

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE CONCERNANT L'ADSORPTION DU PHÉNOL DES SOLUTIONS AQUEUSES SUR COPOLYMÈRES STYRÈNE-DIVINYLBENZÈNE

THERMODYNAMIC STUDY OF PHENOL SORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON STYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMERS

Violeta NEAGU,^{a*} Ion UNTEA,^b Elena TUDORACHE^b et Cristina ORBECI^b

^aInstitut de Chimie Macromoléculaire "Petru Poni", Rue Aleea Gr. Ghica Vodă 41 A, 700487, Iași, Roumanie

^bUniversité «Politehnica» Bucarest, Faculté de Chimie Appliquée et Science des Matériaux,
Rue Ghe. Polizu 1, 011061, Bucarest, Roumanie

Reçu le 31 octobre 2005

Dans ce travail on présente les données expérimentales comparatives concernant l'équilibre de la rétention du phénol des solutions aqueuses par l'adsorption sur des copolymères macroporeux styrène-divinylbenzène synthétisés (S-DVB) et commercial (Amberlite XAD-1) ayant des structures morphologiques différentes. La capacité d'adsorption du phénol des solutions aqueuses, exprimée sous la forme des isothermes d'adsorption, se trouve en bonne corrélation avec les propriétés structurale-morphologiques des copolymères macroporeux, en particulier avec la surface spécifique de ceux-ci. Les valeurs de la capacité d'adsorption sont fortement influencées par la concentration, les isothermes expérimentales d'adsorption étant en corrélation avec l'isotherme de type Freundlich. Le gonflement préalable des granules de copolymères macroporeux styrène-divinylbenzène en contact avec alcool méthylique conduit à une appréciable augmentation (de 50 - 100%) à la capacité de rétention du phénol. Comparativement au charbon actif, la capacité d'adsorption (exprimée comme mg phénol/g) des copolymères macroporeux styrène-divinylbenzène est beaucoup plus diminuée à cause de la différence grande de surface spécifique (beaucoup plus grande dans le cas du charbon actif) mais le chargement spécifique de surface (exprimée comme mg phénol/m²) est comparable, même plus grand dans le cas des copolymères macroporeux, dans le domaine des concentrations plus grandes de phénol en l'eau.

In this study, comparative experimental data regarding the equilibrium of phenol retention in water solutions through adsorption on synthesized (S-DVB) and commercial (Amberlite XAD-1) macroporous styrene – divinylbenzene copolymers, with different morphological structures are presented. The phenol adsorption capacity of water solution, expressed under the form of isotherms of adsorption is found to be in a positive correlation with the structural and morphological properties of macroporous copolymers, especially with their specified surface. The values of the adsorption capacity are highly influenced by concentration, the experimental isotherms of adsorption being related to the Freundlich – type isotherm. The previous swelling of macroporous styrene-divinylbenzene copolymers in contact with methyl alcohol leads to a great increase (of 50-100%) in the retention capacity of phenol. Compared to active carbon, the adsorption capacity (expressed as mg phenol/g) of macroporous styrene – divinylbenzene copolymers is largely diminished due to the great difference in the specific surface (much bigger in the case of activated carbon) but the specific charge of the surface (expressed as mg phenol/m²) is comparable, even bigger in the case of macroporous copolymers, in the domain with higher phenol concentration in water.

INTRODUCTION

Les composés phénoliques sont connus comme étant fort toxiques, beaucoup des eux ayant caractère cancéreux. Ces polluants sont présentés dans les eaux résiduelles produits par des industries pétrochimique, pharmaceutique, des

matières plastiques, de l'acier, des désinfectants, de l'usinage du charbon,¹ etc. L'épuration des eaux résiduelles au contenu de composés phénoliques se peut réalisé habituellement par la biodégradation avec boue bactérienne, mais ce procédé est efficient seulement dans le cas des concentrations diminuées de phénol en l'eau, d'habitude sous 100 mg phénol/l.

* Corresponding author: neagu.violeta@gmail.com

Dans le cas des eaux résiduelles au contenu plus élevé de phénol, on peut appliquer les procédés comme: démoulage des lingots, extraction, séparation avec membranes, adsorption et oxydation chimique, électrochimique, catalytique ou photocatalytique.²⁻⁸

Une des méthodes la plus utilisée pour l'épuration des effluents phénoliques est l'adsorption. Comparativement aux adsorbants classiques (gels de silice, alumine, charbon actif) les adsorbants polymériques macroporeux représentent une alternative attractive à cause de la grande diversité de structure macroporeuse et implicitement des caractéristiques physico-chimiques.

Les isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur charbon actif (GAC) indiquent une déviation des isothermes de type Freundlich,^{9,10} respectivement une augmentation de l'adsorption de 48 - 91%. L'augmentation de l'adsorption est attribuée à un processus de polymérisation sur la surface du charbon actif à cause de la présence de l'oxygène moléculaire qui joue un rôle de promoteur.¹¹⁻¹³ Comme adsorbants on peut utiliser les résines polymériques ayant ou non des groupes fonctionnelles: Amberlite XAD 2, 4 et 7,^{3,4,6,14,15} Amberlite IRA 120 et 401,¹⁵ Triton X 100, 305 et 405,¹⁶ Indion 810 et 850 et Tulsion 2XMP,¹⁷ IRA 94 et Ionac AFP 329.¹⁸ L'adsorption des phénols sur les résines de type polystyrène - divinylbenzène (Amberlite XAD 4 et XAD 7) peut être décrite par les modèles Langmuir et Freundlich,^{6,14,17,18} mais la nature des groupes fonctionnelles de la structure des phénols (-CH₃, -Cl, -NO₂) et le pH de la solution déterminent la capacité d'adsorption et la sélectivité à l'adsorption. La capacité et la sélectivité sont déterminées par les interactions d'entre les composés organiques et les résines macromoléculaire, les interactions étant dépendantes de la structure de ces composés et de la morphologie des copolymères.^{16,19}

L'augmentation de la sélectivité à l'adsorption du phénol des solutions aqueuses se peut réaliser par l'utilisation des polymères de type polyvinylpyrrolidone et polyvinylacétate greffés sur silice²⁰ (PVP-Si, PVAc-Si) ou des copolymères obtenus par la polymérisation rédox du 2-hydroxyéthylmétacrilate (HEMA) avec l'acroleine (AL).²¹ A cause de la stabilité et de la sélectivité envers les composés organiques aromatiques, les copolymères macroporeux de type styrène-divinylbenzène se constituent comme potentiels adsorbants pour l'écartement du phénol et ses dérivés des solutions aqueuses.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La capacité d'adsorption du phénol des solutions aqueuses des copolymères macroporeux styrène-divinylbenzène (S-DVB) est fortement dépendante de la concentration du phénol de la solution et de la surface spécifique des copolymères (Fig. 1).

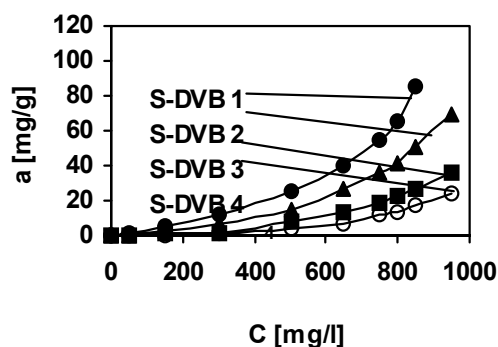


Fig. 1 – Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur des copolymères macroporeux S-DVB (les épreuves séchées).

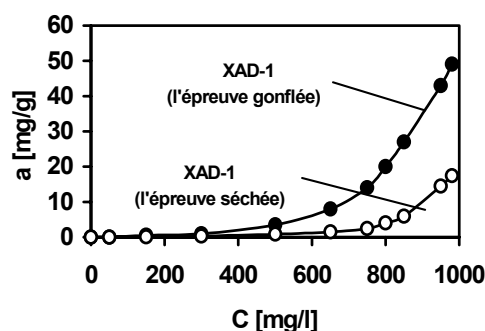


Fig. 2 – Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur le copolymère macroporeux XAD-1 (l'épreuve séchée et gonflée en alcool méthylique).

Dans le même domaine de variation de la concentration du phénol en solution, l'épreuve commerciale XAD-1 présente une comportement similaire aux épreuves S-DVB mais elle a une capacité de rétention plus diminuée.

Le gonflement préalable de l'épreuve XAD-1 en contact avec l'alcool méthylique (fig. 2) conduit à une appréciable augmentation de la capacité de rétention du phénol. Le gonflement en alcool méthylique de l'épreuve S-DVB 1 (fig. 3) détermine aussi une augmentation significative de la capacité de rétention du phénol des solutions aqueuses.

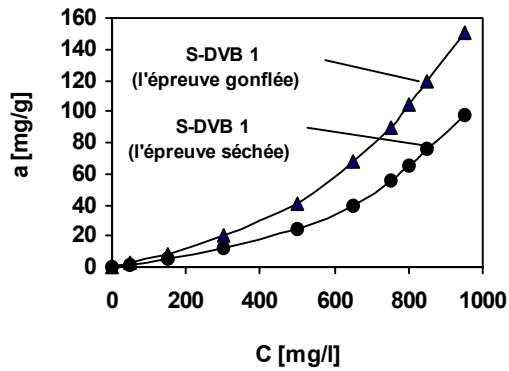


Fig. 3 – Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur le copolymère macroporeux S-DVB 1 (l'épreuve séchée et gonflée en alcool méthylique).

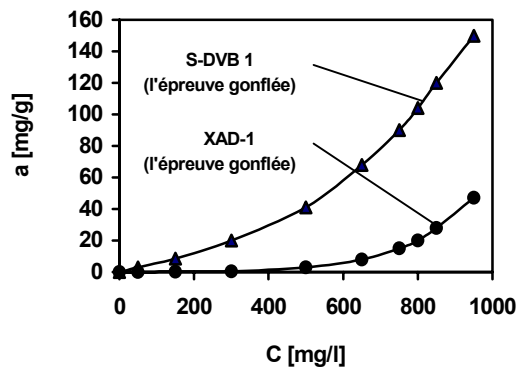


Fig. 4 – Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur les copolymères macroporeux S-DVB 1 et XAD-1 (les épreuves gonflées en alcool méthylique).

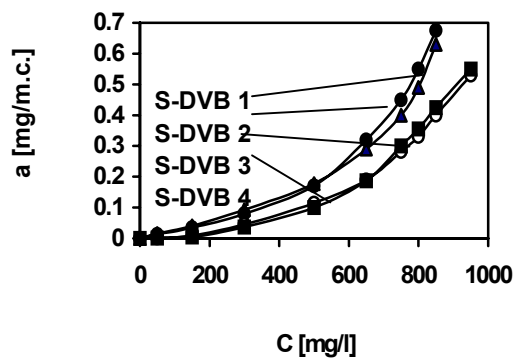


Fig. 5 – Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur des copolymères macroporeux S-DVB, des épreuves séchées (l'adsorption spécifique sur la surface).

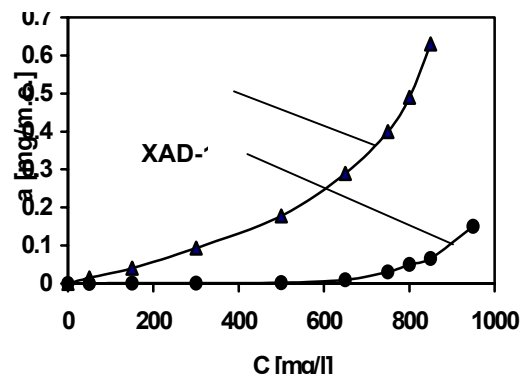


Fig. 6 – Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur des copolymères macroporeux S-DVB 1 et XAD-1, des épreuves séchées (l'adsorption spécifique sur la surface).

Les isothermes comparatives d'adsorption du phénol sur les copolymères macroporeux S-DVB 1 et XAD-1 gonflées en alcool méthylique (Fig. 4) indiquent une valeur de la capacité de rétention du phénol beaucoup plus grande dans le cas de l'épreuve synthétique S-DVB 1 comparativement à l'épreuve commerciale XAD-1. En rapportant la capacité de rétention du phénol à la surface d'adsorption [mg/m.c.], dans le cas des épreuves S-DVB (Fig. 5) on indique un rapprochement

relatif des valeurs d'adsorption mais encore l'influence des autres facteurs texturales, respectivement la densité apparente, la porosité et le diamètre moyen des pores.

La différence relative entre les valeurs d'adsorption des épreuves S-DVB 1 et XAD-1 (Fig. 6) indique le fait que dans ce cas l'influence des autres facteurs texturales est bien plus prononcée.

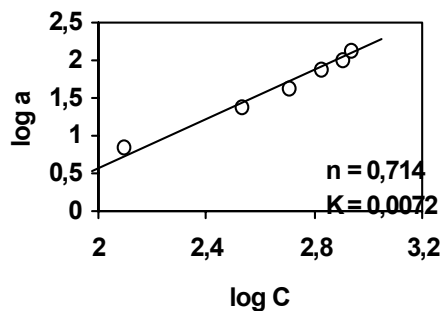


Fig. 7 – La dépendance: $\log a = \log K + 1/n \log C$ pour l'épreuve S-DVB 1 gonflée en alcool méthylique.

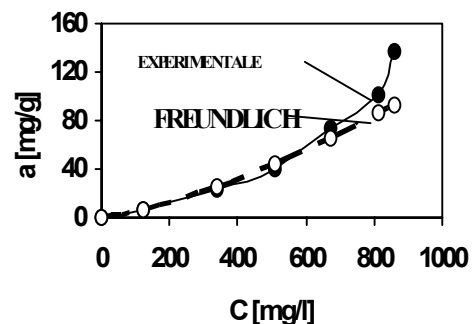


Fig. 8 – Isothermes comparatives d'adsorption du phénol sur le copolymère macroporeux S-DVB, l'épreuve gonflée en alcool méthylique.

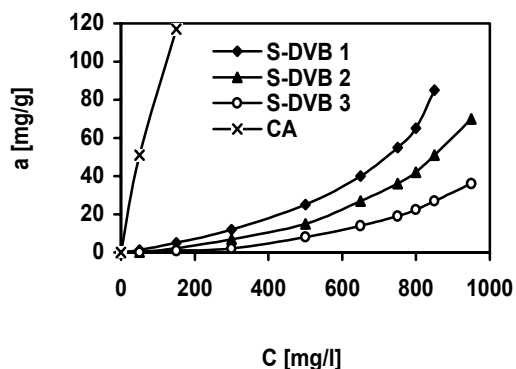


Fig. 9 – Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur des copolymères macroporeux S-DVB et CA (l'adsorption spécifique par rapport à la masse).

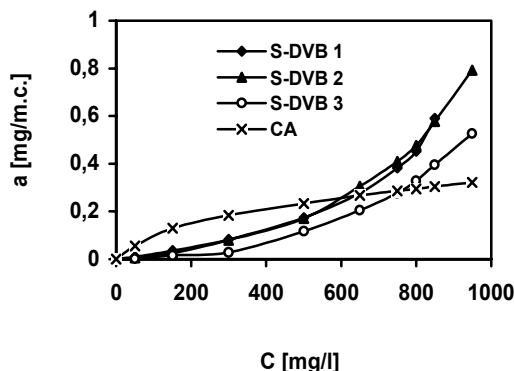


Fig. 10 – Isothermes expérimentales d'adsorption du phénol sur des copolymères macroporeux S-DVB et CA (l'adsorption spécifique par rapport à la surface).

La détermination des constantes de l'équation Freundlich: $a = K \cdot C^{1/n}$ (la forme linéaire: $\log a = \log K + 1/n \log C$) (Fig. 7) et la représentation comparative des isothermes d'adsorption dans le cas de l'épreuve S-DVB 1 gonflée en alcool méthylique (Fig. 8), indiquent une bonne corrélation de l'isotherme expérimentale avec l'isotherme de type Freundlich, spécialement dans le domaine de concentrations diminuées et modérées du phénol en solution. Les isothermes comparatives d'adsorption du phénol sur des copolymères macroporeux S-DVB et de charbon actif (CA) obtenues par rapport quantitatif à la masse des épreuves (Fig. 9) indiquent des valeurs d'adsorption bien plus grandes pour CA comparativement à celles des copolymères S-DVB à cause de la surface spécifique très grande du charbon actif.

La représentation des isothermes d'adsorption par rapport quantitatif à la surface spécifique des épreuves (Fig. 10) indique le fait que dans le domaine des concentrations diminuées et modérées

du phénol en solution, la capacité d'adsorption est relativement similaire mais aux concentrations plus grandes, la capacité d'adsorption des copolymères macroporeux S-DVB est supérieure comparativement à celle du charbon actif.

Ce fait peut être attribué aux facteurs de composition, de structure et de texture différents pour les deux types d'adsorbants.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans ce travail on présente les données expérimentales comparatives concernant l'équilibre de la rétention du phénol des solutions aqueuses par l'adsorption sur des copolymères macroporeux styrène-divinylbenzène synthétisés (S-DVB) ayant des structures morphologiques différentes et d'un copolymère adsorbant commercial, Amberlite XAD-1 (Tableau 1). Les données expérimentales concernant l'équilibre de la rétention du phénol des solutions aqueuses ont été obtenus par le contact statique (pendant 24 heures, la température $20 \pm 2^\circ\text{C}$) des épreuves de copolymères macroporeux (masses variables: 0,1-3,0 g) avec 100 mL solution phénolique de concentration 1000 mg/L.

Tableau 1

L'obtention et les caractéristiques des épreuves de copolymères macroporeux styrène-divinylbenzène

Copolymères	DVB (%)	ρ_{ap} (g/cm ³)	S_{sp} (m ² /g)	D_m (Å)	P (%)	Diluant
S-DVB 1	30	0,586	143,88	115,00	45,51	n-heptane
S-DVB 2	20	0,678	88,30	248,80	37,23	n-heptane
S-DVB 3	40	0,620	68,40	403,20	42,68	n-heptane
S-DVB 4	20	0,816	45,60	264,12	12,00	alcool butilique
Amberlite XAD-1	20	1,070	100,00	200,00	37,00	

Les analyses des solutions phénoliques ont été réalisées par la méthode photocolorimétrique (400 ± 5 nm) par le dosage du phénol sous la forme de nitrophénolates d'ammonium

(couleur jaune), obtenus par le traitement des solutions avec d'acide azotique concentré à l'ébullition et de la solution ammoniacale de 25%.

CONCLUSIONS

La capacité d'adsorption du phénol des solutions aqueuses exprimée sous la forme des isothermes d'adsorption, se trouve en bonne corrélation avec les propriétés structurale-morphologiques des copolymères macroporeux, en particulier avec la surface spécifique de ceux-ci.

Les valeurs de la capacité d'adsorption sont fortement influencées par la concentration, respectivement elles augmentent exponentiellement avec la croissance de la concentration du phénol dans l'eau, les isothermes expérimentales d'adsorption étant en corrélation avec les isothermes de type Freundlich ($a = kC^{1/n}$).

La croissance de la capacité de rétention du phénol dans le domaine des concentrations augmentées de celui-ci en l'eau (au-dessus de 800 mg phénol/l) est attribuée à un processus similaire à celui de polymérisation sur la surface, met en évidence et dans l'adsorption du phénol sur le charbon actif. Le gonflement préalable des granules de copolymères macroporeux styrène-divinylbenzène en contact avec alcool méthylique pendant 24 heures conduit à une appréciable augmentation (de 50-100%) à la capacité de rétention du phénol.

Comparativement au charbon actif, la capacité d'adsorption (exprimée comme mg phénol/g) des copolymères macroporeux styrène-divinylbenzène est beaucoup plus diminuée à cause de la différence grande de surface spécifique (beaucoup plus grande dans le cas du charbon actif) mais le chargement spécifique de surface (exprimée comme mg phénol/m²) est comparable, même plus grand dans le cas des copolymères macroporeux,

dans le domaine des concentrations plus grandes de phénol en l'eau.

RÉFÉRENCES

1. M. L. Davi and F. Gnudi, *Wat. Res.*, **1999**, *33*, 3213-3219.
2. Ku Young and Lee Kuen-Chyr, *J. Haz. Mat.*, **2000**, *B80*, 59-68.
3. H. Lin Sheng and S. Wang Chuen, *J. Haz. Mat.*, **2002**, *B90*, 205-216.
4. Juanga Ruey-Shin and Shiau Jia-Yun, *J. Haz. Mat.*, **1999**, *70*, 171-183.
5. R. Androozzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta, *Catal. Today*, **1999**, *53*, 51-59.
6. M. C. Annesini, F. Gironi and B. Monticelli, *Wat. Res.* **2000**, *34*, 2989-2996.
7. C. Dominguez, J. Garcia, M.A. Pedraz, A. Torres and M.A Galan, *Catal. Today*, **1998**, *40*, 85-101.
8. F. E. Hancock, *Catal. Today*, **1999**, *53*, 3-9.
9. G. A. Sorial, M. T. Suidan, R. D. Vidic and S.W. Maloney, *J. Environ. Eng.*, **1993**, *119*, 1026-1044.
10. G.A. Sorial, M.T. Suidan, R.D. Vidic and S.W. Maloney, *J. Environ. Eng.*, **1993**, *119*, 1044-1058.
11. R. D. Vidic, M. T. Suidan, U. K. Traegner and G. F. Nakhla, *Water Res.*, **1990**, *24*, 1187-1195.
12. R. D. Vidic and M. T. Suidan, *Envir. Sci. Technol.*, **1991**, *25*, 1612-1618.
13. R. D. Vidic and M. T. Suidan, *J. AWWA*, **1992**, *84*, 101-109.
14. Y. Ku and K.-C. Lee, *J. Haz. Mat.*, **2000**, *B80*, 59-68.
15. R. L. Gustafson and J. A. Lirio, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1968**, *7*, 116-120.
16. J. Hradil and F. Svec, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, *30*, 1926-1931.
17. H. M. Anasthas and V. G. Gaikar, *React. Funct. Polym.*, **1999**, *39*, 227-237.
18. L. M. Ahmed, S. Lyne and R. Shahrabani, *Environ. Eng. Sci.*, **2000**, *17*, 245-255.
19. R.-S. Juanga and J.-Y. Shiau, *J. Haz. Mat.*, **1999**, *70*, 171-183.
20. T. E. Browne and C. Yoram, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, *32*, 716-725.
21. T. Obayashi, N. Yamashita, H. Yuasa and T. Maeshima, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, **1985**, *23*, 593-597.