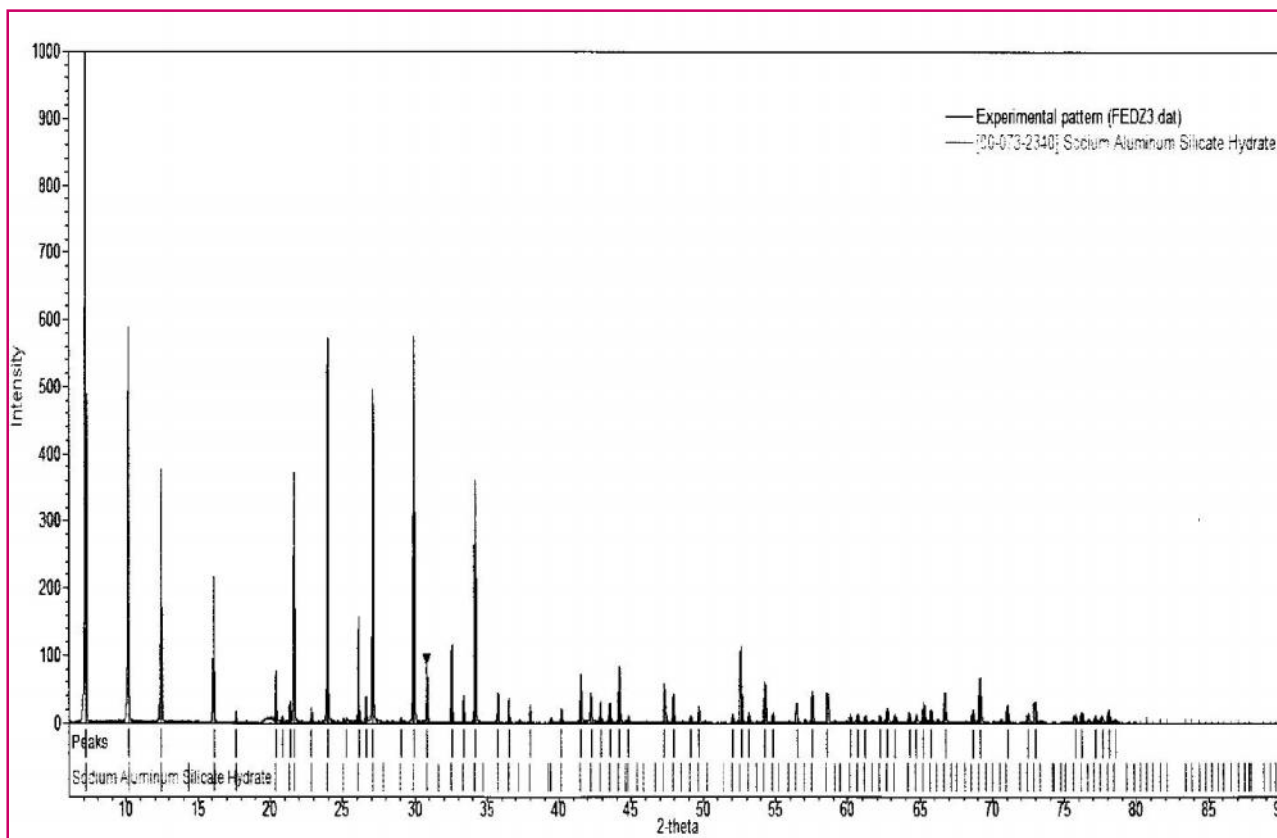


Figure II.12 : Diffractogramme des rayons X de la zéolithe 4A usagée.

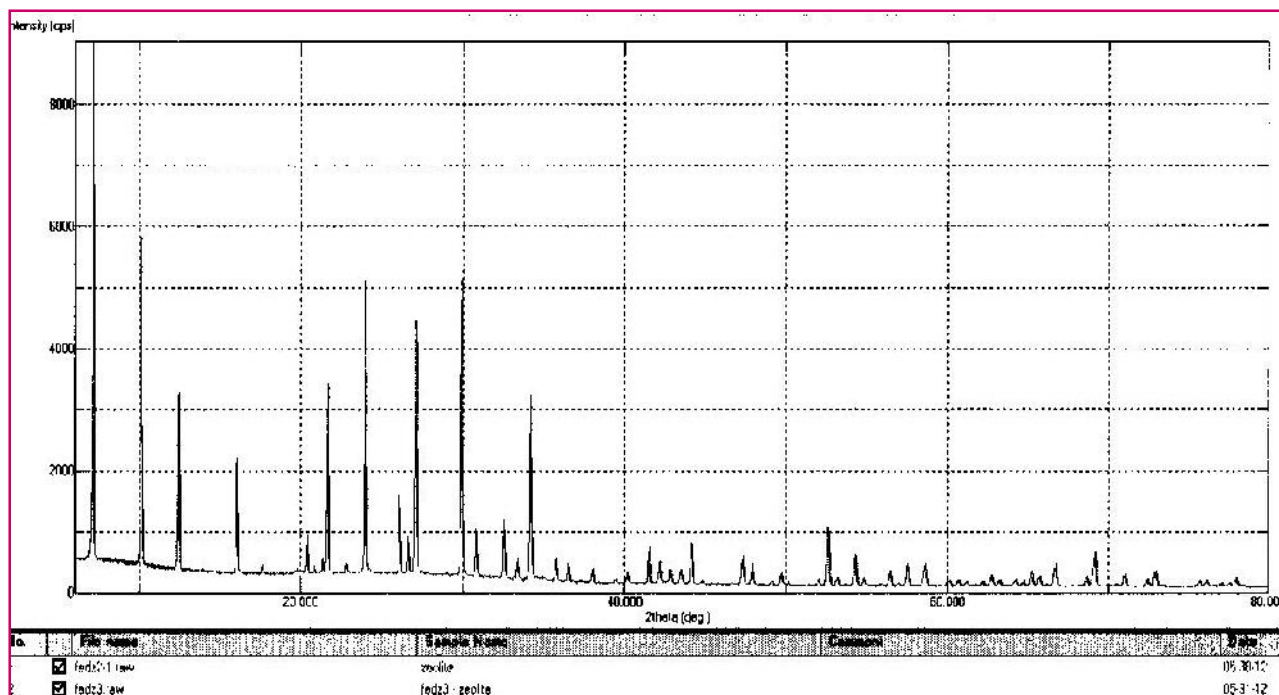


Figure II.13 : Diffractogramme des rayons X de la zéolithe 4A neuve et usagée comparées.

II.5.1.1) Discussion :

L'analyse par diffraction des rayons X des solides montre les diffractogrammes (**Figure : II.11, II.12**) en accord avec celui donné dans la monographie de Olson [53] et présente des raies très intenses. Ce qui signifie que les produits sont très purs.

En effet, les diagrammes de diffraction des rayons X de 4A neuve et usagée sont presque identiques.

Le degré de cristallinité pour les deux zéolithes, évalué à partir des diagrammes de diffraction des rayons X, est supérieur à 90 % et montre que les produits sont très bien cristallisés.

II.5.2) Analyse par spectroscopie infra-rouge (IR) :

Cette technique donne des informations importantes sur les structures zéolithiques.

La spectroscopie infra-rouge dans le domaine des vibrations fondamentales des tétraèdres TO_4 ($T = Si$ ou Al) entre 200 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} , nous renseigne sur les caractéristiques structurales ainsi sur le rapport Si / Al des solides au même titre que la DRX, elle permet d'identifier les phases cristallines et de suivre l'avancement de la cristallisation. Elle offre de plus l'avantage de pouvoir étudier les solides, du fait qu'elle met en valeur les vibrations des liaisons indépendamment de leur distribution à longue distance.

Elle permet de détecter la présence ou non des unités secondaires et polyhydriques de construction dans la charpente.

La région du spectre qui contient les vibrations fondamentales de la charpente et qui peut refléter la structure, est celle située entre 200 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} dans cette région, deux classes de vibration apparaissent :

- ❖ Les vibrations internes du tétraèdre TO_4 (unité primaire de construction présente dans tous les zéolithes), se présentent sous forme de trois bandes : l'une de forte intensité à $950\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ et les deux autres de moyenne intensité à $420\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ et $600\text{--}720\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes correspondent, respectivement à une élongation asymétrique -TO-O , une déformation de la liaison T-O et une élongation symétrique -OTO- .
- ❖ Les vibrations relatives aux liaisons externes entre les tétraèdres (sensibles à la topologie et à la forme de la charpente) se présentent sur le spectre sous forme de deux bandes : l'une de moyenne intensité, située entre 500 et 600 cm^{-1} , indique la présence des D-R (double cycle à 4 et 6 tétraèdres) dans la charpente, l'autre entre 300 et 420 cm^{-1} , correspond au mouvement des cycles isolés S-R (cycles à 4, 6 et 8 tétraèdres) formant les ouvertures des pores [55,56,57].

Il est nécessaire de noter que les modes d'élongations sont sensibles aux changements du rapport Si/Al et les bandes respectives se déplacent vers les basses vibrations lorsque ce rapport augmente. Ces vibrations d'infra-rouge sont regroupées dans le **Tableau II.3**.

Tableau II.3 : Principales vibrations IR concernant les zéolithes.

Vibrations internes (tétraèdres TO_4)	Elong, asym	$1250\text{--}950\text{ cm}^{-1}$
	Elong, sym	$720\text{--}650\text{ cm}^{-1}$
	Défor, -T-O	$500\text{--}420\text{ cm}^{-1}$
Vibrations externes aux tétraèdres	Double cycle D4R, D6R	$650\text{--}500\text{ cm}^{-1}$
	Ouverture pores	$420\text{--}300\text{ cm}^{-1}$
	Elong, sym	$750\text{--}820\text{ cm}^{-1}$
	Elong, asym	$1150\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$

Les échantillons (tamis moléculaire 4A neuve et usagée) sont préparés selon la méthode dite de dispersion qui consiste à broyer le solide dans du KBr à raison de $0,1\text{mg}/100\text{mg}$ et à comprimer la pastille ainsi formée sous une pression de 6 à 10 t/cm^2 .

L'interprétation des résultats ne peut être réalisée en deçà de 415 cm^{-1} car dans cette région, le spectre du KBr se superpose à celui de l'échantillon.

L'appareil utilisé pour l'analyse de nos échantillons est du type SHIMADZU.

Les spectres caractéristiques de la spectroscopie infra-rouge des échantillons (tamis moléculaire 4A neuve et usagée) sont présentés sur les **Figures II.14, II.15, II.16**.

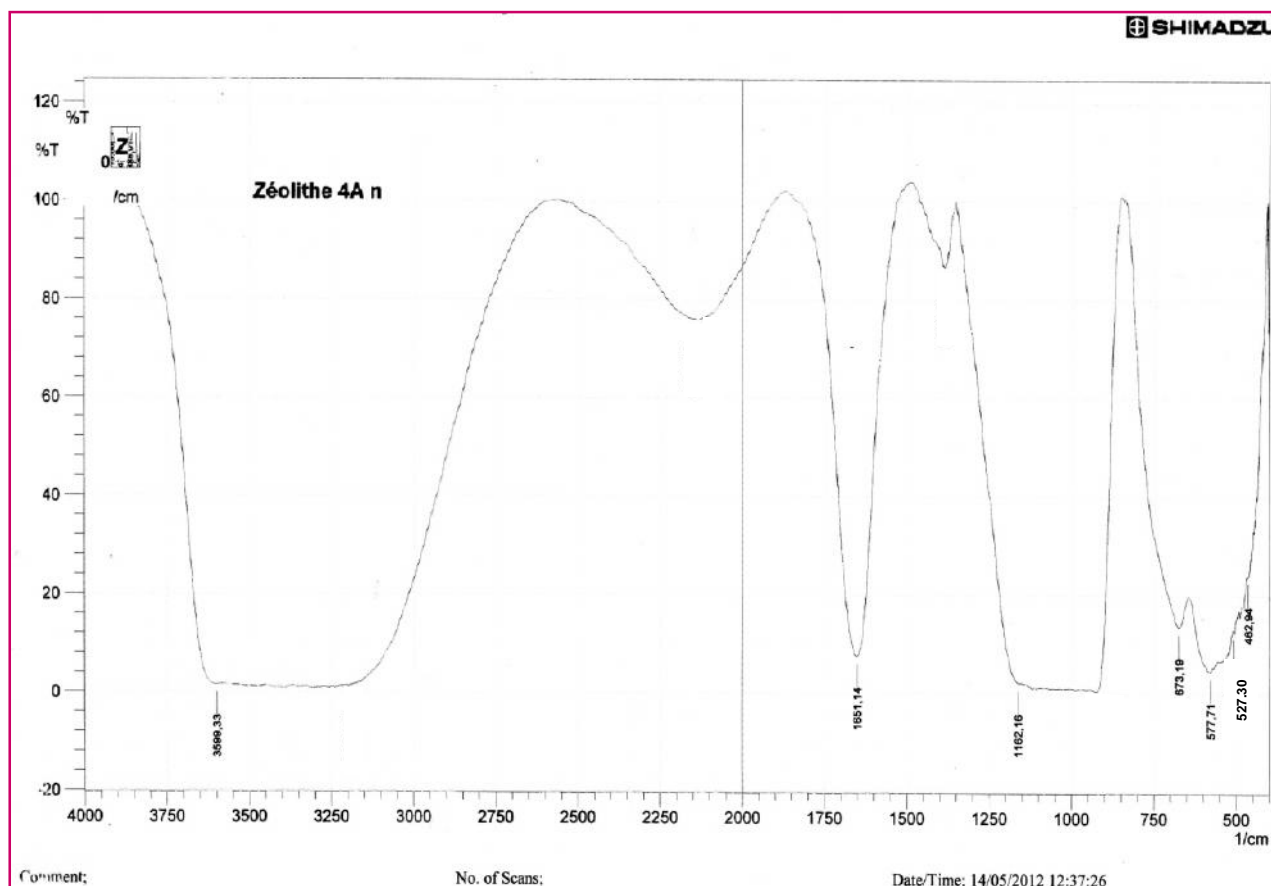


Figure II.14 : Spectre IR de la zéolithe 4A neuve.

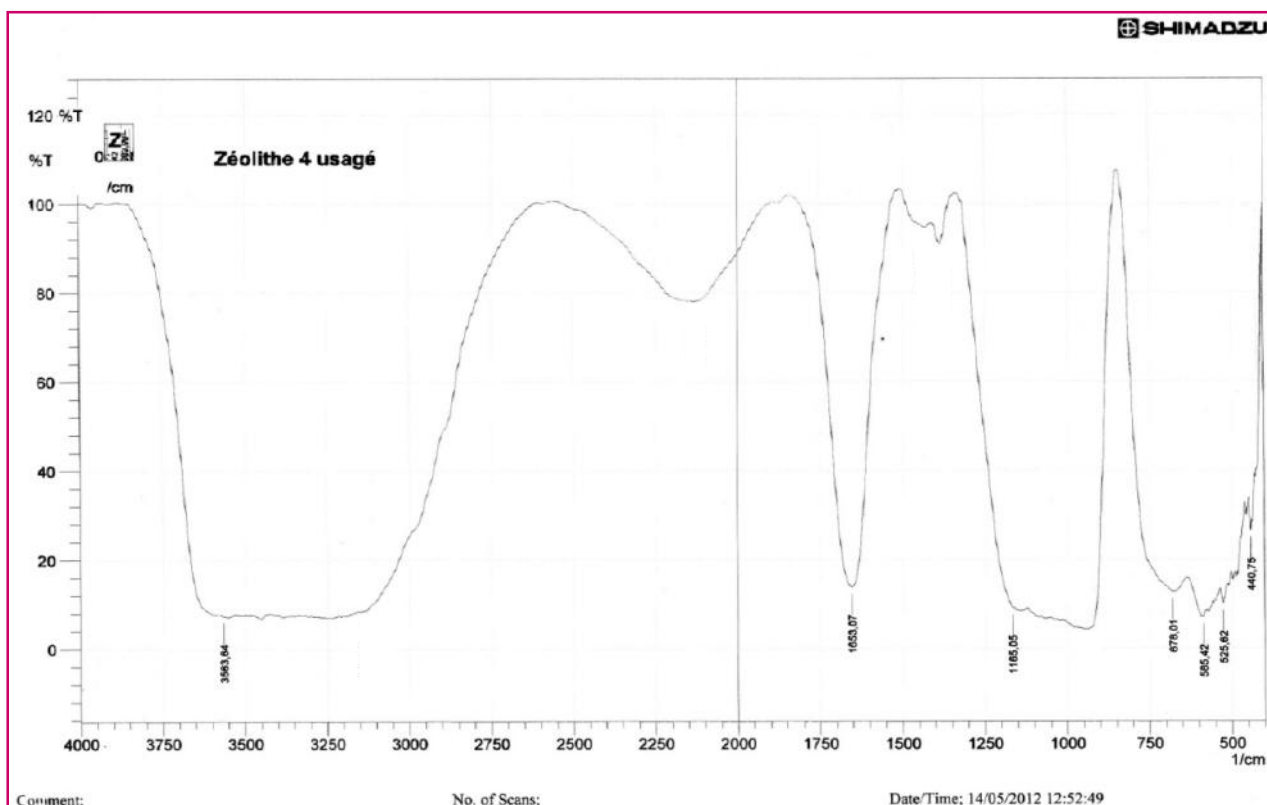


Figure II.15 : Spectre IR de la zéolithe 4A usagée.

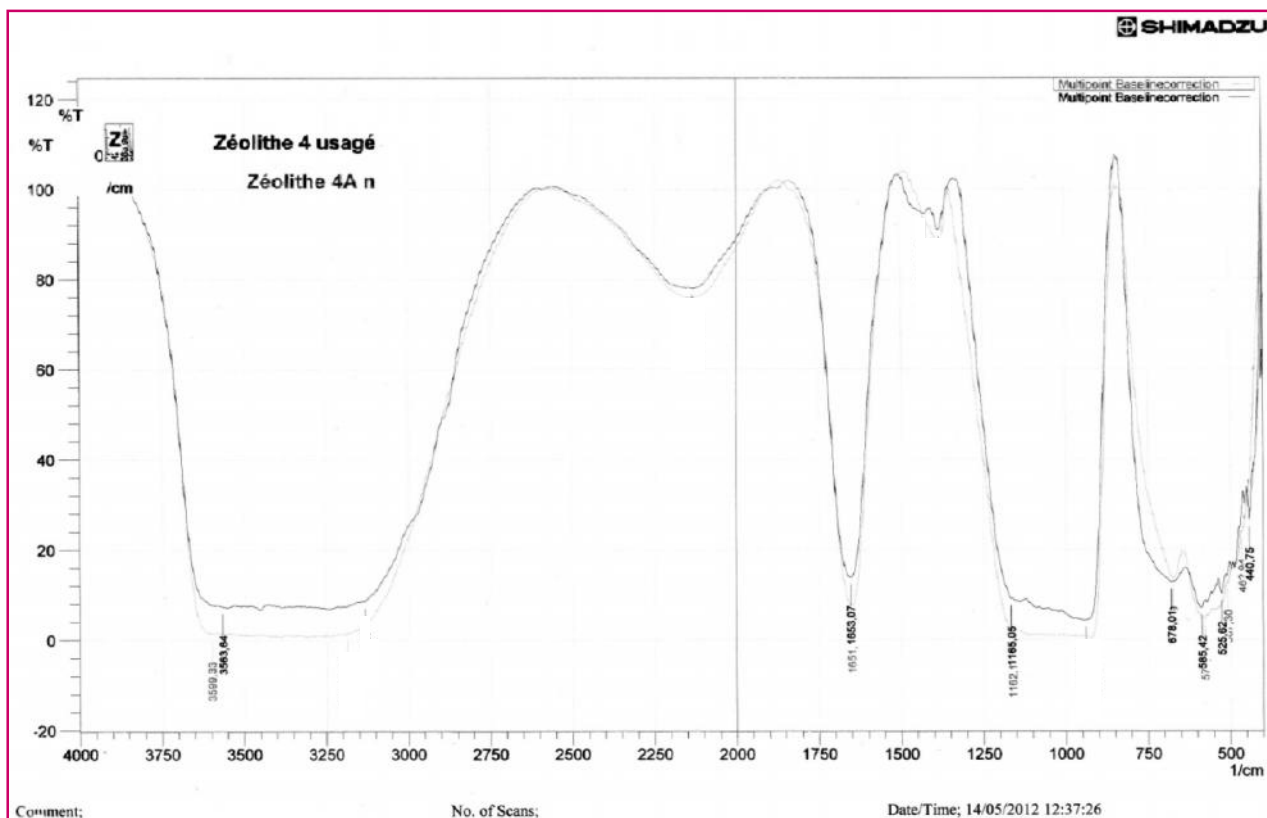


Figure II.16 : Spectres IR de zéolithes 4A neuve et usagée comparées.

II.5.2.1) Interprétation :

La caractérisation par spectroscopie infra-rouge (**Figure II.14, II.15**) révèle la présence de bandes intenses à 462.94, 527.30, 577.71, 673.19 et 1162.16 cm^{-1} caractéristique de la zéolithe 4A neuve, et de bandes intenses à 440.75, 525.62, 585.42, 678.01, et 1165.05 cm^{-1} pour la zéolithe 4A usagée.

Celles-ci correspondent respectivement aux vibrations dues à la présence de doubles cycles (D4R), à celles attribuées aux élongations symétriques (T-O) et asymétriques (TO-O) internes au tétraèdre et aux élongations symétriques et asymétriques des liaisons externes au tétraèdre, les bandes à 1651.14 cm^{-1} et 3599.33 cm^{-1} pour la 4A neuve, et 1653.07 cm^{-1} , 3563.64 cm^{-1} pour la 4A usagée sont attribuées respectivement aux groupes fonctionnels (C=O) du dioxyde de carbone de l'air et (OH) de l'eau présent dans la zéolithe. A partir de la comparaison entre les deux spectres IR de 4A neuve et usagée, on voit que les intensités des bandes de deux zéolithes sont très proches les unes des autres et les deux spectres sont presque semblables.

II.5.3) Analyses thermiques :

II.5.3.1) Analyse thermique différentielle (ATD) :

Cette méthode permet d'étudier l'élimination thermique des molécules organiques occluses dans les micropores des matériaux par l'enregistrement au cours du chauffage des variations enthalpiques (endothermiques ou exothermiques) liées aux réactions de désorption ou de décomposition.

Elle consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon à étudier et un corps de référence soumis à la même loi de chauffage. Toute transformation cristalline où tout départ de molécules entraîne une différence de température ΔT entre la référence et le produit analysé, ce qui se traduit par l'apparition d'un pic. La transformation est exothermique si $\Delta T > 0$ et endothermique si $\Delta T < 0$.

Les enregistrements peuvent être réalisés sous différentes atmosphères, le plus souvent l'air, l'oxygène ou l'argon. L'évacuation 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 des molécules organiques.

II.5.3.2) Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Cette technique est basée sur la mesure des pertes de masse au cours du chauffage d'un échantillon et permet de déterminer les différents teneurs en eau et en matières organiques des matériaux « bruts de synthèse » [27,58,59].

Les enregistrements ont été effectués sur un thermoanalyseur LABSYS SETARAM qui permet de réaliser en même temps les analyses thermogravimétrique et les analyses thermiques différentielles, sous air ($1 \text{ dm}^3/\text{h}$), avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sur une gamme de températures allant de 20 à 1100°C .

Les courbes caractéristiques d'Analyses thermiques ATG et ATD des échantillons (tamis moléculaire 4A neuve et usagée) sont présentées sur les **Figures II.17, II.18**.

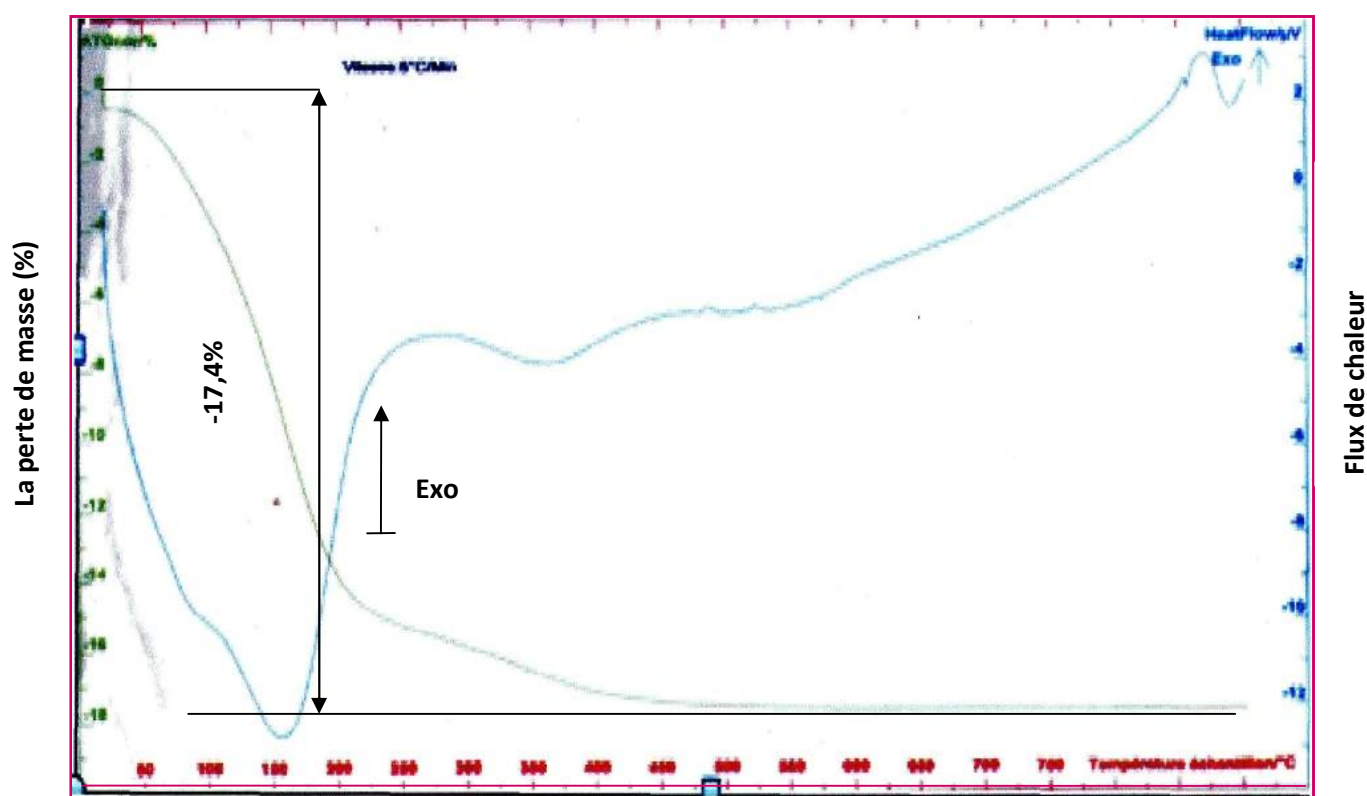


Figure II.17 : Courbes ATG - ATD de la zéolithe 4A neuve.

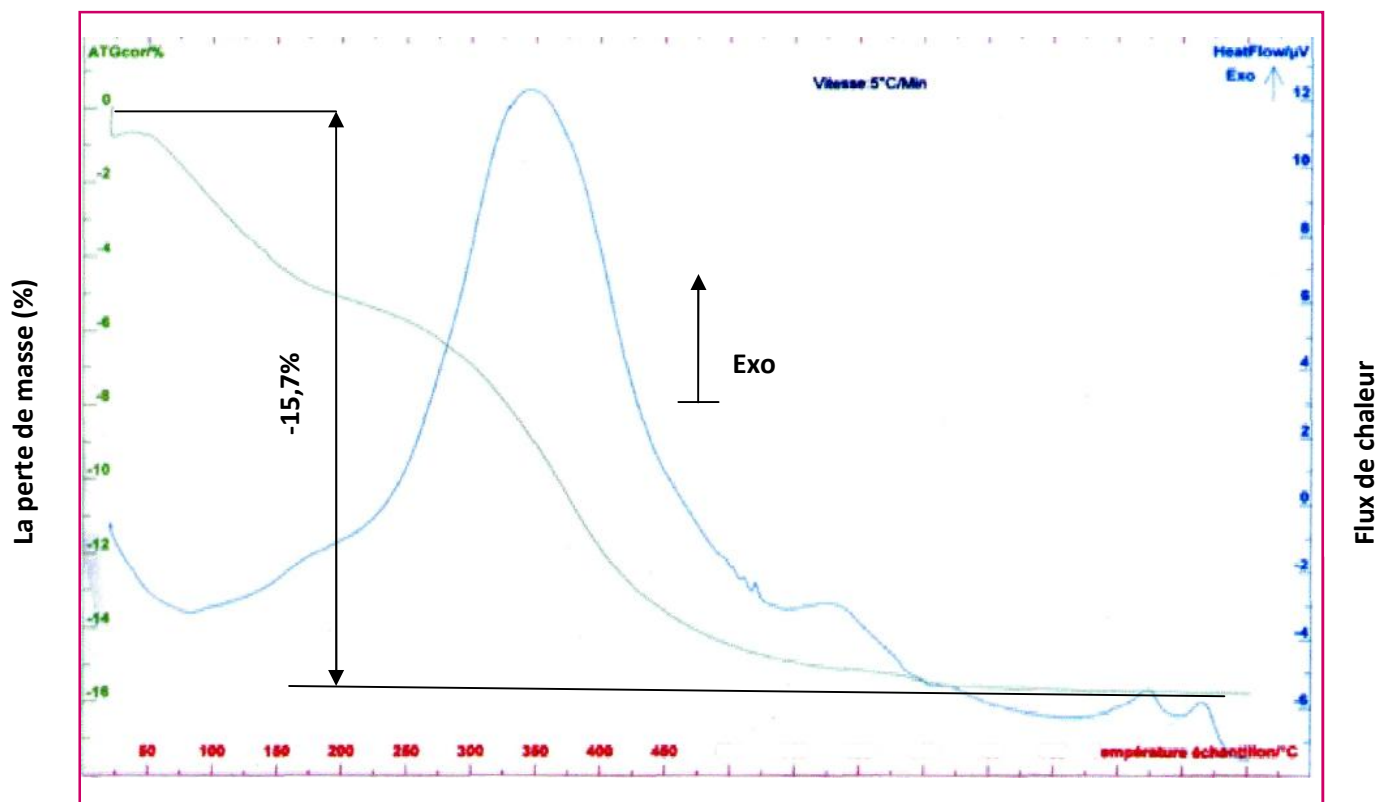


Figure II.18 : Courbes ATG et ATD de la zéolithe 4A usagée.

II.5.3.3) Discussion des graphes :

Au cours de l'analyse n°1 (**Figure II.17**) l'échantillon perd 17,4% de sa masse totale. De $\sim 20^{\circ}\text{C}$ jusqu'à 99°C , la perte de masse ($\sim 2,6\%$ de la masse totale) peut s'interpréter par le départ des molécules d'eau de surface. Puis, entre environ 99 et 180°C la perte de masse rapide ($\sim 9,5\%$ de masse totale), peut être attribuée à la désorption des molécules d'eau. Enfin, entre ~ 180 et 500°C (perte de masse de $\sim 5,3\%$) on peut penser que la perte de masse correspond au départ des molécules d'eau les plus liées.

La courbe ATD montre que de 20 jusqu'à $\sim 750^{\circ}\text{C}$ les réactions sont endothermiques et les signaux ATG s'interprètent comme une déshydratation de l'échantillon. Au delà de $\sim 750^{\circ}\text{C}$ le pic exothermique (ATD) est attribué à la décomposition du structurant organique et s'accompagne d'une perte de masse de l'échantillon lente de $\sim 0,3\%$ et demeure stable.

Dans l'analyse n°2 (**Figure II.18**) une perte de masse totale de 15,7% est observable pour la 4A usagée entre 20°C et 700°C.

Cette perte peut être séparée en deux étapes, une partie endothermique entre 20 et 240°C accompagnée d'une perte de masse d'environ 5,7% attribuée à l'élimination de molécules d'eau occluses dans la structure puis une partie exothermique, elle se produit après 240°C accompagnée d'une perte de masse d'environ 10% est attribuée à l'élimination par décomposition du structurant organique et au départ d'anions OH^- et de molécules d'eau.

Si on compare les deux analyses thermiques, on retrouve presque le même comportement à basse température (désorption d'eau surfacique puis structurale), mais les réactions exothermiques à plus haute température sont probablement de nature différente dans les deux cas.

III.1) Introduction :

La pollution de l'eau accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. Parmi les substances causant la pollution des eaux, le méthanol, l'éthanol, le phénol,...

L'importance qu'on attache de plus en plus aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître. A ce propos, de nombreux procédés de traitement des eaux résiduaires telles que les techniques d'adsorption, de séparation membranaire, etc. ont été développés.

Le critère de choix d'un procédé de traitement dépend à la fois des caractéristiques des eaux à traiter et surtout du coût de revient du traitement en question. Dans ce contexte, différents procédés de traitement utilisant des matériaux à base d'aluminosilicates (zéolithes, argiles naturelles et/ou synthétiques) ont été mis au point.

Dans cette étude nous avons choisi de valoriser un déchet industriel qui consiste en des tamis moléculaires 4A en vue de l'élimination de certains polluants organiques. Nous nous sommes intéressés à l'éthanol et au phénol, présents dans les eaux de rejets industrielles.

III.2) Pollution de l'eau :

On définit la pollution de l'eau par la présence en quantité anormale d'agents chimiques ou biologiques dans le milieu aquatique, entraînant une altération de ce milieu de nature à mettre en danger la santé humaine, endommager les ressources alimentaires, biologiques, les écosystèmes et détériorer les biens matériels.

Le développement humain et la croissance de la population ont amené diverses modifications des ressources hydriques et de sa distribution. Dans l'actualité, plusieurs problèmes de santé (infections, maladies, décès) ont été rattachés avec la qualité de l'eau potable et à sa pollution. Même si la plupart des maladies comme la fièvre typhoïde et le choléra sont dues à des agents pathogènes classiques, de nouveaux polluants responsables de maladies similaires ont aussi été détectés dans l'eau, ce qui représente un grand défi en ce qui concerne son traitement [60].

Les eaux polluées contiennent un mélange de produits facilement biodégradables comme les solvants légers et des composés peu ou non biodégradables, parfois toxiques, donc la purification des eaux devient alors un problème technologique important à résoudre.

L'objectif du traitement des eaux résiduaires est l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de rejet édictées par la législation et pouvant par la suite être évacuée sans danger dans le milieu naturel ou bien être utilisée dans le cadre des mesures nécessaires à une bonne gestion de l'eau (recyclage), plus particulièrement en milieu industriel.

Selon la nature et l'importance de la pollution, différents procédés peuvent être mis en œuvre pour l'épuration des eaux résiduaires urbaines et industrielles en fonction des caractéristiques de celles-ci et du degré d'épuration désiré.

III.3) Les composés organiques volatils (COV) :

III.3.1) Définition :

Les composés organiques volatils (COV) sont définis comme des substances organiques, à l'exclusion du méthane, contenant du carbone et de l'hydrogène auxquels sont substitués partiellement ou totalement d'autres atomes (azote, oxygène, soufre, phosphore, halogènes) [61] et qui se trouvent à l'état de gaz ou de vapeurs dans les conditions de fonctionnement de l'installation.

Le projet de directive européenne complète les différentes définitions se rapportant aux COV en ajoutant qu'il s'agit de composés organiques ayant une tension de vapeur supérieure ou égale à 10 Pa à 293,15 K.

Outre les principales familles de solvants :

- ❖ Composés aliphatiques (heptane, hexane, pentane, essences minérales...).
- ❖ Hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylène...).
- ❖ Alcools (éthanol, méthanol, butanol...).
- ❖ Cétones (acétone, MEK: méthyléthylcétone, MIBK méthylisobutylcétone, cyclohexanone...).
- ❖ Esters (acétates d'éthyle, de butyle, d'isopropyle...).
- ❖ Esters (tétrahydrofuranne...).
- ❖ Les composés chlorés (perchloréthylène, trichloréthylène, dichlorométhane)

Entrent également dans les COV :

- ❖ Les plastifiants (DOP: dioctylphtalate...).
- ❖ Les composés azotés (amines, nitriles...).
- ❖ Les composés soufrés (mercaptans, diméthylsulfure...) [62].

III.3.2) Les sources d'émission :

Il existe un grand nombre de sources de pollution appartenant à de multiples secteurs (Figure III.1)

Les principales sources d'émission de COV sont :

- ❖ L'utilisation de solvants (29% des émissions) pour des usages domestiques ou industriels : chimie de base et chimie fine, parachimie, traitements de surface, imprimerie, peinture, encre, adhésif, caoutchouc, nettoyage à sec, ...
- ❖ Les transports routiers (25% des émissions).
- ❖ La biomasse : forêts (21% des émissions) [63].

Les composés organiques volatils entrent dans la composition de nombreux produits courants peintures, encres, colles, solvants, dégraissants, cosmétiques, agent de nettoyage... Des COV sont également émis lors de la combustion de carburants ou par évaporation lors de leur fabrication, stockage ou utilisation. La végétation méditerranéenne et certaines cultures participent aux émissions naturelles des COV.

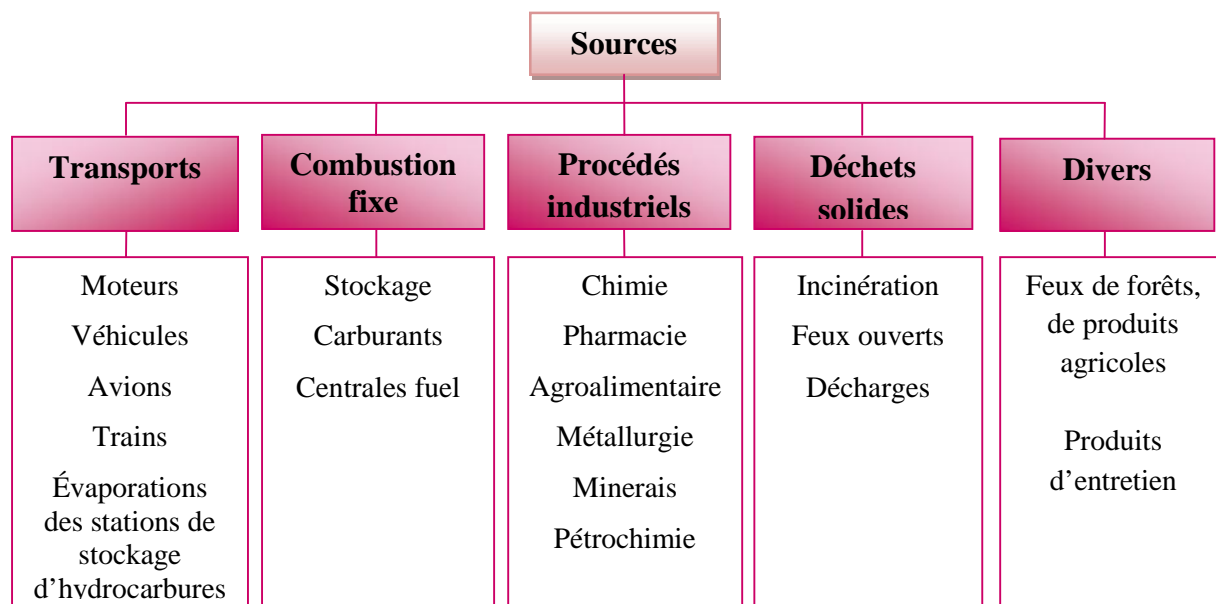


Figure III.1: Sources d'émissions de COV [61].

III.3.3) Toxicologie des COV :

La pollution constitue un danger immédiat pour la santé et s'amplifie avec la durée d'exposition. Les personnes les plus sensibles sont les enfants, les personnes âgées, les grands fumeurs et les malades du cœur ou des poumons. La pollution peut favoriser des maladies, en aggraver certaines, et parfois même précipiter le décès de ces personnes.

La voie de contact principale avec les COV est la voie respiratoire de santé, principalement des irritations cutanées et des réactions allergiques, peuvent également survenir suite à un contact cutané avec des produits riches en COV ou des matières contaminées par des COV (linge, literie).

En cas d'exposition aiguë, les COV provoquent des irritations des yeux, des voies respiratoires et digestives, peuvent entraîner une réaction allergique ou entraîner une atteinte neurologique (maux de tête, ivresse, vertiges, nausées). A long terme, une exposition aux COV peut générer des cancers de la peau ou du système respiratoire. Les molécules qui en sont la cause sont les suivantes : benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes et HAP [64,65].

III.3.4) Impact sur l'homme et l'environnement :

Les émissions de COV génèrent deux types d'impact : un impact direct sur la santé de l'homme et un impact indirect sur l'environnement. Les effets des COV sont très variables selon le polluant considéré.

III.3.4.1) Les effets sur la santé :

Les émissions de COV ont un impact direct sur la santé humaine. Ils sont à l'origine de la formation des photooxydants tels que l'ozone, lui-même responsable de gêne respiratoire chez l'homme. Les COV peuvent aussi directement provoquer des irritations sensorielles (hydrocarbures et formaldéhydes). Des manifestations plus sévères telles que les troubles cardiaques (toluène, chloroforme) et digestifs ou les effets cancérigènes (benzène) et mutagènes, sont liés à des expositions chroniques ou intenses enregistrées dans le passé dans certaines ambiances de travail. Les concentrations relevées dans l'environnement sont très inférieures à ces atmosphères et n'entraînent pas d'expositions aiguës.

III.3.4.2) Les effets sur l'environnement :

L'effet principal des COV sur l'environnement est lié à leur participation à des réactions photochimiques complexes avec d'autres composés présents dans l'atmosphère. En présence d'oxydes d'azote et du rayonnement solaire, ils contribuent à la formation de composés oxydes et nitres dont les plus connus sont les Peroxy-Acyle Nitrate (PAN). Ils font aussi partie des gaz précurseurs de l'ozone troposphérique (basse atmosphère) en se conjuguant avec les oxydes d'azote. Les COV interviennent également dans les processus conduisant à la formation des gaz à effet de serre [66,67,68].

III.3.5) Les techniques de récupération et de destruction des COV :

Dans le but de réduire les émissions de COV, il est possible d'agir à la source en évitant toute production de polluant, en réduisant la consommation des solvants ou en substituant les produits polluants par des produits peu ou pas nocifs par exemple. Ces techniques sont dites primaires. Il est aussi possible d'agir après la formation des polluants : on parle alors de techniques secondaires. Ces dernières n'imposent pas le changement des produits mais l'ajout d'une unité de traitement en queue ou milieu de process, voire le changement d'une unité déjà existante. Parmi elles, il existe deux types de techniques comme illustré sur la **Figure III.2** : les techniques destructives et les techniques récupératives.

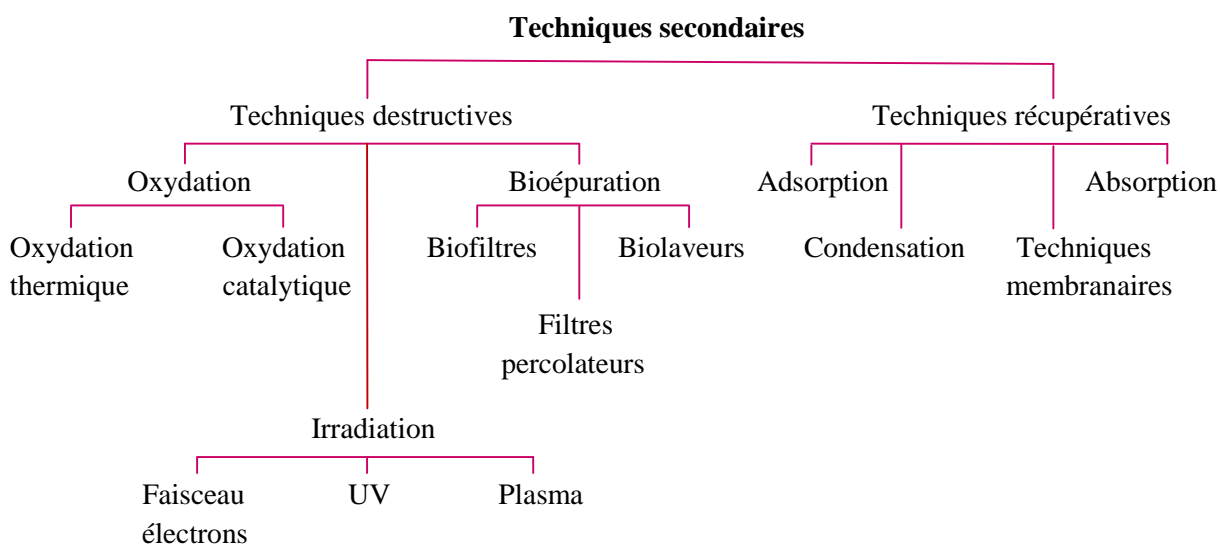


Figure III.2 : Organigramme simplifié des principales techniques secondaires de traitement de COV (Okeke, 1995).

Les techniques de destruction, telles que les procédés d'oxydation, l'irradiation et les procédés biologiques, permettent une valorisation énergétique des COV. Les techniques de récupération valorisent les COV en tant que matière première. On compte parmi elles l'adsorption, la condensation, les procédés membranaires et l'absorption.

Les trois principales techniques de récupération sont :

- ❖ La condensation : mécanique et/ou cryogénique.
- ❖ L'adsorption : sur charbon actif en grains, sur tissu de charbon actif, sur zéolithes, sur gel de silice, sur polymères et autres adsorbants.
- ❖ L'absorption : par lavage à l'eau, à l'huile ou autre absorbant [66,69].

La pollution de l'eau reste un problème crucial pour nos sociétés modernes et, bien qu'il existe de nombreux traitements pour l'enrayer, plusieurs problèmes subsistent. C'est pour cette raison que, dans ce travail nous avons essayé de contribuer à la mise au point d'un procédé de traitement (adsorption) pour la dépollution de l'eau en utilisant des matériaux fabriqués à partir d'aluminosilicates qui est la zéolithe 4A déjà utilisé pour les fins de séchage.

III.4) L'adsorption :

III.4.1) Définition :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides.

Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus.

L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Le terme « Surface » doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores.

En général l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz/solide et liquide/solide. Le solide qui est siège de cette adsorption est appelé « adsorbant » ; le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé « adsorbat » [70].

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiées, par exemple), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour élimination de polluants (composés soufres, odeurs, COV...), le séchage, la production de médicaments, etc.

III.4.2) Principe :

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules sur la surface d'un solide, ce phénomène est utilisé pour récupérer les molécules indésirables de fluide (liquide ou gazeux) dispersées dans un solvant par l'établissement entre le solide et les molécules, des liaisons de Van der Waals (liaisons de type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 kJ/mol) [71].

III.4.3) Les différents types d'adsorption :

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

III.4.3.1) Adsorption physique :

L'adsorption physique (ou physisorption) se produit lorsque les forces d'attraction secondaires dites de Van der Waals lient la molécule qui s'adsorbe à la surface du substrat. L'adsorption physique est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparative étant basés sur la physisorption.

Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en

diminuant la pression ou en augmentant la température), elles correspondent à des énergies faibles. La physisorption est un processus instantané, elle ne nécessite pas d'énergie d'activation, et les molécules du gaz ou liquide sont retenues par la surface du solide presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent.

La physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat.

III.4.3.2) Adsorption chimique :

Dans le cas de l'adsorption chimique (ou chimisorption), le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte (entre 100 et 400 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Comme une seule couche au plus d'adsorbat peut se lier chimiquement à la surface de l'adsorbant, la chimisorption est nécessairement restreinte à une monocouche. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liens chimiques (pouvant modifier la nature de l'adsorbat puisque des ruptures de liaison peuvent se produire) a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif). Ce type d'adsorption est rencontré lors des réactions catalytiques à la surface du solide et lors du stockage de substances par immobilisation chimique des polluants par formation de composés moins solubles [70,72].

III.4.4) Chaleur d'adsorption :

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par les techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures. Dans l'adsorption physique, cette chaleur est de l'ordre de la chaleur latente de condensation de l'adsorbat augmentée de la chaleur de mouillage, (chaleur d'immersion) de l'adsorbant par l'adsorbat.

III.4.5) Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

- ❖ Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- ❖ Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- ❖ L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption [13,73].

III.4.6) Facteurs influençant l'adsorption :

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ceci est, sans aucun doute, dû à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficile à interpréter avec certitude que l'adsorption en phase gazeuse. Ces facteurs sont :

- ❖ La concentration.
- ❖ La nature de l'adsorbant.
- ❖ La nature de l'adsorbat.

III.4.6.1) La concentration :

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe qu'en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette équation ne s'applique plus à des concentrations élevées, on observe alors que fréquemment l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

III.4.6.2) La nature de l'adsorbant :

Etant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase gazeuse a en général, des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase liquide. Dans ce dernier cas, les adsorbants agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée. Le gel de silice, par exemple, est un adsorbant énergique de l'eau et des alcools, le charbon actif, au contraire, est un adsorbant médiocre de l'eau, et il est souvent classé comme hydrophobe.

La polarité de la surface correspond à l'affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont ainsi appelés : « hydrophiles » et les aluminosilicates tels que les zéolithes, l'alumine poreuse, le gel de silice sont des exemples d'adsorbants de ce type. Les adsorbants polymériques, les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [74,75].

III.4.6.3) La nature de l'adsorbat :

Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire, toutes choses égales par ailleurs. De même, moins une substance est polaire plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbât sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

III.4.7) Propriétés spécifiques des zéolithes pour l'adsorption :

Comme dans le cas du charbon actif, l'adsorption sur zéolithe est principalement de nature physique dans le volume microporeux, et chimique sur les sites acides. En outre, la structure cristalline des zéolithes leur confère des caractéristiques intéressantes en tant qu'adsorbant.

- Sélectivité : la porosité spécifique de chaque édifice cristallin des zéolithes conduit à une forte sélectivité stérique.

- Stabilité : les zéolithes présentent une grande stabilité mécanique, chimique et thermique jusqu'à 1000°C [76]. De plus, une régénération totale des zéolithes peut être obtenue dès les basses températures permettant une récupération des solvants adsorbés. En effet, l'édifice minéral permet de déstabiliser thermiquement les composés organiques adsorbés quand les zéolithes sont utilisées comme catalyseurs en chimie de synthèse dans l'industrie pétrolière.

- Milieu humide : le caractère hydrophobe d'un matériau est souvent défini comme l'absence d'affinité particulière avec des composés polaires et notamment l'eau [77].

III.4.8) Adsorption et intrusion d'eau dans les zéolithes :

L'influence de l'eau adsorbée sur la distribution des cations dans la zéolithe est un sujet d'étude très actif, en raison de l'importante variation des propriétés de la zéolithe qui résultent de la présence d'eau adsorbée. Il a été montré par exemple que la présence de traces d'eau résiduelle dans des zéolithes utilisées pour la séparation d'isomères de xylène modifie de manière importante leur sélectivité [78,79]. La compréhension des différents facteurs affectant l'affinité d'une zéolithe pour l'eau est donc importante. Je vais brièvement décrire le processus d'adsorption d'eau dans les zéolithes dites hydrophiles et hydrophobes.

III.4.8.1) Adsorption et zéolithes hydrophiles :

Les zéolithes naturelles et la plupart des zéolithes synthétiques présentent une quantité d'eau résiduelle. Cela traduit une certaine hydrophilie de leur part, bien qu'il soit possible de les déshydrater par chauffage. Si l'on met la zéolithe déshydratée en contact avec de la vapeur d'eau, une certaine quantité d'eau va s'adsorber dans les pores de la zéolithe. Pour une température T fixée, la dépendance de la quantité d'eau adsorbée à la pression de vapeur

d'eau est appelée l'isotherme d'adsorption d'eau dans la zéolithe (voir un exemple sur la **Figure III.3**). Elle présente un plateau aux hautes pressions, lorsque P tend vers la pression de vapeur saturante de l'eau, $P_{sat}(T)$. Ce plateau correspond à la capacité maximale d'adsorption dans le volume poreux fini de la zéolithe; sa pente n'est pas rigoureusement nulle à cause de la compressibilité de l'eau. Aux faibles pressions, l'isotherme présente une pente non nulle et finie, qui traduit l'affinité de la zéolithe pour l'eau. L'adsorption d'eau dans une zéolithe peut néanmoins être plus compliquée que ce schéma simple [80].

En effet, l'affinité plus ou moins grande de la zéolithe pour l'eau peut être liée à de très nombreuses causes. La présence de cations extra-charpente ou la fonctionnalisation de la surface interne par des groupes polaires sont les causes d'affinité pour l'eau les plus flagrantes. Un grand nombre de défauts ont été recensés dans les zéolithes, de type et de nature chimique très variables [81]. Ces défauts peuvent créer des sites favorables pour l'adsorption, modifiant l'isotherme du système, qui peut alors présenter des marches à différentes pressions.

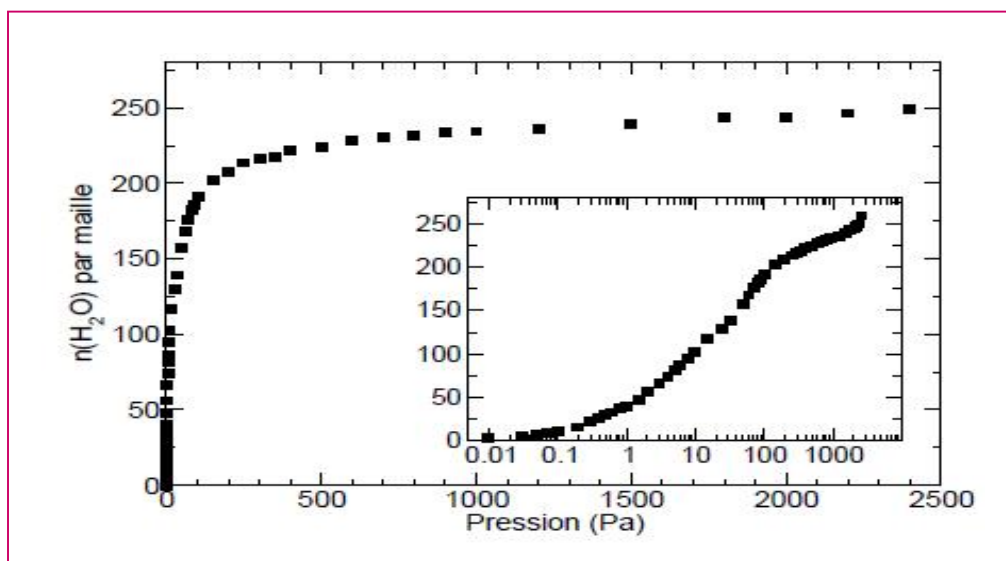


Figure III.3 : Isotherme expérimentale d'adsorption d'eau en phase gaz dans la LTA (Pression en échelle logarithmique).

III.4.8.2) Intrusion et zéolithes hydrophobes :

Il existe également des zéolithes synthétiques qui présentent des isothermes d'adsorption radicalement différentes de celle présentée ci-dessus, pour lesquelles l'adsorption d'eau se fait en phase liquide, c'est-à-dire à $P > P_{\text{sat}}(T)$. Le phénomène d'adsorption est alors appelé intrusion d'eau dans zéolithe (et la désorption devient l'extrusion).

Les zéolithes hydrophobes, présentant une intrusion d'eau en phase liquide, ont pour point commun d'être toutes des zéolithes de très fort rapport Si/Al, donc présentant très peu d'atomes d'aluminium, et présentant très peu de défauts de structure. La synthèse de ces zéolithes très silicées ou purement silicées est un défi expérimental délicat à relever, et seules certaines structures ont été obtenues [82].

III.4.9) Généralités sur l'application des zéolithes pour le traitement de COV :

L'adsorption de COV sur des solides poreux est liée à deux facteurs :

- L'équilibre gaz-solide est déterminé à une température donnée par volumétrie, gravimétrie et méthode oscillatoire [83]. Cet équilibre permet de caractériser l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant en termes de capacité et d'énergie d'adsorption, lorsque les techniques expérimentales sont couplées au calorimètre.
- La cinétique de diffusion qui peut être approché par l'analyse de la réponse du système à une impulsion du polluant à l'entrée. En suivant la concentration à la sortie de l'unité de traitement en continu ($C=f(t)$) on obtient la courbe de percée. L'allure du profil de percée renseigne sur les phénomènes de transfert inter et intra particulaires [75].

III.4.10) Types de systèmes d'adsorption :

Le procédé d'adsorption peut s'opérer soit en batch (adsorption statique), soit par flux continu (adsorption dynamique).

III.4.10.1) Adsorption statique :

En procédé batch, l'adsorbant est introduit dans le fluide contenant l'adsorbat et bien mélangé afin d'avoir une répartition uniforme, jusqu'à ce que la concentration du soluté soit réduite au niveau désiré. Cette technique est utilisée pour le traitement des solutions qui contiennent de petites quantités de produits (industrie pharmaceutique), soit en vue de récupérer certaines substances, soit en vue de purifier les solutions.

L'appareillage d'une telle installation se compose habituellement :

- ❖ D'un agitateur, nécessaire à la mise en contact du liquide avec l'adsorbant.
- ❖ D'un séparateur (filtre) utilisé dans la séparation du liquide purifié et du solide usagé.

III.4.10.2) Adsorption dynamique :

Plusieurs systèmes d'adsorption continue sont opérés par colonne d'adsorption à lit fixe. Ces systèmes sont capables de traiter de grands volumes d'eau usée et sont largement utilisés pour les applications municipales et industrielles. Les lits fixes peuvent être utilisés comme une simple colonne ou dans plusieurs colonnes en série.

La vitesse d'adsorption étant relativement lente, il faut adopter un temps de contact suffisant et régulier. En conséquence, le débit d'écoulement du liquide se fait par pesanteur. On arrête l'adsorption lorsque l'effluent n'a plus la qualité requise.

III.4.11) Comportement des colonnes d'adsorption de la zéolithe :

Les colonnes d'adsorption se comportent plus ou moins de la même façon en tant que colonnes d'échange ionique durant leur fonctionnement. Quand les eaux sont introduites au dessus d'un lit propre d'adsorbant, l'élimination de la plus grande proportion des corps dissous se produit dans une couche étroite au top de la colonne, désignée sous le nom de zone d'adsorption. Pendant que l'opération continue, les couches supérieures se saturent avec le

corps dissous, la zone d'adsorption atteint le fond de la colonne et la concentration en corps dissous dans l'effluent commence à augmenter.

Un graphe représentant la concentration de corps dissous dans l'effluent en fonction du temps, donne une courbe en forme de S désignée sous le nom de « **courbe de percée** ». La formation et le mouvement de la zone d'adsorption ainsi que la courbe résultante de percée sont représentés sur la **Figure III.4**. Le point sur la courbe en forme de S à laquelle la concentration en corps dissous atteint sa valeur maximale permise est désignée sous le nom de percée. Le point où la concentration effluente en corps dissous a atteint 95% de sa valeur initiale, s'appelle habituellement le point d'épuisement de la colonne.

La formation et le mouvement de la zone d'adsorption ont été écrits mathématiquement par Michaels (1952). Le temps requis pour la zone d'adsorption pour se déplacer le long d'une colonne, une fois établie est [62,84] :

$$T_z = \frac{V_s}{Q_w}$$

Où V_s : le volume total d'eau usée traité entre la percée et l'épuisement (m^3).

Q_w : le débit d'eau usée (m^3/s).

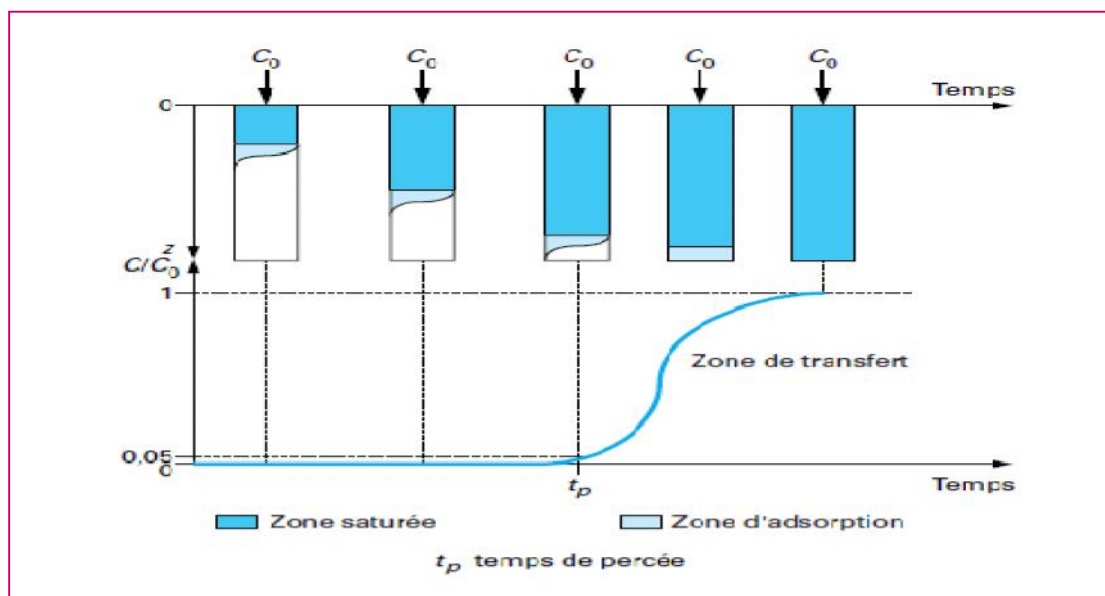


Figure III.4 : Courbe de percée et principe de la saturation d'un filtre.

III.4.12) Conception des colonnes d'adsorption [85] :

III.4.12.1) Procédé de laboratoire :

La conception des colonnes d'adsorption de la zéolithe doit être précédée par des essais au laboratoire dans des colonnes de petites tailles. Les essais peuvent être effectués pour déterminer :

- ❖ Le temps de séjour de la colonne.
- ❖ Le volume d'eau usée traité avant la percée.
- ❖ La forme de la courbe d'épuisement de la colonne.

III.4.12.2) Modélisation de l'adsorption par le modèle de Bohart-Adams :

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Au lieu d'utiliser la masse d'adsorbant et le volume d'effluent écoulé, on peut utiliser le temps d'opération de la colonne et la hauteur du lit d'adsorbant. Elle se présente sous la forme [86,87] :

$$\text{Ln} \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{KN_0 X}{U} - KC_0 t$$

X : hauteur d'adsorbant (m).

U : vitesse superficielle du liquide (Q/A) (m/h).

K : constante (m³/kg.h) (L/g.h).

N₀: capacité d'adsorption (kg/m³) (g/L).

t : temps d'utilisation (h).

C₀: concentration de l'effluent (kg/m³) (g/L).

- ❖ Si on applique la relation pour t= 0, on peut trouver la hauteur X₀ de lit initialement utilisé pour atteindre C_{effluent} en sortie :

$$X_0 = \frac{U}{KN_0} \text{Ln} \left(\frac{C_0}{C_{\text{effluent}}} - 1 \right)$$

Cette grandeur permet de déterminer l'efficacité d'une colonne = (X-X₀)/X.

- ❖ Pour différentes hauteurs de lit, on mesure la concentration en sortie de colonne à différents temps. Le tracé de t en fonction de X donne une droite dont la pente vaut $N_0/(UC_0)$ et l'intercepte l'origine b donne la valeur de K :

$$b = - \frac{1}{C_0 K} \text{Ln} \left(\frac{C_0}{C_{\text{effluent}}} - 1 \right)$$

La représentation de $\text{Ln} ((C_0/C)-1)$ en fonction du temps est une droite de pente KC_0 et d'ordonnée à l'origine $\frac{KN_0X}{U}$ (**Figure III.5**), **représentation graphique de l'équation de Bohart -Adams.**

$\text{Ln} ((C_0/C)-1)$

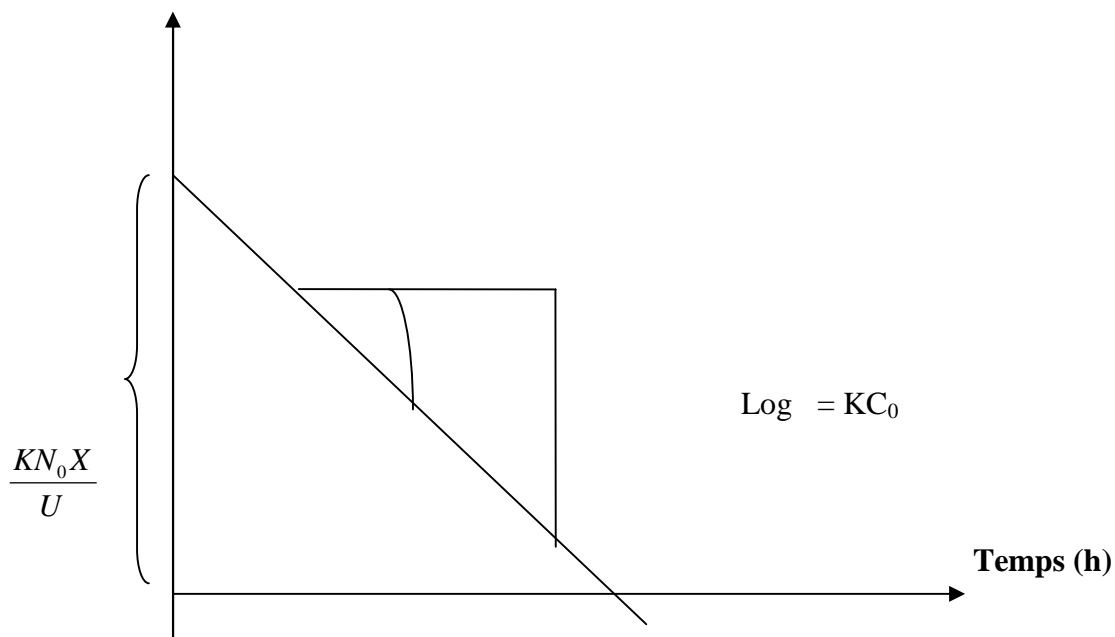


Figure III.5 : Représentation graphique de l'équation de Bohart -Adams

III.5) Préparation de l'adsorbant :

Dans le cadre de ce travail, nous avons récupéré le tamis moléculaire 4A, sur lequel nous avons travaillé sous deux formes : grains, et poudres obtenus après broyage et tamisage, pour cela nous avons utilisé :

- ❖ Un Broyeur à boulet (remplissage : trois grands et huit petits boulets, avec une vitesse de 400 tour/mn, pendant 20 mn).
- ❖ Une Tamiseuse à un seul tamis de diamètre d'ouverture : 1,25 mm.

(Voir **Figure III.6**).



Figure III.6 : Photos illustrant deux appareils Broyeur (à gauche) et tamiseur (à droite).

III.6) Application à l'adsorption :

III.6.1) Choix des composés organiques étudiés :

Nous avons examiné l'adsorption, sur la zéolithe 4A usée, des micropolluants organiques susceptibles de polluer les eaux. Le choix de ces molécules a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, par leur présence dans les eaux de rejets de la zone industrielle d'Arzew. Ils possèdent, de plus, des groupements chimiques variés.

Le but de cette recherche est la récupération d'un tamis moléculaire déjà utilisé pour les fins de séchage, en vue d'une valorisation d'un déchet industriel et le constat du comportement de l'adsorption des COV (l'éthanol et phénol).

III.6.1.1) L'éthanol :

L'éthanol, l'alcool ou encore l'alcool éthylique sont toutes les trois des appellations qui désignent la même molécule qui est composée de deux atomes de carbone (C), six atomes d'hydrogène (H) et d'un atome d'oxygène (O).

L'éthanol, est un alcool primaire, possédant la structure semi-développée suivante : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (**Figure III.7**). En chimie, l'éthanol est usuellement désigné par l'abréviation EtOH. C'est un liquide mobile, incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable, miscible à l'eau en toutes proportions.

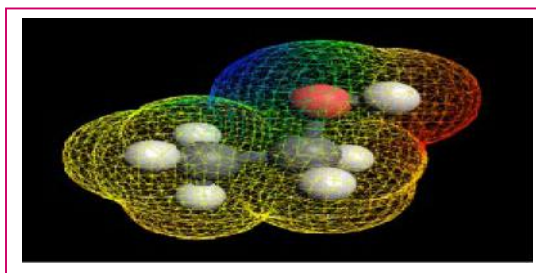


Figure III.7 : Molécule d'alcool éthylique [88].

III.6.1.1.a) Caractéristique :

Les propriétés physico-chimiques du l'éthanol utilisé sont regroupées dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques du l'éthanol utilisé [89].

Aspect	liquide
Couleur	incolore
Synonymes	alcool éthylique
Formule brute	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Masse molaire (g/mol)	$46,0684 \pm 0,0023$
Point d'ébullition (°C)	78,5
Point de fusion (°C)	-114
Point éclair (°C)	13 (Pur)
Température d'auto-inflammation (°C)	425
Solubilité dans l'eau (20°C)	Soluble
Masse volumique (g/cm³)	0,79
Pression de vapeur (20°C) (mbar)	59

L'éthanol est un composé qui est chimiquement stable. Il possède toutes les propriétés qui caractérisent les alcools notamment une réaction d'oxydation lorsqu'il est maintenu à l'air libre pour former de l'acide acétique. Par contre, dans des conditions d'oxydation extrême, il se transforme en dioxyde de carbone (CO₂) et en eau (H₂O) [90].

III.6.1.1.b) Toxicocinétique - métabolisme :

L'éthanol est rapidement absorbé par voie orale et respiratoire et peu par contact cutané. Il est distribué dans tous les tissus et fluides de l'organisme, notamment le cerveau et le foie, et est principalement éliminé par une métabolisation oxydative dans le foie produisant transitoirement de l'aldéhyde puis de l'acide acétique. L'éthanol absorbé diffuse rapidement et presque uniformément dans tout l'organisme en raison de sa grande solubilité dans l'eau.

III.6.1.1.c) Toxicité aigue :

La toxicité aigue de l'éthanol est faible par inhalation et par ingestion, et négligeable par cutané. L'éthanol est irritant pour les yeux mais n'a pas d'effet irritant ou sensibilisant sur la peau [91,92].

III.6.1.1.d) Applications industrielles de l'éthanol [93] :

Aujourd'hui, les applications industrielles utilisant l'éthanol sont nombreuses. Au-delà du fait que l'éthanol serve à l'éclairage et au chauffage, il constitue le principe actif de base des boissons alcoolisées, il entre dans la synthèse de produits chimiques tels que les peintures, les vernis, les encres, les matières plastiques, les adhésifs, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques. Réputé pour ses qualités de solvant, il est également utilisé dans l'industrie du nettoyage contre les graisses et les matières plastiques. L'éthanol est également utilisé comme matière première pour la synthèse de solutions d'insecticides. En pharmacologie, il est utilisé pour ses propriétés de désinfectant et d'agent antiseptique (CSST, 2007). L'éthanol absolu est parfois injecté dans des tumeurs afin de provoquer leur nécrose. Il n'a toutefois pas une activité ciblée puisqu'il provoque indifféremment la nécrose des tissus sains et cancéreux.

III.6.1.2) Le phénol :

Le phénol, appelé aussi monohydroxybenzène, acide phénique, ou encore acide carbolique, est composé d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle. C'est la plus simple molécule de la famille des phénols.

Le phénol est présent à l'état naturel dans le bois et les aiguilles de pin, dans l'urine des herbivores (sulfates phénoliques) et dans le goudron de houille [94]. Le phénol est en général un produit de synthèse pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé (**Figure III.8.a**), le phénol commercial est un liquide qui s'évapore plus lentement que l'eau, il a une odeur distincte qui est douce et écœurante goudronneux.

A l'heure actuelle, le phénol est préparé par oxydation de l'isopropylbenzène (cumène) par l'oxygène de l'air (procédé Heck), avec comme sous produit l'acétone (propanone) [95]. La formule brute de phénol est C_6H_6O (**Figure III.8.b**).

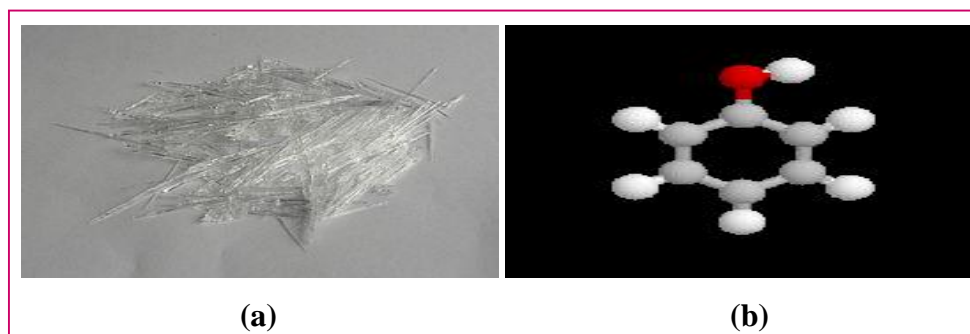


Figure III.8 : Phénol.

III.6.1.2.a) Caractéristique :

Les propriétés physico-chimiques du phénol utilisé sont regroupées dans le **Tableau III.2**

Tableau III.2 : Caractéristiques physico-chimiques du phénol utilisé.

Synonymes	Benzophénol, acide phénique, benzénol
Formule brute	C_6H_6O
Masse molaire (g/mol)	94,11
pH de solution aqueuse	6 environ
Solubilité dans l'eau (g/L)	98
Point d'ébullition (°C)	182
Point de fusion (°C)	43
Point éclair (°C)	79
Tension de vapeur (Pa) à 20°C	47
Masse volumique (g/cm³)	1,073
Couleur à 20°C	Cristaux incolores

Le phénol est un composé toxique qui provoque des brûlures graves sur la peau. Il doit être manipulé en utilisant des gants et des lunettes de protection. Ses solutions ont été parmi les premiers antiseptiques utilisés en médecine (Lister 1867). On l'utilise dans l'industrie comme réactif de base dans la synthèse du cyclohexanol dont la coupure oxydante conduit à l'acide adipique, qui sert à la préparation du nylon 6,6 [96].

III.6.1.2.b) Métabolisme :

Après pénétration dans l'organisme, le phénol est pour une grande partie transformée avant d'être éliminé, le produit principal de transformation est l'acide phénolsulfurique ($C_6H_5O SO_3H$) qui s'élimine dans l'urine à l'état de phénylsulfate alcalin.

Il se forme également du pyrocatechol et de l'hydroquinone cette transformation s'effectue essentiellement au niveau du foie [94].

III.6.1.2.c) Intoxication aigue :

Au niveau de la peau et des muqueuses, le phénol provoque des lésions locales dont la gravité est fonction soit du temps de contact soit de la concentration utilisée, elles peuvent aller jusqu'à la gangrène phéniquée. Son ingestion qui est un cas rare est généralement accidentelle, la mort peut survenir dans un laps de temps assez court par syncope respiratoire.

III.6.1.2.d) Intoxication chronique :

L'absorption du phénol par petite dose et de façon répétée est susceptible de provoquer des troubles digestifs et nerveux (vertige).

Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phonique, ils peuvent s'accompagner de troubles cutanés (érythèmes, eczémas).

III.6.1.2.e) Sécurité :

Le phénol est fortement corrosif pour les organismes vivants. Une solution aqueuse à 1 % suffit à provoquer des irritations sévères.

Les brûlures au phénol sont très douloureuses et longues à guérir. De plus, elles peuvent être suivies de complications graves pouvant mener à la mort de par la toxicité de ce composé et sa capacité à pénétrer dans l'organisme en traversant la peau [96].

III.6.1.2.f) Utilisation :

Le phénol est utilisé pour fabriquer des plastiques. Il est aussi utilisé comme désinfectant dans les produits d'entretien ménager et des produits de consommation tels que bains de bouche, les gargarismes et vaporisateurs pour la gorge.

Le phénol est utilisé pour la fabrication de produits tels que les résines synthétiques, les colorants :

- ❖ Intermédiaire important pour de nombreuses synthèses de produits pharmaceutiques.
- ❖ En parfumerie : thymol, estragol, eugénol, vanilline, etc.
- ❖ En médecine, il est surtout utilisé comme antiseptique puissant.

- ❖ En biologie moléculaire, le phénol est utilisé pour éliminer les protéines dans les protocoles d'extraction d'acides nucléiques.
- ❖ Préparation de la phénolphtaléine, un indicateur de pH bien connu des chimistes.
- ❖ Par action du chlore gazeux sur le phénol, on obtient des chlorophénols, tels le 2,4,6-trichlorophénol.
- ❖ Utilisé en entomologie pour la conservation des planches d'insectes contre les moisissures.
- ❖ En alimentation, pour la conservation de la viande.

III.6.1.2.g) Principales sources d'exposition [97] :

La présence de phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du phénol.

Les échappements des moteurs thermiques, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de déchets organiques divers, le métabolisme humain et animal sont également responsables de la présence de phénol dans l'environnement. Il en est de même pour les usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, de la combustion du bois et du tabac.

III.6.2) Méthodes d'analyses :

III.6.2.1) L'analyse par Chromatographie en Phase Gaz :

L'analyse des échantillons d'éthanol a été réalisée par Chromatographie en Phase Gaz (CPG).

III.6.2.1.a) Principe de chromatographie en phase gazeuse :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est comme toutes les techniques de chromatographie, une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle est de plus en plus utilisée dans les principaux domaines de la chimie.

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur). Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules.

La chromatographie en phase gazeuse est fondée sur les phénomènes d'adsorption et /ou de partage. Elle est utilisée au sein du laboratoire afin de séparer et identifier les constituants du gaz de synthèse obtenu après cracking [98,99].

III.6.2.1.b) Description de l'appareillage :

Une chromatographie à phase gaz se compose toujours d'un dispositif d'injection, d'une colonne de séparation placée dans un four thermostatique et d'un détecteur qui peut être muni d'un dispositif de récupération des fractions du produit, qui lui même est relié à un enregistreur pour l'obtention d'un diagramme [100] (**Figure III.9**).

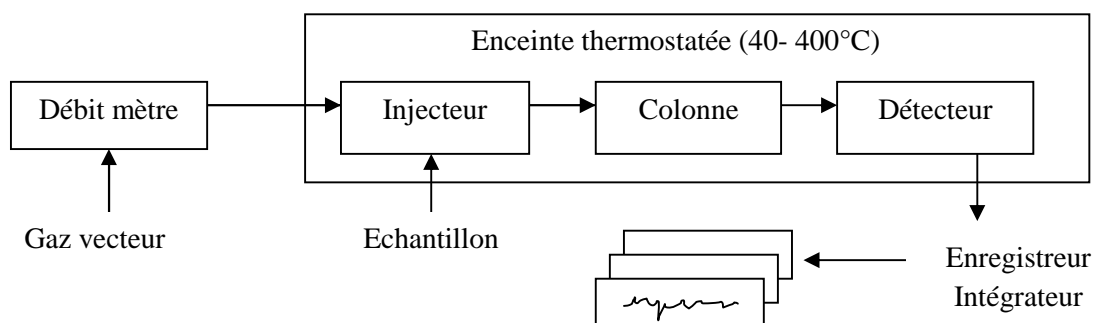


Figure III.9 : Description de l'appareillage.

III.6.2.1.c) Gaz vecteur :

Il s'agit d'un gaz contenu dans une bouteille sous pression. La nature de ce gaz est généralement soit de l'hydrogène, l'hélium, l'argon ou de l'azote, et beaucoup plus rarement le gaz carbonique. Il permet de véhiculer l'échantillon à travers la phase fixe, il doit être compatible avec le détecteur, il doit être également inerte, sec, pur et de faible viscosité. Le gaz vecteur doit traverser la colonne à débit constant et à une température donnée. Pour obtenir un débit correctement stabilisé, l'utilisation des manodétenteurs est nécessaire. Le débit c'est la quantité du gaz vecteur exprimé en unité de volume par unité de temps (mL/mn).

III.6.2.1.d) Conditionnement de la colonne :

On fait circuler pendant les quinze premières minutes le gaz vecteur, dans la colonne, puis la température du four est élevée progressivement jusqu'à atteindre la température normale d'utilisation, et ceci pendant environ 30 mn, si la phase stationnaire est stable on élève la température jusqu'à 64 °C, et le gaz circule pendant 12 heures.

Puis la température est réajustée à celle prévue pour l'utilisation et la colonne est ensuite branchée au détecteur. La colonne est ainsi prête pour l'injection de l'échantillon, mais auparavant, il va falloir étalonner l'appareil [101,102].

III.6.2.1.e) Les caractéristiques de fonctionnement de l'appareil CPG utilisé :

Les échantillons d'éthanol ont été analysés à l'aide d'une CPG de type GOW-MAC série 600, piloté par ordinateur (**Figure III.10**).



Figure III.10 : Photo de l'appareil CPG utilisé.

- ❖ Le type de détecteur : FID (détecteur à ionisation de flamme).
- ❖ La colonne d'adsorption utilisée est en INOX, ayant une longueur 2 m et un diamètre 1/8'' (pouce), le support utilisé dans cette colonne est : CARBOPACK B 60/80 mesh.
- ❖ Les débits des gaz sont :
 - Gaz vecteur N₂ : 15 ml/mn.
 - Hydrogène : 20 ml/mn.
 - Air : 200 ml/mn.
- ❖ Logiciel de traitement des données : BORWIN version 1.2.

III.6.2.2) L'analyse par spectrophotométrie :

L'analyse des échantillons du phénol a été réalisée par un spectrophotomètre UV-visible.

III.6.2.2.a) Principe de spectrophotomètre ultraviolet-visible [103,104] :

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm- 400 nm), du visible (400 nm-750 nm), soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition électronique(s).

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution.

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer- Lambert.

La relation de **Beer-Lambert** décrit que, à une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Alors, pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante la loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A_\lambda = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon_\lambda \cdot \ell \cdot C.$$

A : est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde .

C : est la concentration de la substance absorbante ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

ℓ : est la longueur du trajet optique (m).

ε_λ : est le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$).

III.6.2.2.b) Description de l'appareillage :

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (I_0).

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde donnée.

Les éléments de base du spectrophotomètre sont : une source lumineuse, un support pour l'échantillon, un monochromateur afin de séparer les différentes longueurs d'ondes de la lumière, et un détecteur [105,106] (**Figure III.11**).

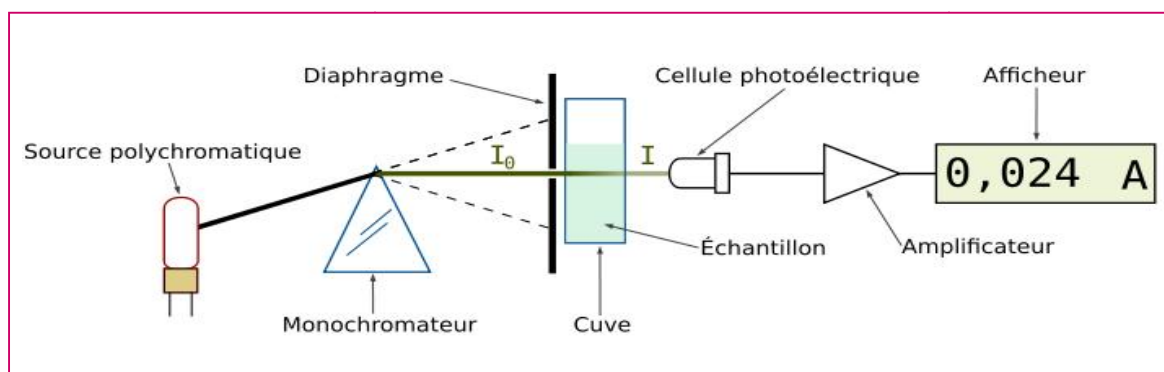


Figure III.11 : Schéma de principe et de description du spectrophotomètre UV-visible.

Les produits de l'adsorption du phénol ont été analysés par un spectrophotomètre UV-visible de type SHIMADZU UV mini-1240 (**Figure III.12**).



Figure III.12 : Photo de l'appareil spectrophotomètre UV-visible utilisé.

III.7) Protocole expérimental :

L'objectif de la partie expérimentale consiste en l'évaluation de l'élimination des composés organiques, l'éthanol et le phénol, à partir des solutions synthétiques dont la concentration est de 281mg/l et 444mg/l par la zéolithe 4A usée. Le procédé est réalisé en système discontinu (batch) et continu.

III.7.1) Élimination de l'éthanol et de phénol par la zéolithe 4A en système discontinu (batch) :

III.7.1.1) Mode opératoire :

Une quantité de zéolithe 4A usagée de 1g avec une granulométrie 1,25mm (obtenue après broyage et tamisage) est mise en contact avec des solutions d'éthanol et de phénol à une concentration de $C_0 = 281\text{mg/L}$, pour chacune dans des flacons de 250mL à une température ambiante, en variant le temps de contact. On répète l'expérience avec la concentration initiale $C_0 = 444\text{ mg/L}$.

La même expérience a été réalisée mais cette fois-ci avec de la zéolithe utilisée sous forme de grains de diamètre des particules 3,2mm pour avoir l'influence de la granulométrie sur le taux d'adsorption pour une concentration de $C_0 = 281\text{ppm}$.

Ensuite, pour savoir comment influe la masse de l'adsorbant, on a pris des masses de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, et 3g de zéolithes poudres et grains pour une concentration de $C_0 = 281\text{ppm}$, et un temps de contact de 2h à une température ambiante.

A la fin de chaque expérience le filtrat est récupéré par séparation réalisée dans une centrifugeuse de type UNIVERSAL MODEL 11AF-9, pendant 15 mn.

Après chaque expérience, le filtrat de solution d'éthanol est analysé par CPG qui se révèle être un bon moyen d'analyse tant par sa sélectivité que par sa sensibilité, ainsi la densité optique des échantillons de phénol est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier.

III.7.1.2) Résultats et interprétation :

III.7.1.2.a) Effet de temps de contact sur l'élimination de l'éthanol et de phénol en système discontinu (batch) :

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption. Des expériences d'élimination d'éthanol et du phénol, sont réalisées pour une teneur initiale de 281 mg/L et 444 mg/L pour une masse de zéolithe de 1g. L'ensemble est soumis à agitation pendant des durées allant d'une demi-heure à 8 heures. L'efficacité du procédé est déterminée par l'évaluation de la teneur résiduelle en éthanol et en phénol (en mg/L) et par le calcul du rendement d'élimination de ces derniers.

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \times 100$$

Où C_0 : est la concentration initiale (mg/L).

C : est la concentration résiduelle (mg/L).

III.7.1.2.a.1) Ethanol :

Les résultats d'adsorption d'éthanol par la zéolithe 4A (poudre et grain) sont résumés dans les tableaux III.3, III.4, III.5, et représentés graphiquement sur les figures (III.13 à III.17).

Tableau III.3 : Quantité d'éthanol adsorbé sur la zéolithe 4A poudre en système discontinu ($C_0= 281\text{mg/L}$).

Temps (h)	0	0,30	1	2	3	4	6	8
Volume (ml)	100	100	100	100	100	100	100	100
C (mg/L)	281	265,56	239,05	220,89	197,74	197,40	197,32	198,72
R (%)	-	5,49	14,93	21,39	29,63	29,75	29,78	29,28

Tableau III.4 : Quantité d'éthanol adsorbé sur la zéolithe 4A grain en système discontinu ($C_0= 281\text{mg/L}$).

Temps (h)	0	0,30	1	2	3	4	6	8
Volume (ml)	100	100	100	100	100	100	100	100
C (mg/L)	281	274,28	262,40	239,05	234,28	235,45	236,41	234,58
R (%)	-	2,39	6,62	14,93	16,63	16,21	15,87	16,52

Tableau III.5 : Quantité d'éthanol adsorbé sur la zéolithe 4A poudre en système discontinu ($C_0= 444\text{mg/L}$).

Temps (h)	0	0,30	1	2	3	4	6	8
Volume (ml)	100	100	100	100	100	100	100	100
C (mg/L)	444	424,69	415,98	410,39	368,87	348,49	348,09	350
R (%)	-	4,35	6,31	7,57	16,92	21,51	21,60	21,17

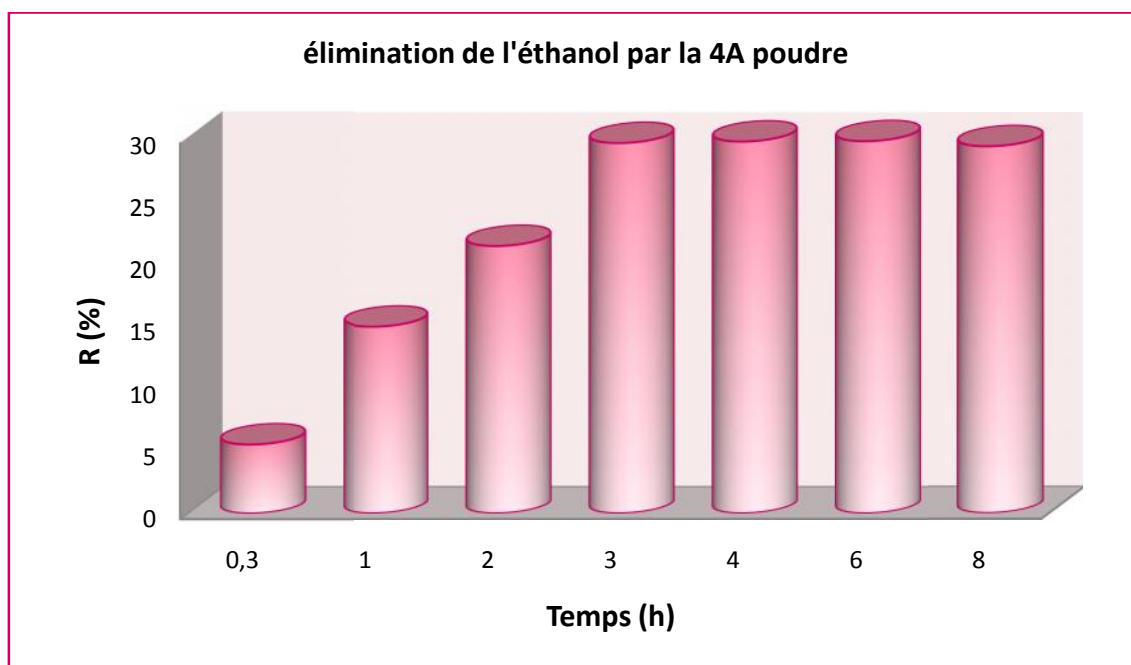


Figure III.13 : Effet du temps sur l'adsorption d'éthanol par la zéolithe 4A poudre en système discontinu ($C_0= 281\text{mg/L}$).

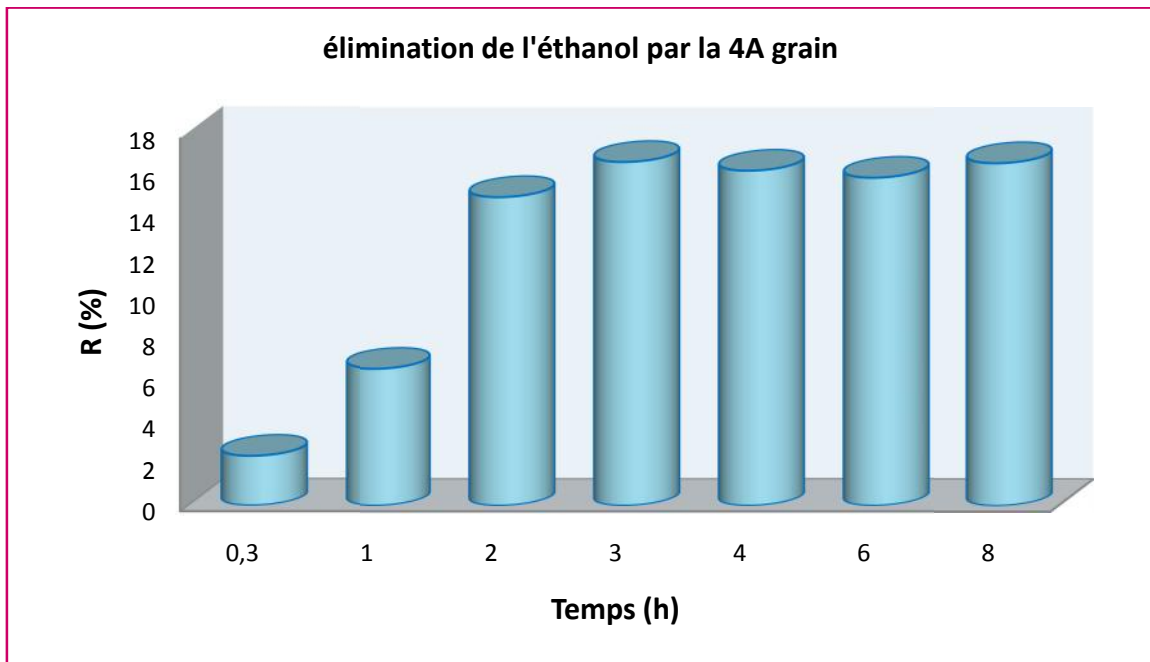


Figure III.14 : Effet du temps sur l'adsorption d'éthanol par la zéolithe 4A grain en système discontinu ($C_0=281\text{mg/L}$).

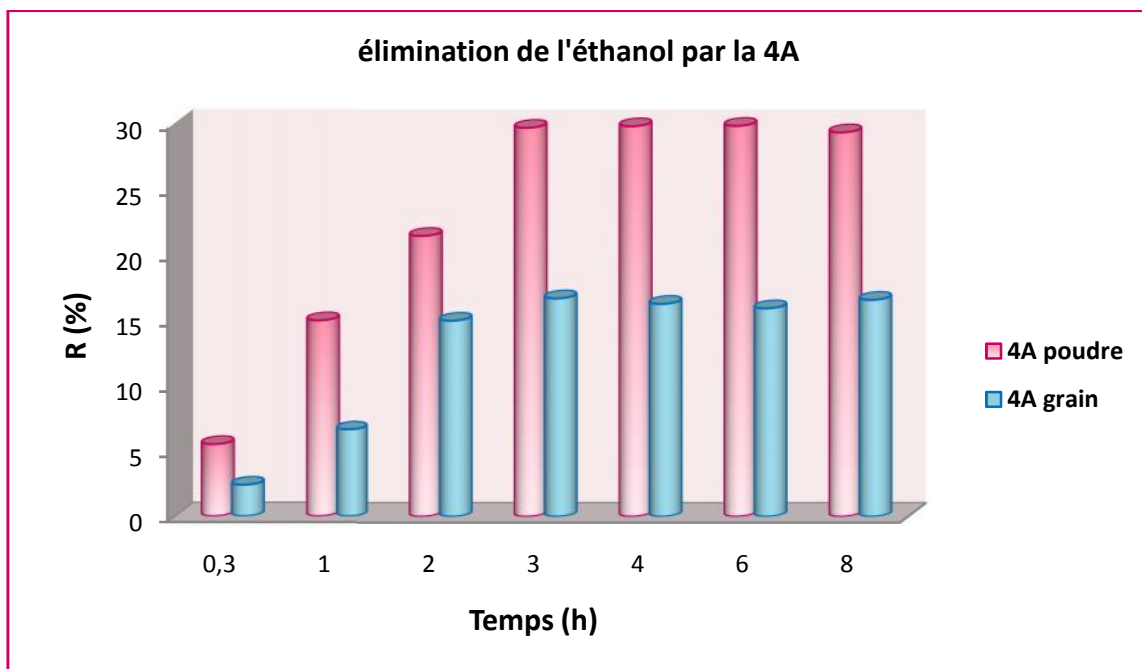


Figure III.15 : Effet du temps sur l'adsorption d'éthanol par la zéolithe 4A poudre et grain en système discontinu ($C_0=281\text{mg/L}$).

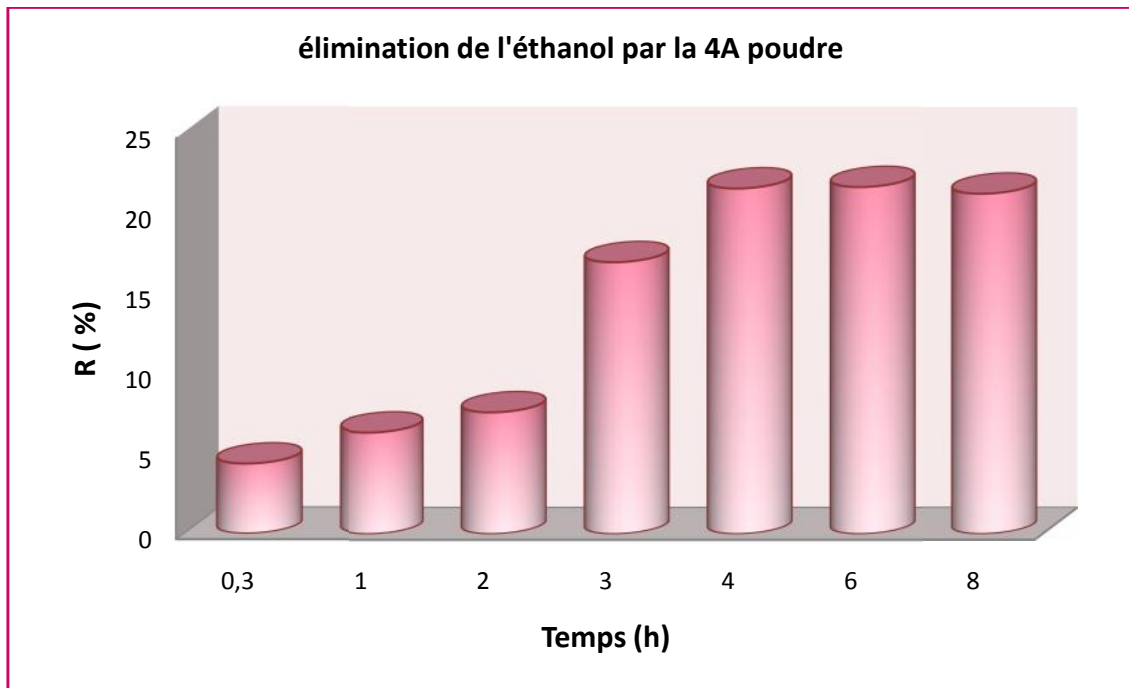


Figure III.16 : Effet du temps sur l'adsorption d'éthanol par la zéolithe 4A poudre en système discontinu ($C_0= 444\text{mg/L}$).

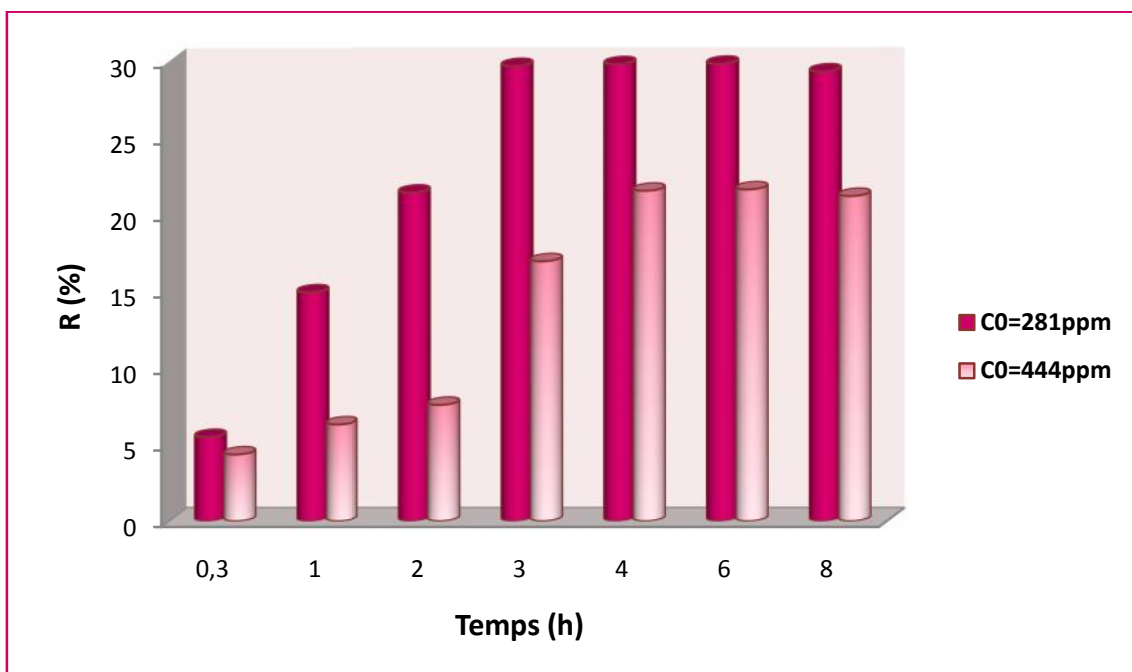


Figure III.17 : Effet du temps sur l'adsorption d'éthanol par la zéolithe 4A poudre en système discontinu.

Les résultats obtenus montrent l'évolution de la teneur résiduelle de l'éthanol en fonction du temps de contact. Ils montrent que la durée de contact zéolithe/solution influe notablement sur les rendements d'élimination de l'éthanol.

On constate d'après les figures III.13, III.14, III.16, que le taux d'élimination de l'éthanol par la zéolithe 4A augmente avec le temps de contact jusqu'à obtention d'un palier de saturation à partir de 3h pour une concentration $C_0 = 281$ mg/L, avec des taux d'élimination de 29,63 % pour la 4A poudre et 16,63 % pour la 4A grain, et à un temps de 4 heures pour $C_0 = 444$ mg/L avec un taux d'élimination de 21,51 %. Ces pourcentages ne changent presque pas, montrant que l'interaction adsorbant- adsorbat a atteint l'équilibre.

Ces résultats montrent des différences plus ou moins marquées, selon la granulométrie de l'adsorbant (grain, poudre) entre les capacités d'adsorption d'éthanol. L'étude comparative montre la supériorité de la zéolithe poudre à $C_0 = 281$ mg/L.

III.7.1.2.a.2) Phénol :

III.7.1.2.a.2.1) Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du phénol, un balayage est nécessaire afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption qui est 269 nm pour le phénol.

Nous avons utilisé une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées, et nous établissons la droite de courbe d'étalonnage du phénol. Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau III.6, et représenté sur la figure III.18 suivante :

Tableau III.6 : Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du phénol
 $\lambda_{\max} = 269 \text{ nm}$.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mg/L)	0	10	20	30	40	50	60	70
Absorbance	0	0,158	0,288	0,435	0,565	0,744	0,862	0,984

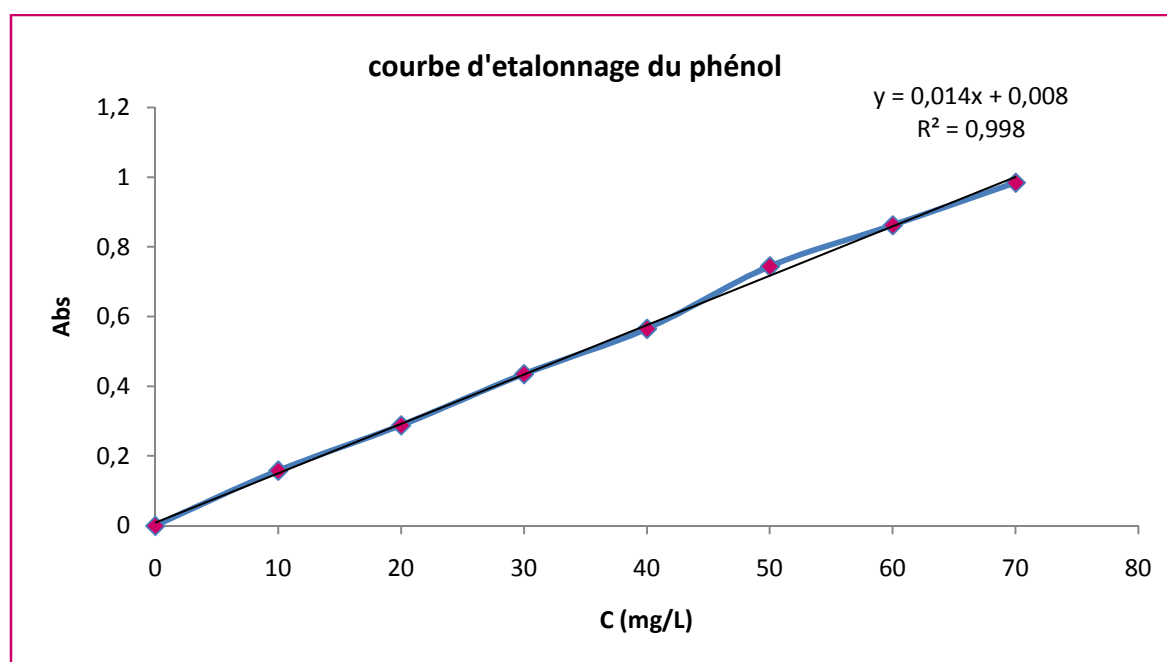


Figure III.18 : Courbe d'étalonnage du phénol.

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du phénol est : $A = 0,014 * C + 0,008$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,998$, ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

Les résultats d'adsorption du phénol par la zéolithe 4A (poudre et grain) sont regroupés dans les tableaux III.7, III.8, III.9, et représentés graphiquement sur les figures (III.19 à III.23).

Tableau III.7 : Quantité du phénol adsorbé sur la zéolithe 4A poudre en système discontinu ($C_0 = 281 \text{ mg/L}$).

Temps (h)	0	0,30	1	2	3	4	6	8
Abs	0,393	0,377	0,356	0,342	0,341	0,343	0,341	0,343
C (mg/L)	281	269,28	254,28	244,30	243,77	244,83	243,82	245,06
R (%)	-	4,17	9,51	13,06	13,25	12,87	13,23	12,79

Tableau III.8 : Quantité du phénol adsorbé sur la zéolithe 4A grain en système discontinu ($C_0 = 281 \text{ mg/L}$).

Temps (h)	0	0,30	1	2	3	4	6	8
Abs	0,393	0,385	0,368	0,360	0,358	0,352	0,353	0,354
C (mg/L)	281	274,93	262,99	257,14	255,82	251,66	252,31	252,84
R (%)	-	2,16	6,41	8,49	8,96	10,44	10,21	10,02

Tableau III.9 : Quantité du phénol adsorbé sur la zéolithe 4A poudre en système discontinu ($C_0 = 444 \text{ mg/L}$).

Temps (h)	0	0,30	1	2	3	4	6	8
Abs	0,622	0,597	0,583	0,578	0,570	0,543	0,544	0,547
C (mg/L)	444	426,42	416,43	412,87	407,46	388,32	388,63	390,76
R (%)	-	3,96	6,21	7,01	8,23	12,54	12,47	11,99

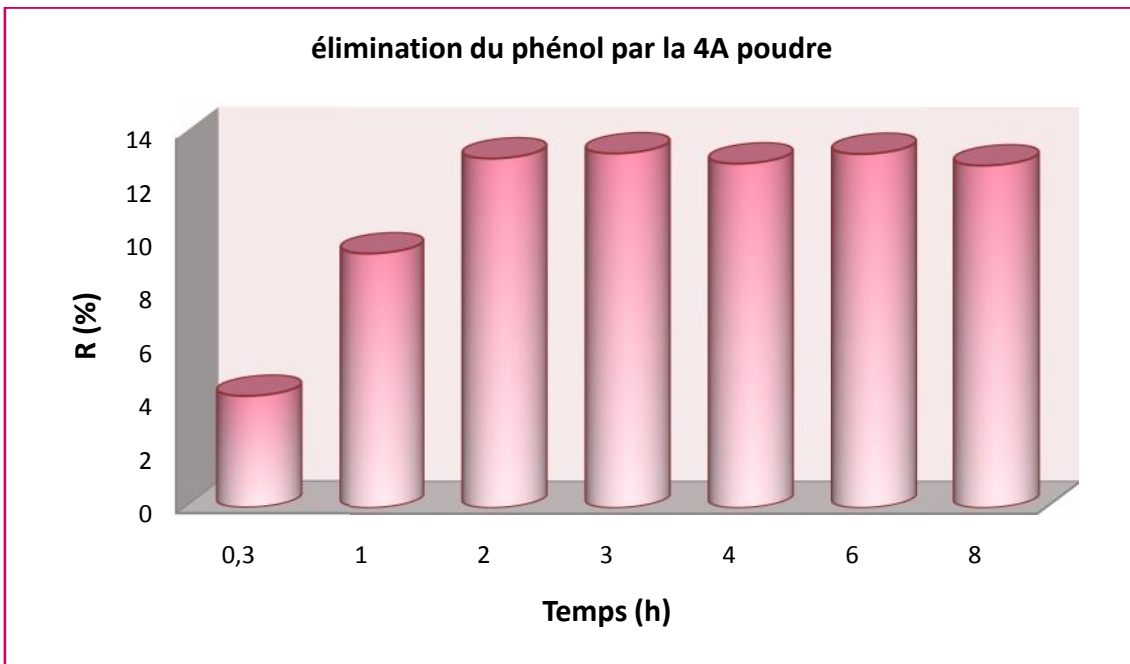


Figure III.19 : Effet du temps sur l'adsorption du phénol par la zéolithe 4A poudre en système discontinu.

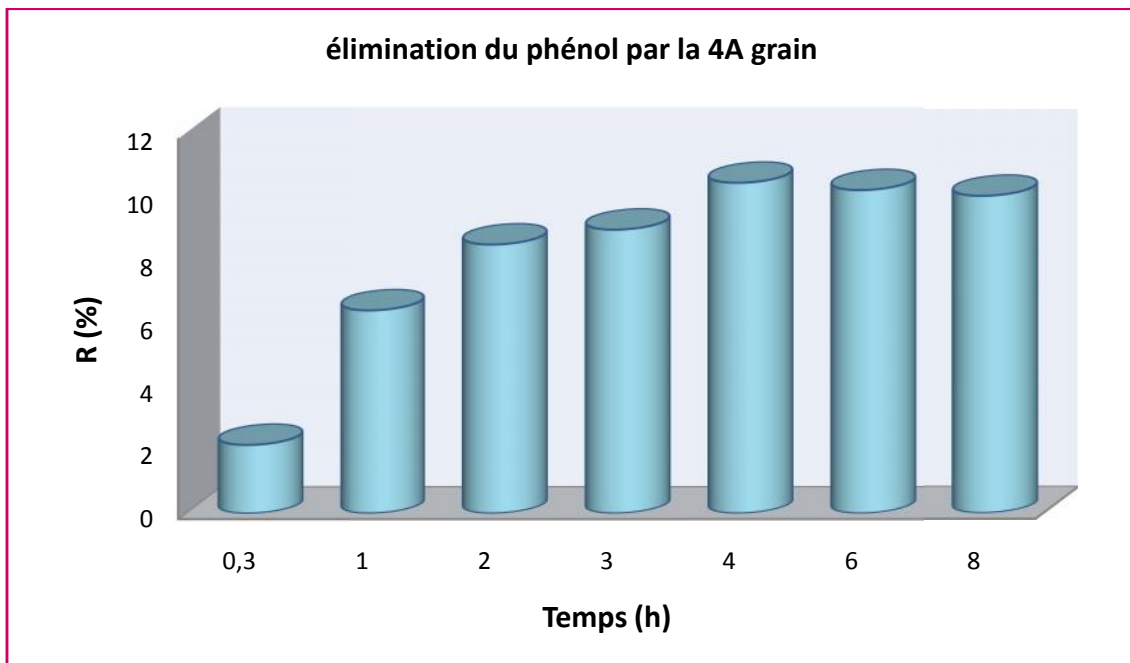


Figure III.20 : Effet du temps sur l'adsorption du phénol par la zéolithe 4A grain en système discontinu.

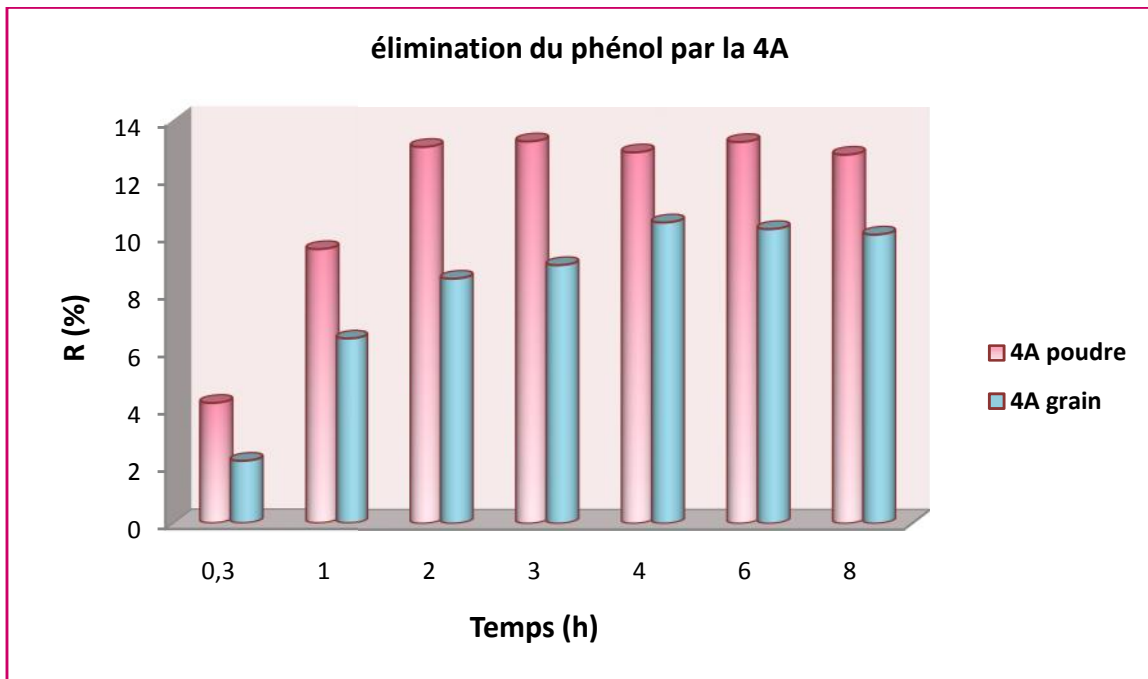


Figure III.21 : Effet du temps sur l'adsorption du phénol par la zéolithe 4A poudre et grain en système discontinu.

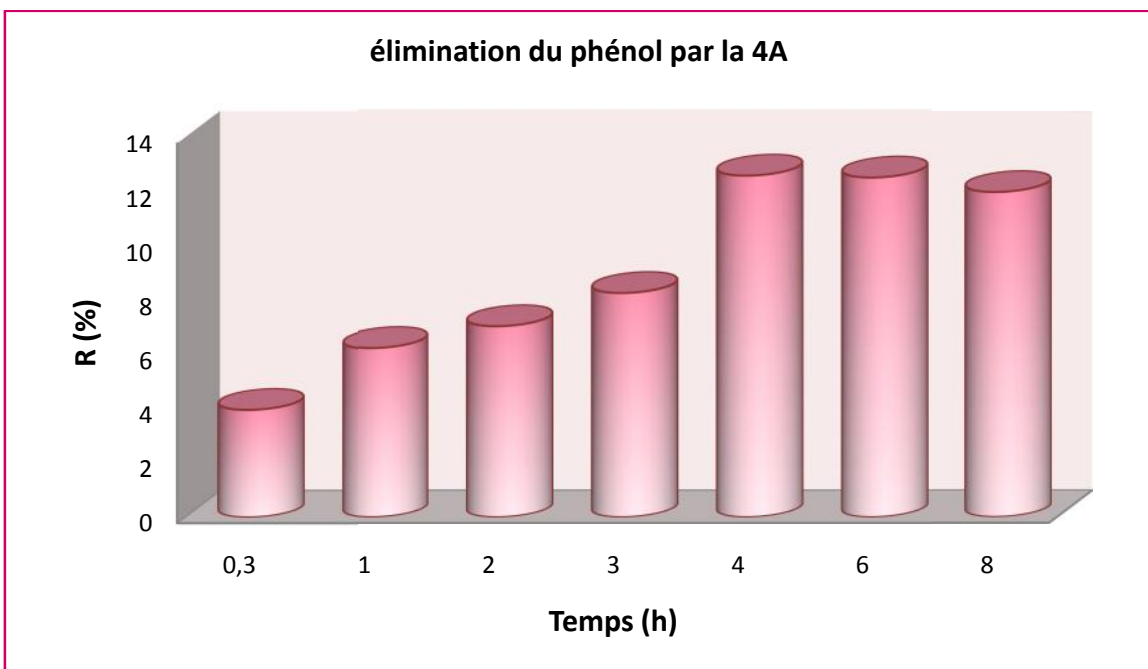


Figure III.22 : Effet du temps sur l'adsorption du phénol par la zéolithe 4A poudre en système discontinu ($C_0 = 444\text{mg/L}$).

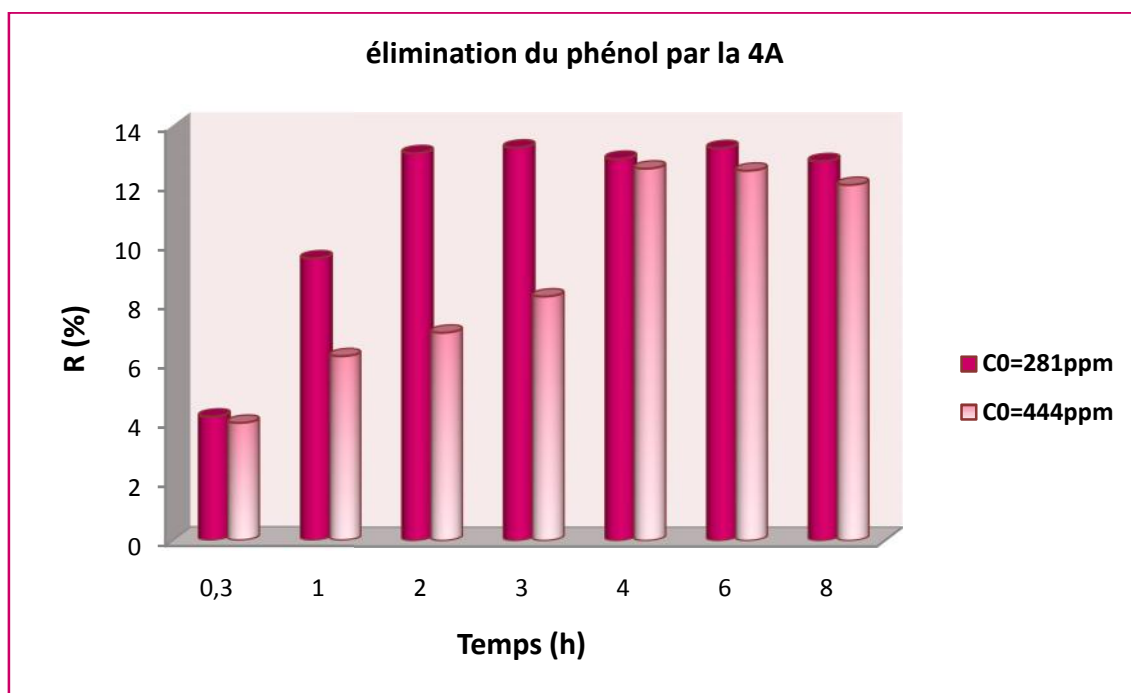


Figure III.23 : Effet du temps sur l'adsorption du phénol par la zéolithe 4A poudre en système discontinu.

D'après ces résultats, on remarque que le taux d'élimination du phénol par la zéolithe 4A augmente avec le temps de contact jusqu'à obtention d'un palier de saturation au bout de 2h pour la 4A poudre et de 4h pour la 4A grain, à une concentration $C_0 = 281 \text{ mg/L}$, avec des taux d'élimination de 13,06%, 10,44% de la 4A poudre et grain respectivement, et au bout de 4 heures pour la 4A poudre à $C_0 = 444 \text{ mg/L}$ avec un taux d'élimination de 12,54%. Ces pourcentages restant quasi constants, montrent que l'interaction adsorbant- adsorbant a atteint l'équilibre. On constate aussi que ces valeurs sont nettement inférieures à celles obtenues dans le cas de l'éthanol.

III.7.1.2.b) Effet de la masse de zéolithe 4A (poudre et grains) sur le taux d'élimination de l'éthanol et du phénol en système discontinu (batch) :

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : A des erlenmeyers contenant chacun 100 mL d'une solution soit d'éthanol soit de phénol de concentration initiale connue $C_0 = 281 \text{ ppm}$ ont été ajoutés sous agitation des doses de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, et 3g d'adsorbant. L'ensemble est agité pendant 2h (toutes les expériences d'adsorption sont faites avec un temps de contact adsorbant adsorbant de 2 heures, temps supposé suffisant pour ce système).

L'efficacité du procédé est déterminée par l'évaluation de la teneur résiduelle de l'éthanol et du phénol (en mg/L) et par le calcul du rendement d'élimination de ces derniers.

III.7.1.2.b.1) Ethanol :

Les résultats d'adsorption de l'éthanol par la zéolithe 4A (poudre et grain) sont regroupés dans les tableaux III.10, III.11, et les courbes représentatives dans les figures III.24, III.25, III.26.

Tableau III.10 : Effet de la masse de 4A poudre sur l'élimination d'éthanol en système discontinu.

masse 4A (g)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Volume (mL)	100	100	100	100	100	100
C (mg/L)	251,41	220,89	191,22	187,17	184,55	184,57
R (%)	10,53	21,39	31,95	33,39	34,32	34,32

Tableau III.11 : Effet de la masse de zéolithe 4A grain sur l'élimination d'éthanol en système discontinu.

masse 4A (g)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Volume (mL)	100	100	100	100	100	100
C (mg/L)	271,21	239,05	229,50	211,58	199,19	199,40
R (%)	3,48	14,93	18,33	24,70	29,07	29,04

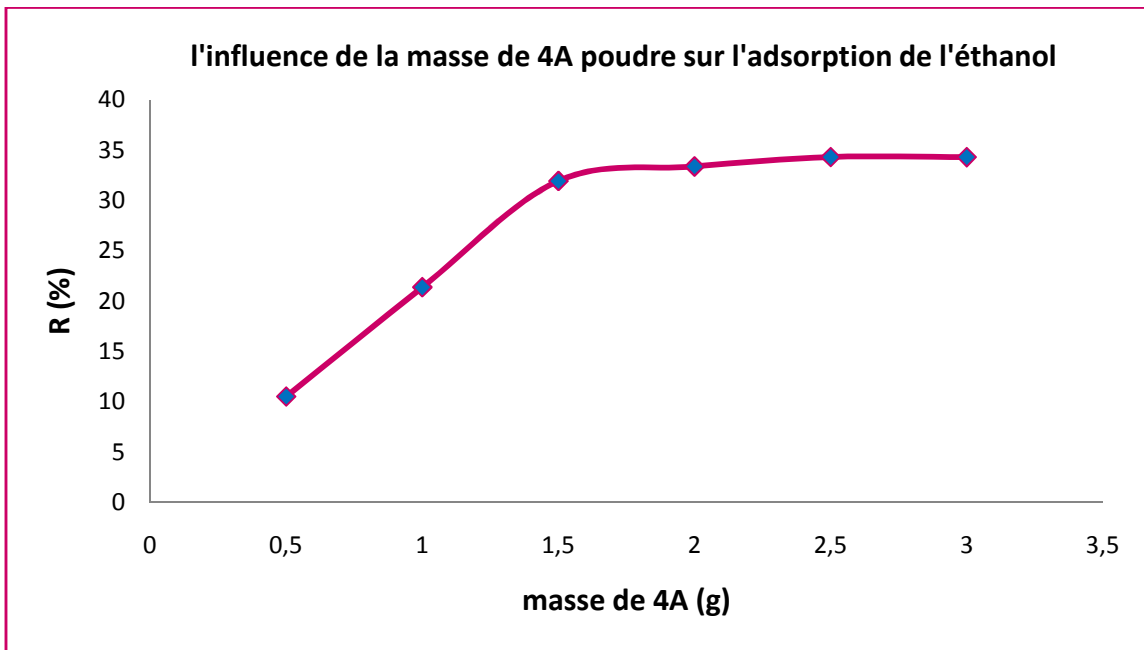


Figure III.24 : Effet de masse de 4A poudre sur le taux d'élimination de l'éthanol en système discontinu.

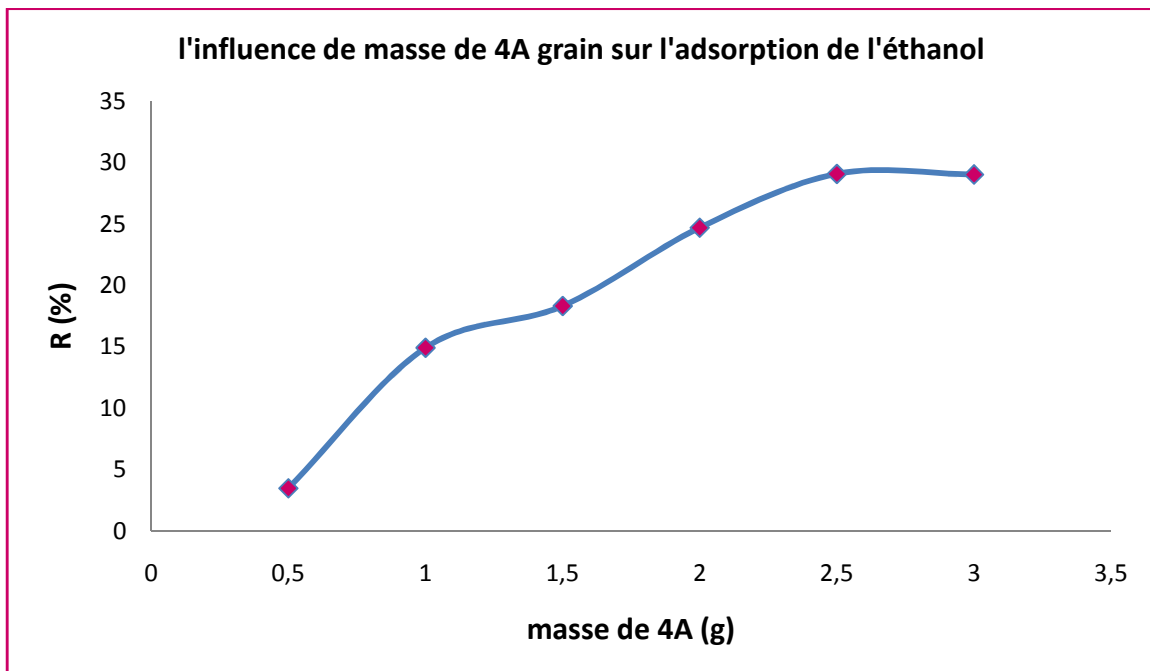


Figure III.25 : Effet de masse de 4A grain sur le taux d'élimination d'éthanol en système discontinu.

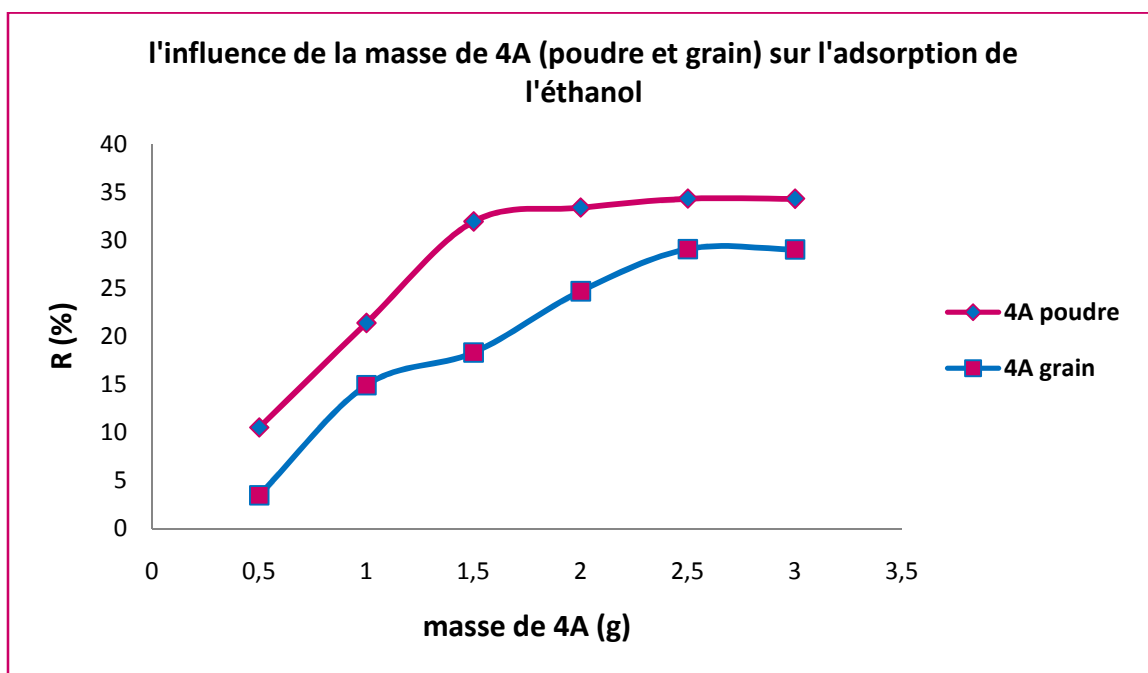


Figure III.26 : Effet de masse de 4A poudre et grain sur le taux d'élimination d'éthanol en système discontinu.

Les résultats obtenus apparaissant sur les figures III.24, III.25, montrent l'évolution de la teneur résiduelle de l'éthanol en fonction de la masse de zéolithe 4A.

L'allure des courbes montre une croissance rapide du taux d'élimination d'éthanol pour une masse de zéolithe comprise de 0,5g et 2,5g et atteint une valeur presque constante au delà d'une masse de 2,5g de 4A, qui correspond à un taux d'élimination de 34,32% pour la 4A poudre et 29% pour la 4A grain.

III.7.1.2.b.2) Phénol :

Les résultats d'adsorption du phénol par la zéolithe 4A (poudre et grain) sont montrés dans les tableaux III.12, III.13 et représentés graphiquement sur les figures III.27, III.28, III.29.

Tableau III.12 : Effet de la masse de zéolithe 4A poudre sur l'élimination du phénol en système discontinu.

masse 4A (g)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Volume (mL)	100	100	100	100	100	100
Abs	0,364	0,342	0,292	0,287	0,286	0,284
C (mg/L)	260	244,29	208,57	205	204,28	202,86
R (%)	7,47	13,06	25,77	27,05	27,3	27,81

Tableau III.13 : Effet de la masse de 4A grain sur l'élimination du phénol en système discontinu.

masse 4A (g)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Volume (mL)	100	100	100	100	100	100
Abs	0,379	0,360	0,341	0,321	0,314	0,313
C (mg/L)	270,71	257,14	243,57	229,28	224,28	223,57
R (%)	3,66	8,49	13,32	18,40	20,18	20,44

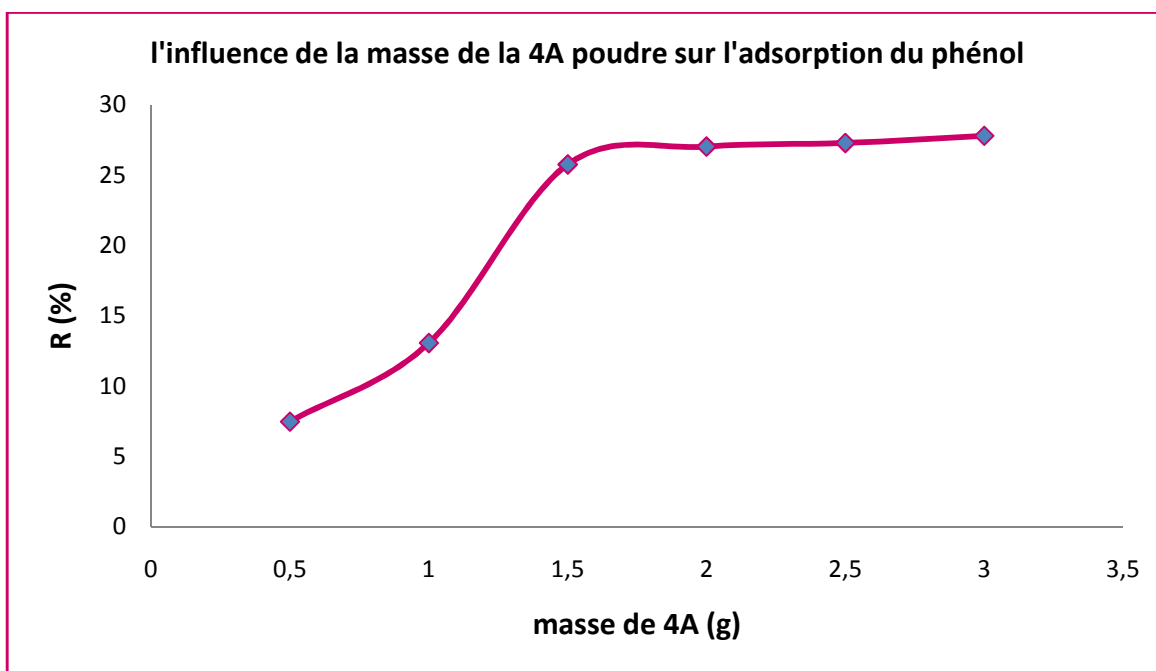


Tableau III.27 : Effet de la masse de zéolithe 4A poudre sur l'élimination du phénol en système discontinu.

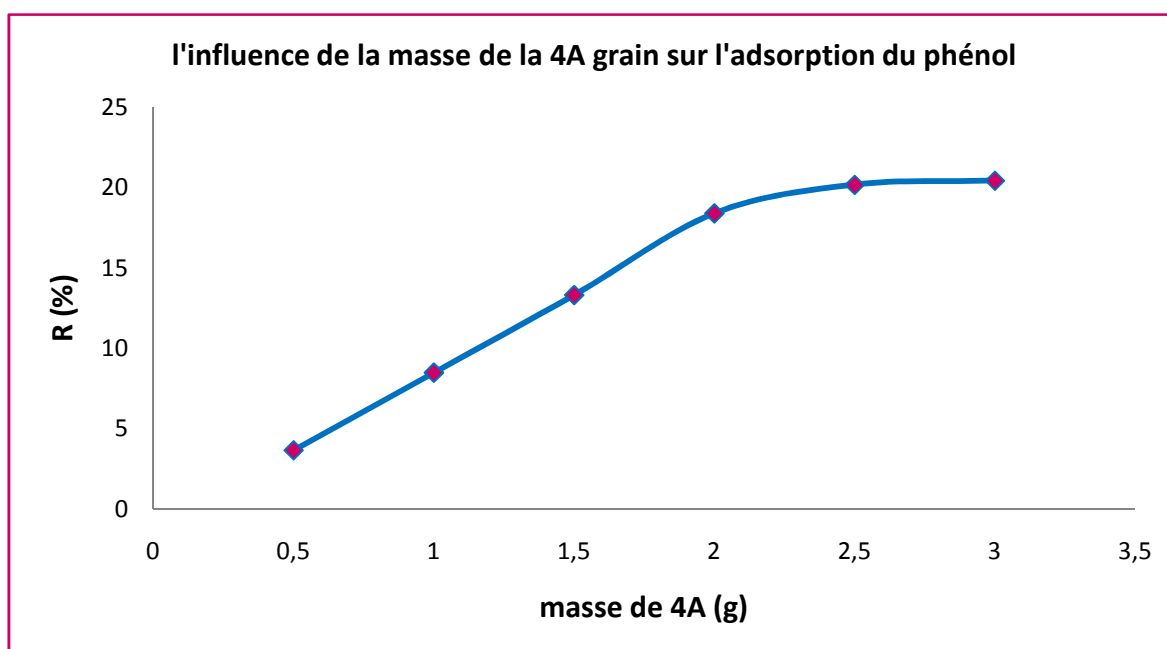


Tableau III.28 : Effet de la masse de zéolithe 4A grain sur l'élimination du phénol en système discontinu.

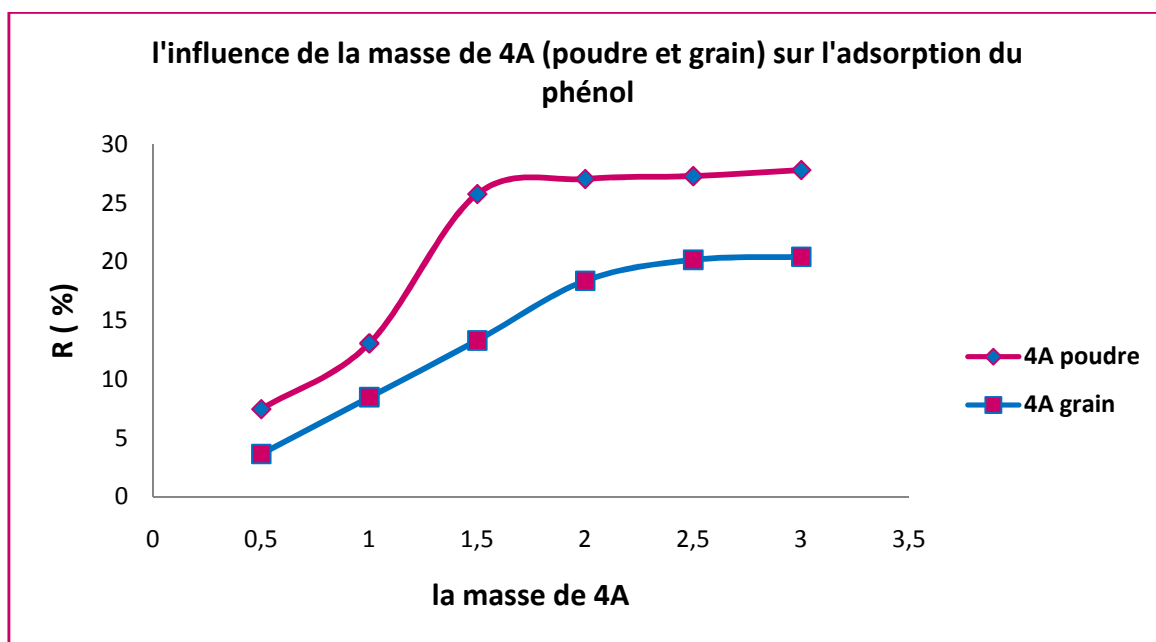


Tableau III.29 : Effet de la masse de zéolithe 4A (grain et poudre) sur l'élimination du phénol en système discontinu.

Les figures III.27, III.28, montrent qu'une augmentation de la masse de l'adsorbant cause une augmentation du taux d'élimination de l'adsorbat, on observe pour des petites quantités de zéolithe de l'ordre 0,5g et 1g une légère augmentation du taux d'élimination du phénol, un écart très important est observé entre 1g et 3g, pour se stabiliser aux alentours de 27% pour la 4A poudre à partir d'une masse de 2g. Cette valeur est nettement supérieure à celle obtenue pour la 4A grain ou l'équilibre est atteint pour une dose de zéolithe de 2,5g avec un taux d'adsorption 20,18%.

III.7.2) Élimination de l'éthanol et du phénol par la zéolithe 4A en système continu :

Plusieurs systèmes d'élimination continus sont opérés par colonne à lit fixe. Ces systèmes sont capables de traiter de grands volumes d'eaux usées et sont largement utilisés pour les applications municipales et industrielles. Plusieurs travaux ont été réalisés dans ce sens [107, 108,109].

L'avantage de l'application des systèmes à lit fixe sont [110] :

- ❖ La séparation du matériau des eaux usées après leur contact n'est pas nécessaire.

- ❖ La concentration du soluté fixé est en équilibre avec la concentration de l'influent plutôt qu'avec la concentration du soluté dans l'effluent, ce qui rend possible une plus grande élimination du soluté.
- ❖ Une plus grande flexibilité d'opération peut être atteinte.
- ❖ Les lits fixes peuvent être utilisés comme simple ou plusieurs colonnes en série.
- ❖ La vitesse d'élimination étant relativement lente, il faut adopter un temps de contact suffisant et régulier en conséquence, le débit d'écoulement du fluide se fait par pesanteur.

III.7.2.1) Installation expérimentale :

L'expérience d'élimination, de l'éthanol et du phénol, est réalisée dans un système continu constitué d'une colonne en pyrex de diamètre interne de 9,1mm et une longueur de 30 cm la colonne est remplie avec la zéolithe 4A usée dont le diamètre des particules après broyage, et tamisage 1,25mm. La solution est introduite par le haut de la colonne et laissée égoutter par la force de gravité, le dispositif est représenté dans la **Figure III.30** suivante :

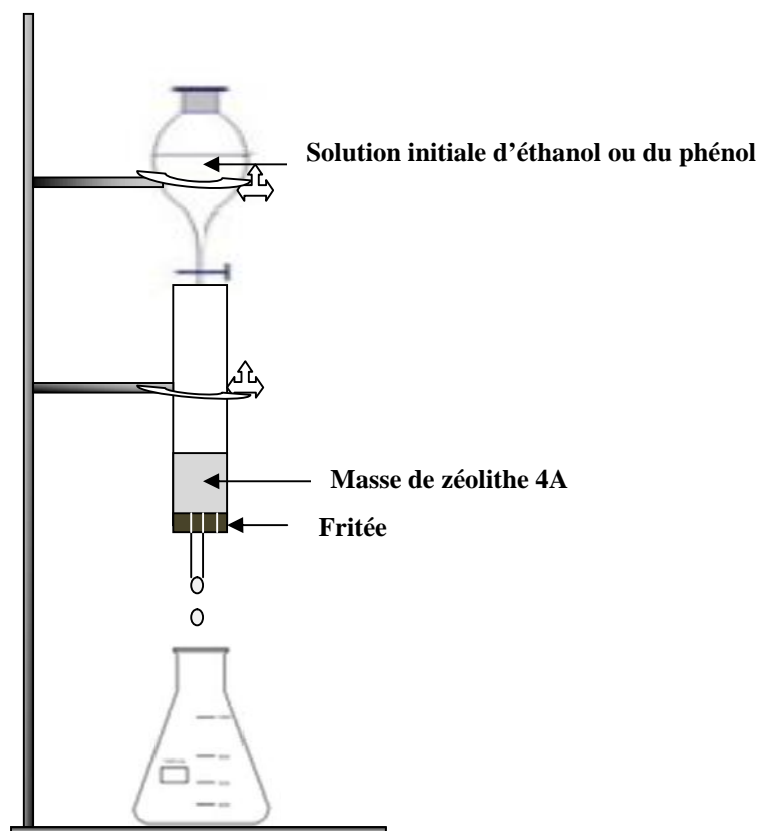


Figure III.30 : Dispositif expérimental d'élimination de l'éthanol et le phénol sur colonne à lit fixe.

III.7.2.2) Procédure expérimentale :

Une fois la zéolithe (la 4A poudre) placée dans la colonne, des solutions d'éthanol et du phénol à des concentrations initiales de 281mg/L et 444mg/L, sont introduites par le haut de la colonne, le débit est maintenu à 0,5ml/min.

L'étude de l'adsorption d'un composé organique volatil (l'éthanol, phénol) sur un adsorbant par colonne nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité fixée de l'éthanol et de phénol, depuis leur passage. Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, les solutions de ces composés ont été successivement passées par 1g d'adsorbant.

Les solutions ont été analysées au bout de plusieurs heures pour l'éthanol et le phénol. Les différents résultats obtenus sont tracés graphiquement sous la forme de la concentration relative : $C/C_0 = f(t)$ (courbe de percée) [62,111].

III.7.2.3) Résultats et discussion :

III.7.2.3.1) Détermination du temps d'équilibre pour l'élimination de l'éthanol et du phénol en système continu :

III.7.2.3.1.a) Ethanol :

Les résultats d'adsorption de l'éthanol par la zéolithe 4A poudre en système continu sont regroupés dans les tableaux III.14, III.15, et représentés graphiquement sur les figures (III.31 à III.34).

Tableau III.14 : Quantité de l'éthanol adsorbé sur la zéolithe 4A en système continu
($C_0= 281\text{mg/L}$).

Temps (h)	0	1	2	4	6	8	9	10	13
C (mg/L)	281	217,30	231,40	244,78	251,10	266,20	269	272	279
C/C ₀	-	0,773	0,823	0,871	0,893	0,947	0,957	0,968	0,993
Ln((C ₀ /C)-1)	-	-1,227	-1,540	-1,911	-2,128	-2,889	-3,109	-3,408	-4,938
R (%)	-	22,67	17,65	12,89	10,64	5,27	4,27	3,20	0,71

Tableau III.15 : Quantité d'éthanol adsorbé sur la zéolithe 4A en système continu
($C_0= 444\text{mg/L}$).

Temps (h)	0	1	2	4	6	8	9	10	13
C (mg/L)	444	347,12	367,29	377,96	426,99	437,40	439,50	441,50	443,78
C/C ₀	-	0,782	0,827	0,851	0,962	0,985	0,989	0,994	0,999
Ln((C ₀ /C)-1)	-	-1,276	-1,566	-1,744	-3,223	-4,194	-4,581	-5,174	-7,609
R (%)	-	21,82	17,28	14,87	3,83	1,49	1,01	0,56	0,049

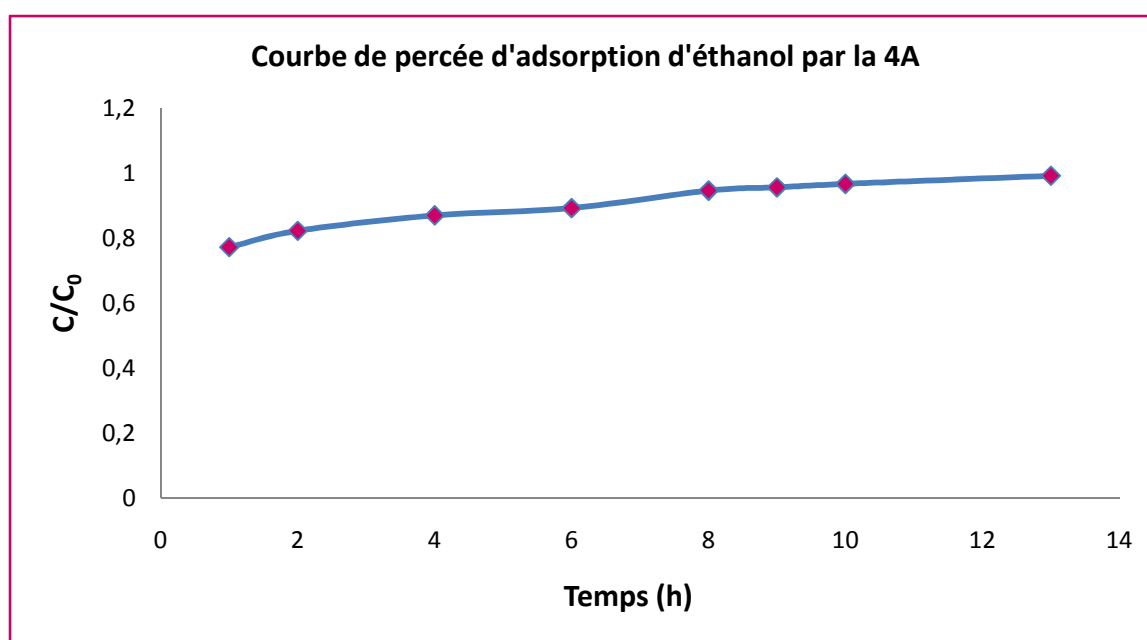


Figure III.31 : Cinétique d'adsorption de l'éthanol sur la zéolithe 4A ($C_0= 281\text{ppm}$).

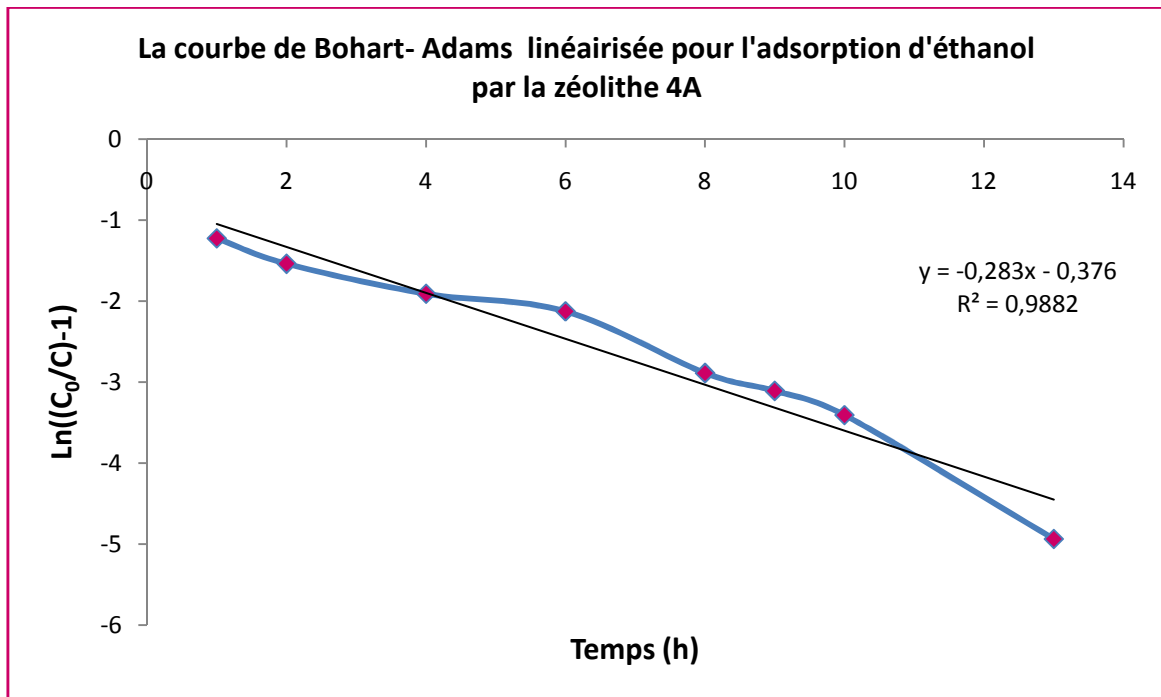


Figure III.32 : Evolution de l'adsorption de l'éthanol par la zéolithe 4A en fonction du temps ($C_0= 281\text{ppm}$).

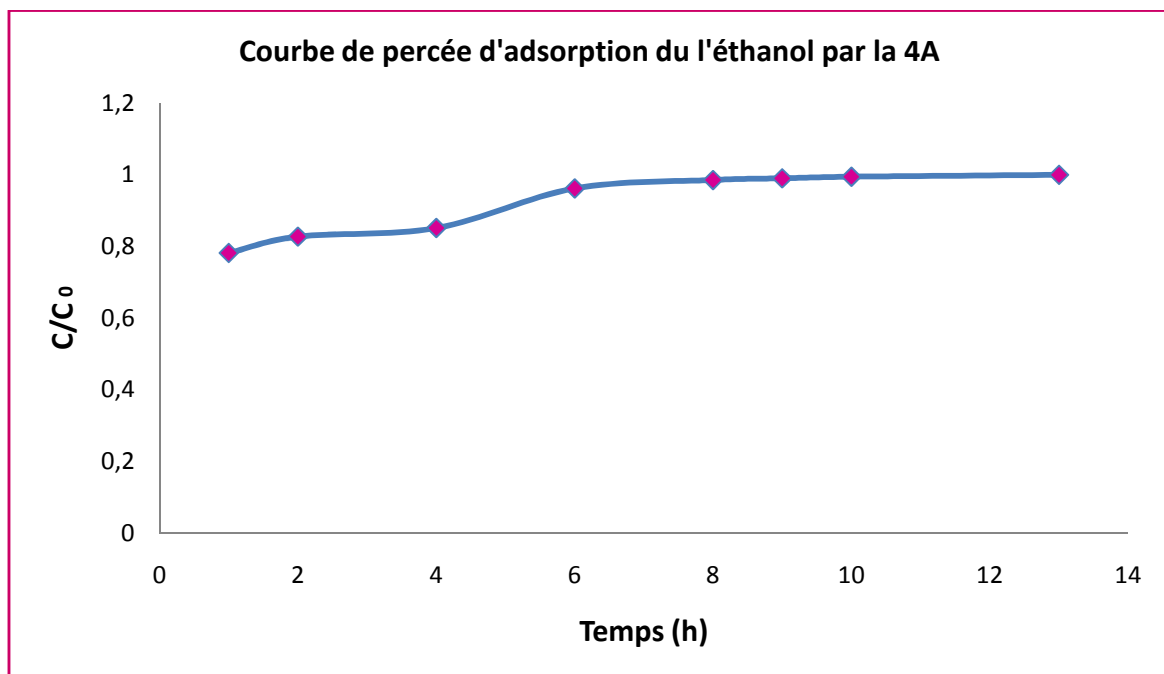


Figure III.33 : Cinétique d'adsorption de l'éthanol sur la zéolithe 4A ($C_0= 444\text{ppm}$).

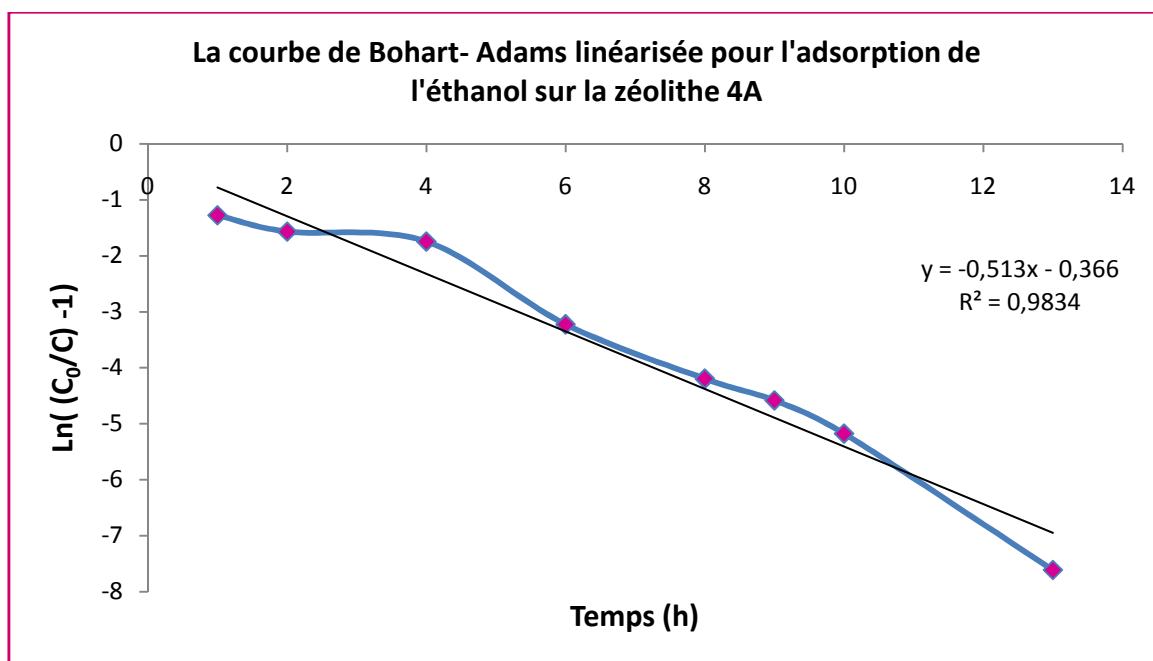


Figure III.34 : Evolution de l'adsorption de l'éthanol par la zéolithe 4A en fonction du temps ($C_0 = 444\text{ppm}$).

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbe $C/C_0 = f(t)$ (Figures III.31, III.33) montrent que l'équilibre est atteint au bout de 13 heures de contact. L'allure de ces courbes représentant les cinétiques d'adsorption de l'éthanol ($C_0 = 281\text{ppm}$ et 444ppm), sur la zéolithe 4A poudre usée, permet de mettre en évidence deux zones :

- La première partie de la courbe révèle une adsorption rapide avec des taux d'adsorption de l'ordre de 22,67 % pour $C_0 = 281\text{ppm}$, et de 21,82 % pour $C_0 = 444\text{ppm}$ au bout de 1h.
- La deuxième se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre la vitesse d'adsorption et de désorption et la cinétique d'adsorption devient relativement plus lente.

Les figures III.32, III.34 représentent les isothermes d'adsorption d'éthanol ($C_0 = 281\text{ppm}$ et 444ppm) sur la zéolithe 4A récupérée, les coefficients de corrélation de régression linéaire $R^2 > 0,98$ indiquent une bonne courbe de tendance, et que l'adsorption d'éthanol est bien décrite par le modèle de Bohart- Adams. Les courbes isothermes montrent des différences plus ou moins marquées, selon la concentration de solution initiale, entre les capacités d'adsorption de l'éthanol. L'étude comparative de ces deux isothermes, montre la supériorité de la concentration $C_0 = 281\text{ppm}$, où la capacité d'adsorption $N_0 = 4656.66\text{ mg/L}$.

Les équations et les constantes de Bohart-Adams pour l'adsorption d'éthanol telle qu'obtenue la pente et ordonnée à l'origine sont regroupés sur le tableau III.16.

Tableau III.16 : Equations et constantes de Bohart-Adams pour l'adsorption d'éthanol par la zéolithe 4A ($C_0 = 281\text{mg/L}$, 444mg/L).

Concentration de solution initiale	Equation de Bohart-Adams $Y = \ln ((C_0/C) - 1), x = t$	R^2	N_0 (mg/L)
$C_0 = 281\text{mg/L}$	$Y = -0.283x - 0.376$	0.9882	4656.66
$C_0 = 444\text{mg/L}$	$Y = -0.513x - 0.366$	0.9834	3951.06

III.7.2.3.1.b) Phénol :

Les résultats d'adsorption du phénol par la zéolithe 4A poudre en système continu sont regroupés dans les tableaux III.17, III.18, et représentés graphiquement sur les figures (III.35 à III.38).

Tableau III.17 : Quantité du phénol adsorbé sur la zéolithe 4A en système continu ($C_0 = 281\text{mg/L}$).

Temps (h)	0	1	2	3	4	6	8	9	10
A	0,393	0,343	0,352	0,359	0,367	0,381	0,390	0,391	0,392
C (mg/L)	281	245	251,43	256,43	262,14	272,14	278,57	279,28	280
C/C_0	-	0,872	0,895	0,912	0,933	0,968	0,991	0,994	0,996
$\ln((C_0/C)-1)$	-	-1,918	-2,140	-2,345	-2,632	-3,425	-4,742	-5,093	-5,635
R (%)	-	12,81	10,52	8,74	6,71	3,15	0,86	0,61	0,35

Tableau III.18 : Quantité du phénol adsorbé sur la zéolithe 4A en système continu
($C_0= 444\text{mg/L}$).

Temps (h)	0	1	2	3	4	6	8	9	10
A	0,622	0,548	0,575	0,582	0,593	0,608	0,618	0,619	0,620
C (mg/L)	444	391,74	410,79	415,98	423,31	434,19	442,09	442,80	443,20
C/C_0	-	0,882	0,925	0,937	0,953	0,978	0,996	0,997	0,998
$\text{Ln}((C_0/C)-1)$	-	-2,014	-2,515	-2,698	-3,018	-3,789	-5,445	-5,912	-6,318
R (%)	-	11,77	7,48	6,31	4,66	2,21	0,43	0,27	0,18

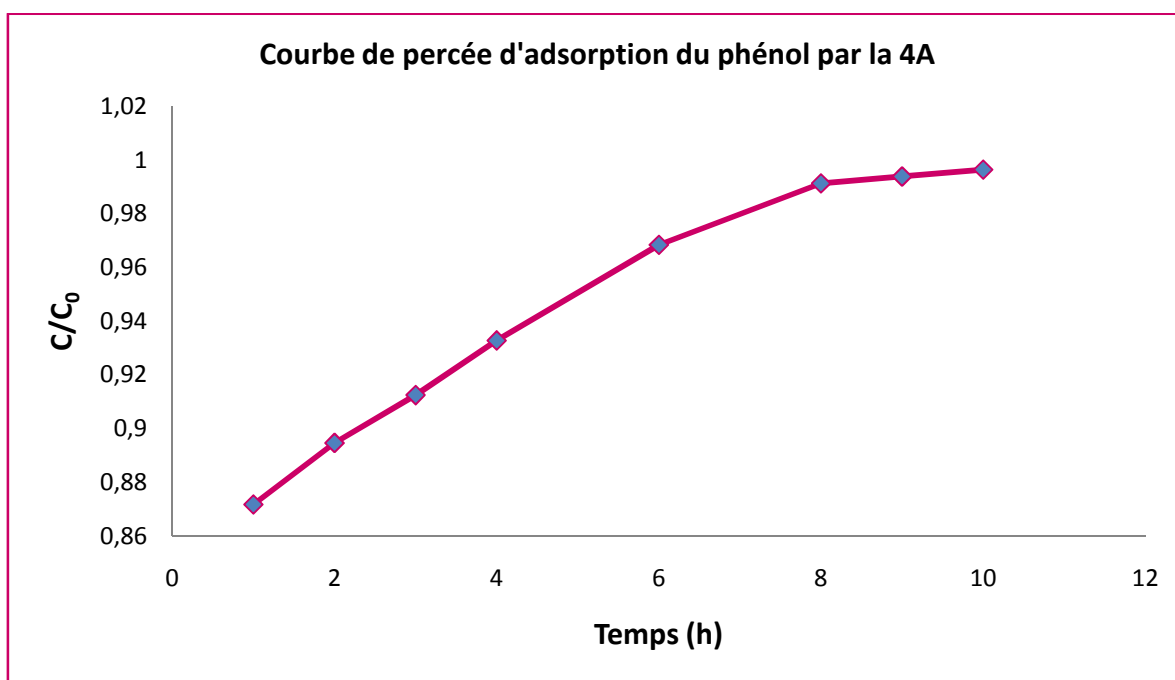


Figure III.35 : Cinétique d'adsorption du phénol sur la zéolithe 4A ($C_0= 281\text{ppm}$).

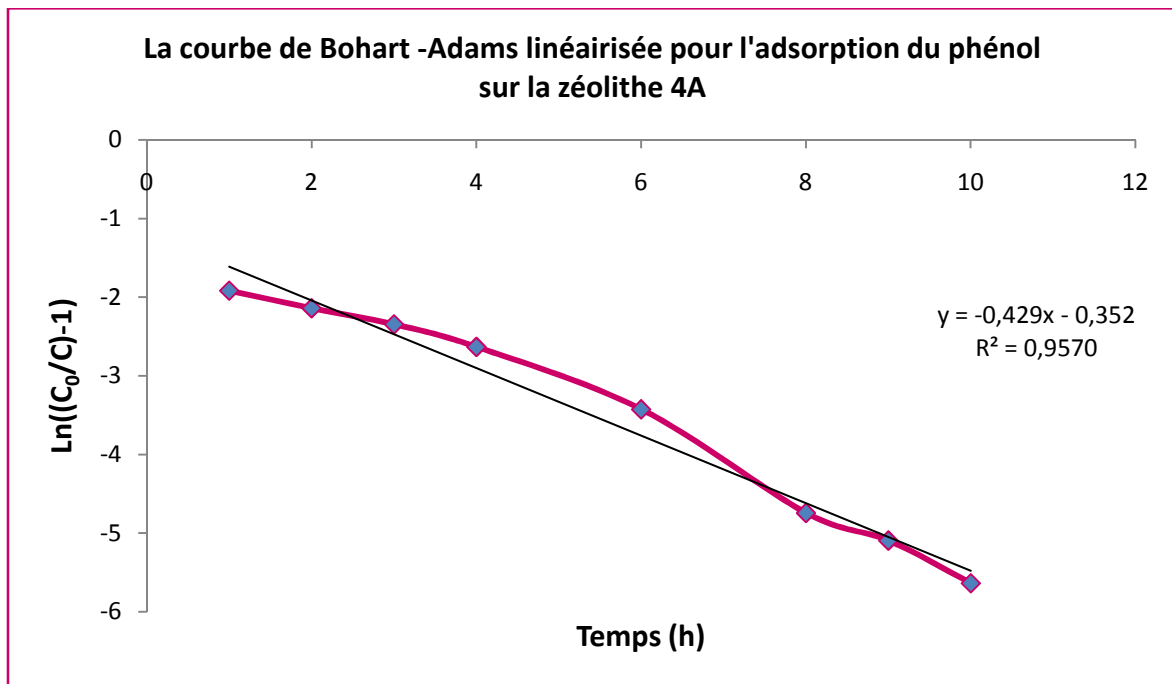


Figure III.36 : Evolution de l'adsorption du phénol par la zéolithe 4A en fonction du temps ($C_0= 281\text{ppm}$).

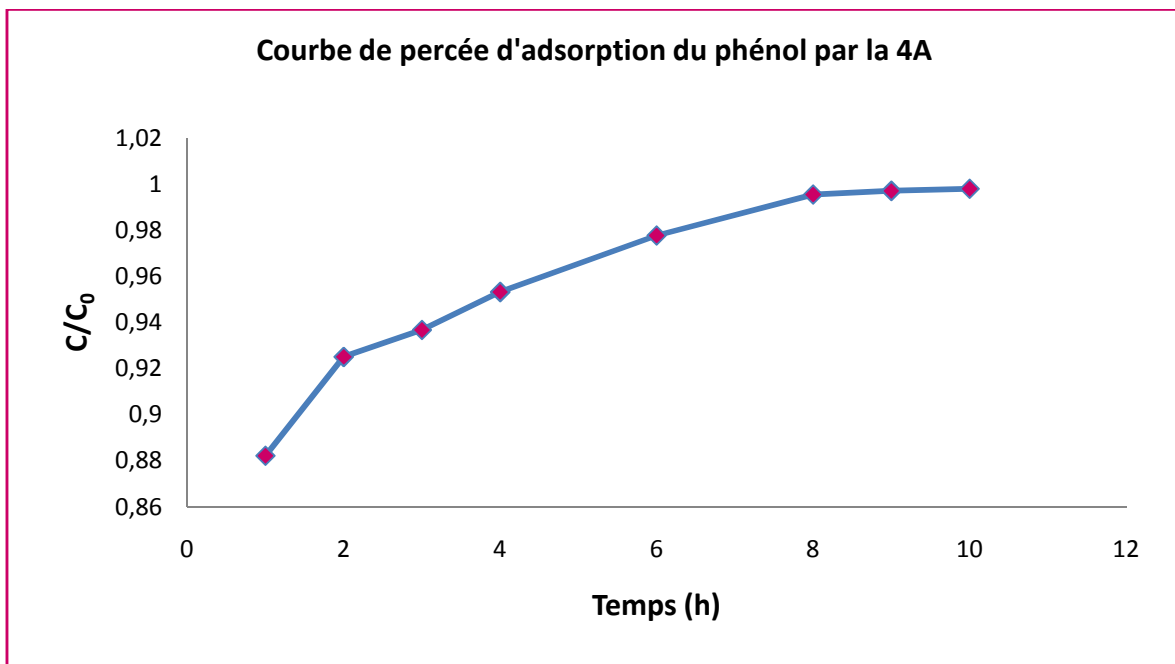


Figure III.37 : Cinétique d'adsorption du phénol sur la zéolithe 4A ($C_0= 444\text{ppm}$).

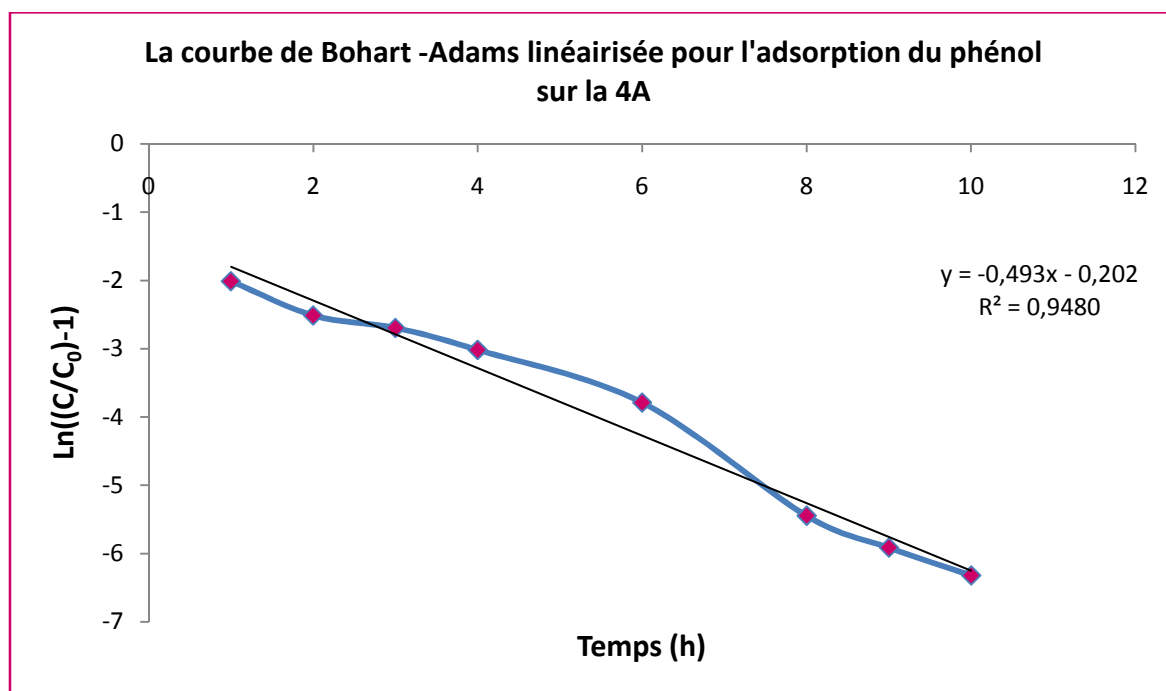


Figure III.38 : Evolution de l'adsorption du phénol par la zéolithe 4A en fonction du temps ($C_0= 444\text{ppm}$).

Les résultats obtenus montrent que l'équilibre est rapidement atteint au bout de 10 heures de contact.

Le tableau III.19 donne les équations des droites obtenues ainsi que les constantes de Bohart-Adams. Les coefficients de corrélation pour les droites obtenues de $R^2 > 0.94$, indiquent que l'adsorption du phénol est moins bien décrite par l'expression de Bohart- Adams. On observe que la capacité d'adsorption a atteint une valeur de $2875,80\text{mg/L}$ à une concentration $C_0= 281\text{ppm}$, et $2269,10\text{mg/L}$ pour $C_0= 444\text{ppm}$. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles de $4656,66$ et $3951,06\text{mg/L}$ obtenues respectivement pour $C_0= 281$ et 444ppm dans le cas d'éthanol.

Tableau III.19 : Equations et constantes de Bohart-Adams pour l'adsorption du phénol par la zéolithe 4A ($C_0 = 281\text{mg/L}$, 444mg/L).

Concentration de solution initiale	Equation de Bohart-Adams $Y = \ln ((C_0/C) - 1), x = t$	R^2	N_0 (mg/L)
$C_0 = 281\text{mg/L}$	$Y = -0.429x - 0.352$	0.9570	2875.80
$C_0 = 444\text{mg/L}$	$Y = -0.493x - 0.202$	0.9480	2269.10

III.7.2.4) Discussion générale :

Dans cette étude, nous avons constaté que l'éthanol est plus adsorbé que le phénol, la capacité d'adsorption d'éthanol est supérieure à celle du phénol. La capacité d'adsorption de ces substances dépend directement de leurs propriétés physiques et chimiques; de plus la solubilité des composés en phase aqueuse a une influence directe sur son adsorbabilité : plus le caractère hydrophobe du soluté est important et plus l'adsorbabilité est élevée. Sur la base de ce qui a été observé, nous pouvons dire que la zéolithe 4A présente une meilleure affinité pour l'éthanol que pour le phénol.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette présente étude a pour objectif principal la récupération, valorisation et l'application des zéolithes 4A déjà utilisées pour le séchage de gaz naturel, en vue de l'élimination par adsorption de certains composés organiques volatils (COV) susceptibles d'être présents dans les eaux usées industrielles. Elle nous a permis de dégager quelques conclusions importantes sur l'utilisation de ces zéolithes et d'indiquer leurs développements possibles.

Nous avons envisagé l'élimination de l'éthanol et du phénol souvent présents dans les rejets industriels par l'utilisation de la zéolithe 4A récupérée.

L'étude a été divisée en deux parties :

- ❖ la première, sur les différentes techniques de caractérisation RX, IR, ATD, et ATG de la zéolithe 4A.
- ❖ la deuxième, consacrée à l'étude de l'adsorption de l'éthanol et du phénol sur ce matériau (grain et poudre). L'élimination de ces polluants organiques a été réalisée en système discontinu (batch) et continu.

Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la granulométrie de l'adsorbant, la concentration initiale de la solution, et la masse de la zéolithe sur le taux d'adsorption.

Nous avons pu montrer la possibilité de traiter des effluents liquides (éthanol, phénol) par adsorption sur la zéolithe étudiée. La zéolithe 4A récupérée, présente des performances d'adsorption satisfaisantes pour l'éthanol et le phénol. Cette étude a révélé que la capacité d'adsorption de ces substances dépend directement de leurs propriétés physiques et chimiques.

Au terme de cette étude sur l'adsorption des différents composés organiques utilisés (éthanol et phénol), il apparaît de façon claire et évidente que la zéolithe 4A n'adsorbe pas les différents composés organiques testés avec la même capacité. D'une façon générale, les capacités d'adsorption pour les deux polluants par la 4A récupérée est satisfaisant au vu du matériau utilisé. En outre, nous avons constaté que l'éthanol est plus adsorbé que le phénol.

A la lumière de ces résultats, on peut conclure que la zéolithe 4A usée utilisée sous forme de poudre présente une meilleure capacité d'adsorption par rapport à la 4A usée sous forme de grain. Le taux d'élimination de ces composés organiques augmente avec le temps de contact, et la masse de l'adsorbant jusqu'à l'obtention de l'équilibre.

Les tests réalisés en système continu ont révélé presque les mêmes observations que dans le système en discontinu avec des valeurs des taux d'élimination légèrement inférieurs probablement à cause du temps de contact très court de la phase liquide avec le support solide zéolithique dans la colonne.

Cependant, il apparaît clairement que quelque soit le système utilisé, et quelque soit la morphologie des grains notre matériau permet une bonne rétention des COV.

Enfin, cette étude se voulait une source importante d'informations sur la zéolithe 4A, mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite de travaux tels que :

- la régénération et réactivation de cette zéolithe récupérée avant son utilisation pour améliorer la capacité d'adsorption.
- des essais d'adsorption supplémentaires (sur batch et colonne) sur des effluents résiduels industriels variés s'avèrent aussi nécessaires afin d'envisager quelques applications, et voir l'influence de la variation d'autres paramètres, tels que le pH, la température,... sur le taux d'adsorption.

Cette étude a permis de montrer qu'un matériau industriel usé donc disponible, tel que le tamis moléculaire 4A, peut être valorisé à travers une réutilisation dans le traitement des eaux polluées, et ce, pour préserver un environnement sain et viable.

Bibliographie

- [1] Cronstedt A.F, Kongl. Vetenskaps, Acad. Handl. Stockholm, 17, 120, (1756).
- [2] Dyer. A, « An Introduction to Zeolite Molecular Sieves », John Wiley & Sons Ltd, Chichester, Great Britain, (1988).
- [3] Fleisher. M, Mandarino J.A, « Glossary of Mineral Species », 6th Ed, The Mineralogical Record Inc, Tucson, (1991).
- [4] Site Web : <http://www.iza-structure.org/databases> « The Atlas of Zeolites », (2008).
- [5] W.M. Meir and D.H. Olson, « Atlas of Zeolites structure types », 3rd Revised Edition, Butterwoerth-Heinemann, (1992).
- [6] L. Moscou, « in Introduction to Zeolite Science and Practice », H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (eds), Elsevier, Amsterdam, Stud. Surg. Sci. Catal, 58, (1991).
- [7] T. Maesen and B. Marcus, « in Introduction to Zeolite Science and Practice », 2nd completely revised and expanded edition, H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (eds), Elsevier, Amsterdam, Stud. Surf. Sci. Catal, 137, (2001).
- [8] W. Lowenstein, Amer. Mineral, 39, 92, (1954).
- [9] D.W. Breck. « Zeolite Molecular Sieves : Structure, Chemistry and Use », J. Wiley, New York, (1974).
- [10] Abdelkrim Azzouz, « Physicochimie des tamis moléculaires », Edition OPU, (1994).
- [11] W.M. Meler, Molecular Sieves, Soc. of chem. Ind, Londres, 10, (1968).
- [12] D.W. Breck, « Molecular Sieves Zeolite », Adv. chem. ser, 10, Amer. Chem. soc, Washington. DC 1, (1971).
- [13] D.M. Ruthven, « Principles of adsorption and adsorption processes », Wiley Interscience, USA, (1984).
- [14] CH. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson. « Atlas of Zeolite Framework types », 5th revised edition, Elsevier Science, (2001).
- [15] I. Claire, Fialips et al, Icarus, volume 178, 1st nov, 74- 83, (2005).
- [16] I.E. Maxwell, Stork W.H.J, in « Introduction to zeolite science and practice », van Bukkum H, Flanigen E.M, Jansen J.C (Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal, 58, 571- 630, (1991).
- [17] Dakporiave, A.P Chapple, D.M Clark, J Duyer, I.S Elliott and D.J Rawlance, « New developments in zeolites science and technology proceding », 7th Intern.Conf.tokyo, (1987).

- [18] P. M. M Blauwhoff, J. W Gosselink, E. P Kieffer, S. T Sie, et W. H. J Stork, « Catalysis and Zeolite : Fundamentals and Applications », Weitkamp J, and Puppe L, (Eds.), Springer, Berlin, p 564, (1999).
- [19] Z.Z. Gao, « Applied Catalysis », 121, (1996).
- [20] S.L. Rock, « Zeolite market », 9^{ème} G.F.Z, mars (1993).
- [21] Mc Bain J.W, « The sorption of gases and vapors by solids », Rutledge and sons, London, (1932).
- [22] Bellusi. G, Guonomo. F, Esposito. A, Clerici. M.G, Romano. U, Notari. B, US Patent, (1987).
- [23] Haggin J, « Unique Molecular Sieve May Rival Zeolites », Chem. Eng. News. Dec : 13-14, (1991).
- [24] Marie Jeffroy, Thèse de doctorat, « Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales », Juillet (2010).
- [25] F. Benaliouche, Y Boucheffa, P Magnoux, « Evidence of molecular encumbrance during iso-alkanes adsorption on 5A zeolite », J. Soc. Alger. Chim, 13, 207-214, (2003).
- [26] Sherman J.D « Ion exchange separations with molecular sieve zeolithes », Aiche symposium séries N°179 - vol 74 p. 95 - 116.
- [27] Bogdan Harbuzaru, Thèse de doctorat, « Préparation de Structurants Organiques et Leur Engagement en Synthèse Hydrothermale de Zéolithes », (2003).
- [28] O. Talu, J. Li, R. Kumar, P. M. Mathias, J. D. Moyer, Jr. et J. M. Schork, « Measurement and analysis of oxygen/nitrogen/ 5A-zeolite adsorption equilibria for air separation, Gas Separation and Purification », 10, 149- 159, (1996).
- [29] P. B. Venuto, « Organic catalysis over zeolites : a perspective on reaction paths within micropores, Microporous Materials », 2, 297- 411, (1994).
- [30] J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus et I. Kiricsi, « Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials », Z. Konza and V. Tubac (Technical editors), Deca. Gen Ltd, Zseged, p.192, (1998).
- [31] D. G. Nolte, Application : US4982052, (1991).
- [32] P. Espeel, R. Parton, H. Toufar, J. Martens, W. Hölderich et P. Jacobs, « Catalysis and Zeolite : Fundamentals and Applications », Weitkamp. J, and Puppe. L, (Eds.), Springer, Berlin, p.564, (1999).
- [33] J. Weitkamp, « Zeolites and catalysis », Solid State Ionics, 131, 175-188, (2000).
- [34] M.E. Davis, « Zeolite-based catalysts for chemicals synthesis, Microporous and Mesoporous Materials », 21, 173-182, (1998).

- [35] M. Guisnet, J.P. Gilson, Imperial. College. Press, « Zeolites for cleaner technologies », (2002).
- [36] Michel Guisnet et Fernando Ramôa Ribeiro, « Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse », EDP Sciences, (2006).
- [37] Bhatia. C, « Zeolite Catalysis : Principles and Applications », CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida, (1990).
- [38] Dwyer F. G, « Catalysis of Organic Reactions », Ed. Moser W. R, Dekker M, New York, 39, (1981).
- [39] Chen N.Y, Garwood W.E, Dwyer F.G, « Shape Selective Catalysis in Industrial Applications », Dekker M. Inc, New York, (1989).
- [40] Marcilly. C, « Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals », Journal of Catalysis, 216, 47-62, (2003).
- [41] Notari. B, « Innovation in zeolite materials science », Stud. Surf. Sci. Catal, Ed. Grober P.J, Mortier W.J, Vansant E.F, Schultz-Ekloff G, Elsevier, Amsterdam, 37, 413, (1987).
- [42] T.B. Reed and D.W. Breck, « Crystalline zeolites. Crystal structure of synthetic zeolite, type A », Journal of the American Chemical Society, 78, 5972, (1956).
- [43] Manzoor Zahur, Master of Science In Chemical Engineering, « Air Separation on Carbon Molecular Sieves, 4A and 5A Zeolites by Pressure Swing Adsorbtion », January (1991).
- [44] C.A. Fyfe, G.J. Kennedy, G.T. Kokotailo et C.T. DeSchutter, « Investigation of the dealumination of high silica zeolite A (ZK-4) by ^{29}Si magic-angle-spinning n.m.r. spectroscopy », J. Chem. Soc, Chem. Commun, 1093-1094, (1984).
- [45] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater et S. Valencia, « Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites », Nature 431, 287-290, (2004).
- [46] P. Caullet, J.L. Paillaud, A. Simon-Masseron, M. Soulard et J. Patarin, « The fluoride route : a strategy to crystalline porous materials », C.R. Chimie 8, 245-266, (2005).
- [47] Formation d'ingénieur « Module déshydratation, dessicants », volume 27, (1993).
- [48] Fiche technique des Tamis moléculaires 4A-DG MOLSIV™ ADSORBENT.
- [49] V. Gramlich, Z.M. Meier, « Crystal structure of hydrated NaA- Detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure », Zeitschrift für Kristallographie, 133, 134, (1971).
- [50] A. Feddag, Thèse de Magister, Oran, Algérie, « Etude de la synthèse et de l'échange ionique des zéolithes du type X et Y Application à la réaction $\text{CO} + \text{H}_2$ », (1997).
- [51] Eberhart J.P, « Analyse Structurale et Chimique des Matériaux », Ed Dunod, (1989).
- [52] Nuffield, « X-Ray Diffraction Methods », Eds John Willey & Sons Inc, (1966).
- [53] D.H. Olson. J. Phys.chem, 74, 2758-2764, (1970).

- [54] M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, « Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites », (2001).
- [55] Sohn J.R, Decanio SJ, Lunsford J.H, « Determination of framework aluminium content in dealuminated Y-type zeolites : a comparison based on unit cell size and wavenumber of IR. bands », *Zeolites*, 6, 225- 227, (1986).
- [56] Flanigen E.M, « Structural analysis by infrared spectroscopy », in Rabo J.A. ed, *Zeolite chemistry and catalysis*, 80-117, (1976).
- [57] Khabtou. S, Chevreau. T, Lavalley. J.C, « Quantitative study of the distinct acidic hydroxyl groups contained in modified Y zeolites », *Microporous Materials*, 3, 133-148, (1994).
- [58] Paul Gabbott, « Principles and Applications of Thermal Analysis », (2008).
- [59] Wei-Ping Pan, Lawrence Judovits, « Techniques in Thermal Analysis », (2007).
- [60] World Health Organization, « Emerging issues in water and infectious diseases », (2003).
- [61] Le Cloirec. P, « Les Composés organiques volatils (COV) dans l'environnement », Lavoisier Tec & Doc, 163 -184 Paris, (2004).
- [62] Techniques d'ingénieur, « Traitement des composés organiques volatils (COV) ».
- [63] Bouscaren R, Chapitre 3, « Nature et sources de COV: Les composés organiques volatils dans l'environnement », t. d. Lavoisier, Paris, 59, (1998).
- [64] Dusserre. G, Cabridenc. R, Le Cloirec. P, Chapitre 6, « Ecotoxicologie des composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, t. d. Lavoisier, 165, (1998).
- [65] Lauwerys. R, « Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles », 3^{ième} édition, e. Masson, Paris, (1992).
- [66] Franck Lalanne, Thèse de doctorat, « Etude Des Potentialites du Lavage Biologique pour Le Traitement d'un Melange Complexe de complexes organiques volatils », (2006).
- [67] Das. M, Bhargava. S.K, Kumar. A, Khan. A, Bharti R.S, Pangtey. B.S, Rao. G.S and Pandya K.P, « An investigation of environmental impact on health at retrail petrol pumps », *Ann. Occup. Hyg*, 35, (3), 347-352, (1991).
- [68] Hill G.A, M.E. Tomusiak, B. Quail and K.M. Van Cleave, « Bioreactor design effects on biodegradation capabilities of VOC in wastewater, *Environmental Progress* », 10,147, (1991).
- [69] Okeke. O, « Critical assessment of conventional and emerging VOC abatement technologies, dans: *Proceeding Conference VOC in the Environment* », London, 3-10, (1995).
- [70] Louis Robert, Techniques de l'ingénieur, « Adsorption : Aspects théoriques », Génie de procédé, Opération unitaire, J 2730.

- [71] Dabrowski A, « Adsorption- from theory to practice », *Advances in Colloid and Interface Science*, 93,1-3, 135, 224, (2001).
- [72] Mochot P, Thèse de Doctorat, « Adsorption de composés organiques volatils sur charbon actif, Régénération in situ du charbon par chauffage par induction électromagnétique », (1994).
- [73] Julien Reungoat, Thèse de doctorat, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels », (2007).
- [74] F.L Slejeko, « Adsorption Technology », Marcel Dekker, New York, (1985).
- [75] M. Suzuki, « Adsorption Engineering », Elsevier, Amsterdam, (1990).
- [76] Otten. W, Gail. E, Frey T, « Einsatzmöglichkeiten hydrophober zeolithe in der adsorptionstechnik », *Chem-Ind.-Tech*, 64, 915, 925, (1992); In: « Procédés hybrides adsorption/oxydation en phase gazeuse –Application au traitement des composés organiques volatils », INSA, Toulouse, France, Thèse de Doctorat de Pierre Monneyron, (2004).
- [77] José Gregorio Biomorgi Muzattiz, Thèse de doctorat, « Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés », janvier, (2010).
- [78] A. Malka-Edery, K. Abdallah, P. Grenier et F. Meunier, « Influence of traces of water on adsorption and diffusion of hydrocarbons in LTA zeolite », *Adsorption* 7, 17-25, (2001).
- [79] V. Lachet, S. Buttefey, A. Boutin et A.H. Fuchs, « Molecular simulation of adsorption equilibria of xylene isomer mixtures in faujasite zeolites. A study of the cation exchange effect on adsorption selectivity », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 80-86, (2001).
- [80] François-Xavier Coudert, Thèse de doctorat, l'Université de Paris, « L'eau et l'électron hydraté en milieu confiné : des propriétés physico-chimiques à la réactivité », (2007).
- [81] A.A. Sokol, C.R.A. Catlow, J.M. Garces et A. Kuperman, « Local states in microporous silica and aluminum silicate materials. 1. Modeling structure, formation, and transformation of common hydrogen containing defects », *J. Phys. Chem. B* 106, 6163-6177, (2002).
- [82] A. Di Lella, N. Desbiens, A. Boutin, I. Demachy, P. Ungerer, J.P. Bellat et A.H. Fuchs, « Molecular simulation studies of water physisorption in zeolites », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 5396-5406, (2006).
- [83] Keller. J.U, « Equations of state of adsorbats with fractale dimension », *Physica A*, Vol. 166, Iss. 2, 180-192, (1990).
- [84] Simgen. H, « Adsorption techniques for gas purification », *AIP Conf. Proc.*, 785, 121-129,(2005).

- [85] W.W. Weber, W.J. Jr, « Physico Processes for Water Quality Control. New York, Wiley Interscience », (1972).
- [86] Damene. M, These de magister, « Etude de la synthèse et de la désalumination d'une zéolithe de type Y Application à l'élimination des COV », (2007).
- [87] Chater. F, These de magister, « flexibilité de la coordination de l'aluminium dans les structure d'une zéolithe désaluminée et faisabilité de la réalumination », (2010).
- [88] Leiden Observatory, « Astrophysics and astrobiology groups » 4 septembre (2007), <http://www.strw.leidenuniv.nl/astrochem/molecules.html>.
- [89] Institut National De Recherche et De La Sécurité, Fiche toxicologique n°48, Édition (1997) de l'INRS, <http://www.inrs.fr/htm/ethanol.html>, fichier pdf, p.5.
- [90] Mohamed Mehdi Kacimi, « Analyse du Secteur de L'Éthanol Selon les Principes du Développement Durable », Canada, mars (2008).
- [91] Prof. Shakhashiri General Chemistry, Ethanol, chemical of the week, www.scifun.org.
- [92] N. Bonnard, M. Faly, D. Jargot, E. Pasquier, Fiche toxicologique, établie par les services techniques et médicaux de l'INRS, Édition (2011).
- [93] Ressources Naturelles, « Fabrication de carburant à l'éthanol. Technologies et applications », Canada, (2006), http://www.canren.gc.ca/tech_appl/index_f.asp. 251.
- [94] US EPA, Phenol. US. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>, (1990).
- [95] Fiche de Données de Sécurité conformément au Règlement (CE) No. 1907/2006, Phénol, Version 16.0, 20.12.2011.
- [96] Solbe J.F, Cooper V.A, Willis C.A, Mallett M.J « Effects of pollutants in fresh water on european nonsalmonid fish », I. Non-metals. J Fish Biol, 27, Suppl. A, 197-207, (1985).
- [97] INERIS, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Phénol, Dernière mise. 25/05/2005, Responsable du Programme, A. Pichard : annick.pichard@ineris.fr.
- [98] T. Bretn, « Electrosynthese organique », (2004).
- [99] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, « Principes d'Analyse Instrumentale », De Boeck, (2003).
- [100] Gwenola Burgot, J. Louis Burgot, « Méthodes Instrumentales d'Analyse Chimique », Tec et Doc, (2002).
- [101] M. P. Bassez, « Chromatographie en phase gaz », <http://chemphys.ustrasbg.fr/mpb>.
- [102] http://www.ipl.be/download/formation_continue/la_chromatographie_gazeuse.ppt.

- [103] UV Spectroscopy: Techniques, instrumentation, Data handling (UV Spectrometry Group). Vol 4.
- [104] Génie des Procédés, Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, « Méthodes Spectrométriques D'analyse Et De Caractérisation ».
- [105] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, Dunod, « Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes », 6^{ème} édition, Paris, (2004).
- [106] A. Primer, Hewlett. Packard, « Fundamental of Modern UV-Visible Spectroscopy », Company, 12-5965-5123, (1996).
- [107] Barros, M.A.S.D, « Evaluation of the chromium exchange mechanism in zeolitic systems », Portuguese. Doctorate Thesis, PEQ/DEQ/UEM, Maringá, Brazi, (2003).
- [108] Sag. Y, Aktay. Y, « Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr ions by chitin in packed column reactor ». Process Biochemistry, 36, 1187, (2001).
- [109] Silva. E.A, Cossich. E.S, Tavares, C.R.G, Cardozo L.F, Guirardelo R, « Modeling of copper (II) biosorption by marine alga Sargassum sp. in fixed bed column », Process Biochemistry, 38, 791, (2002).
- [110] Noble. R.D, Terry. P.A, « Principles of Chemical Separations with Environmental Applications », Cambridge University Press, UK, (2004).
- [111] U. Forstner, « The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes », (M. Bernhard, F.E. Brinckmann and P.J. Sadler, eds.), p. 465,491, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (1986).