

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03
FACULTE DE GENIE DES PROCEDES
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES DE L'ENVIRONNEMENT

N° d'ordre :... ..

Série :... ..

Mémoire

PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER
EN GENIE DES PROCEDES
OPTION : GENIE DES PROCEDE DE L'ENVIRONNEMENT

Utilisation de charbon actif en poudre dans un procédé d'adsorption du phénol en milieu aqueux

Présenté par :

CHERMAT Mouchira

KERMICHE Zohra

Dirigé par :

M^{me} ZAMOUCHE Meriem

Maitre de conférences classe B

Session : Juillet

2018-2019

Remerciements

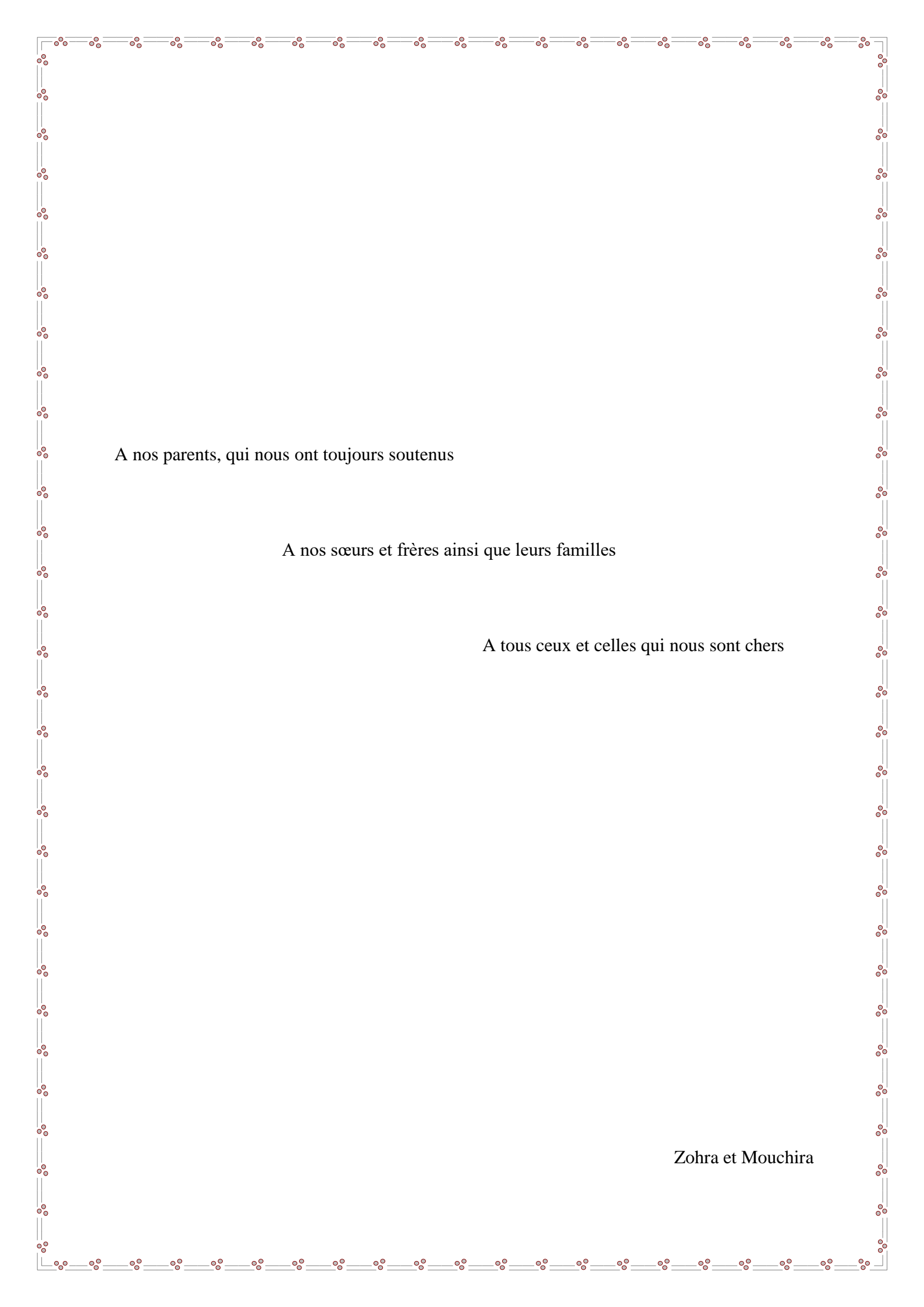
Avant tout, nous devons remercier Dieu le tout puissant qui nous à donner l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire du Département de Génie des Procédés de l'Université de Constantine 3.

Nous remercions notre encadreur Docteur ZAMOUCHE Meriem pour l'honneur qu'elle nous à fait en acceptant d'être directrice de ce mémoire, nous permettant ainsi de bénéficier de sa compétence et de ses connaissances. Pour l'intérêt qu'elle a porté à ce sujet, témoigné par des critiques détaillées aux moments opportuns. Pour sa patience et sa confiance, sa rigueur et ses conseils déterminants et de faire naitre de nos propres défauts de potentielles qualités.

Nous tenons à remercier tous le personnel administratif et du laboratoire, ainsi que les techniciens du laboratoire.

Nos grands remerciements sont adressés aux membres de jury et ayant un grand honneur de présenté notre Mémoire devant eux.



A nos parents, qui nous ont toujours soutenus

A nos sœurs et frères ainsi que leurs familles

A tous ceux et celles qui nous sont chers

Zohra et Mouchira



**Table Des
Matières**

Table des matières

Table des matières

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Revue Bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Pollution de l'eau et source de pollution.....	3
I.3. Différents types de polluants	4
I.3.1. Polluants organiques	4
I.3.2. Polluants inorganiques	4
I.3.3. Polluants microbiologiques	4
I.4. Pollution par les phénols	4
I.4.1. Origine.....	5
I.4.1.1. Synthétique	5
I.4.1.2. Naturelle	5
I.5. Le Phénol	5
I.5.1. Introduction et historique	5
I.5.2. Propriété du Phénol	5
I.5.3. Toxicité et écotoxicité du Phénol	6
I.5.3.1. Toxicité aiguë	7
I.5.3.2. Toxicité chronique.....	7
I.5.4. Comportement dans l'environnement	7
I.5.4.1. Milieu aquatique	7
I.5.4.2. Atmosphère.....	8
I.5.4.3. Sols	8
I.5.5. La concentration limite du phénol dans l'environnement.....	8
I.5.6. Différentes techniques de traitement des eaux polluées par le phénol.....	8
I.5.6.1. Les techniques destructives	8

Table des matières

I.5.6.2. Les techniques non destructives	9
I.6. Généralités sur l'adsorption	10
I.6.1. Définition	10
I.6.2. Types d'adsorption.....	10
I.6.2.1. Adsorption physique (ou physisorption)	10
I.6.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)	10
I.6.3. Facteurs influençants sur le phénomène d'adsorption	11
I.6.4. Mécanisme d'adsorption	11
I.7. Les adsorbants.....	11
I.7.1. Critères de choix d'adsorbants	12
I.7.2. Le charbon actif.....	12
I.7.2.1. La carbonisation	13
I.7.2.2. Activation	13
I.7.3. Type de charbon actif	14
I.7.3.1. Charbon en poudre	14
I.7.3.2. Charbon en grain	14
I.8. Les isothermes d'adsorption	15
I.8.1. Types d'isotherme.....	15
I.8.2. Les modèles d'isotherme.....	16
I.8.2.1. Modèle de Langmuir	16
I.8.2.2. Modèle de Freundlich	18
I.8.2.3. Isotherme de Temkin	18
I.8.2.4. Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)	18
I.8.2.5. Isotherme de Fowler-Guggenheim	19
I.8.2.6. Isotherme de Kiselev	20
I.9. Les modèles cinétiques	20
I.9.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	20

Table des matières

I.9.2. Modèle cinétique du second ordre	21
I.9.4. Modèle de diffusion interne ou intraparticulaire (Weber et Morris).....	21
I.9.5. Modèle de Boyd	21
I.9.6. Les Paramètres thermodynamiques.....	22
I.10. Synthèse de quelques travaux sur l'adsorption du phénol	23
I.11. Conclusion	25

Chapitre II : Procédures expérimentale

II.1. Introduction	26
II.2. Procédure d'adsorption.....	26
II.2.1. Réactifs et matériels utilisés.....	26
II.2.2. Préparation des solutions	27
II.2.3. Essai d'adsorption en réacteur batch.....	27
II.2.4. Calcul de la quantité adsorbée	27
II.2.5. Calcul du pourcentage d'élimination	28
II.4. Méthode d'analyse.....	28
II.4.1. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible.....	28
II.4.2. Loi Beer-Lambert.....	29
II.4.3. Courbe d'étalonnage	30
II.3. Adsorbant et test préliminaire.....	30
II.3.1. Caractérisations de charbon actif	31
II.3.1.1. pH de point de charge nulle pH_{PZC}	31
II.3.1.2. Fonctions de surface (Méthode de Boehm).....	32
II.3.1.3. Caractérisation par mesure d'indice d'iode et bleu de méthylène.....	33
II.3.1.4. Caractérisation par infrarouge à transmission de Fourier (FTIR).....	35
II.5. Conclusion	37

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	38
---------------------------	----

Table des matières

III.2. L'effet des paramètres opératoires	38
III.2.1. L'effet de la masse d'adsorbant.....	38
III.2.2. L'effet de la concentration initial du Phénol	39
III.2.3. L'effet de la température	41
III.2.4. L'effet de la vitesse d'agitation	42
III.2.5. L'effet de pH	44
III.2.6. L'effet de la force ionique	46
III.4. Conclusion.....	48
 Chapitre IV : Modélisation des isothermes et cinétiques d'adsorption	
IV.1. Introduction.....	49
IV.2. Isothermes d'adsorption.....	49
IV.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	50
IV.3.1. Isotherme de Langmuir	50
IV.3.2. Isotherme de Freundlich.....	53
IV.3.3. Isotherme de Temkin.....	54
IV.3.4. Isotherme de Dubinin–Radushkevich, Fowler-Guggenheim et Kiselev	55
IV.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	57
IV.4.1. Cinétique d'adsorption	57
IV.4.2. Mécanisme d'adsorption	59
IV.4.2.1. Modèle de Weber et Morris	59
IV.4.2.2. Modèle de Boyd.....	61
IV.4.2.3. Paramètres thermodynamiques	61
IV.5. Conclusion	62
CONCLUSION GENERALE	64



Liste des Figures

Liste des Figures

Figure I.1 : Structure chimique de la molécule du Phénol.	6
Figure I.2 : Diagramme schématique du processus de la production du charbon.....	14
Figure I.3 : Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure.....	16
Figure II.1: L'appareil de spectrophotomètre UV-Visible.....	28
Figure II.2: Spectre d'absorption du Phénol.	29
Figure II.3: Courbe d'étalonnage du Phénol à $\lambda = 272$ nm.	30
Figure II.4: Représentation graphique du point de charge zéro pH_{PZC}	31
Figure II.5: Spectre d'infrarouge du Charbon actif en poudre.....	36
Figure III.1: L'effet de la masse de CAP sur l'élimination du Phénol.....	38
Figure III.2 : Pourcentage d'élimination du Phénol en fonction de la masse de CAP.....	39
Figure III.3: Effet de la Concentration initiale sur l'adsorption du Phénol par CAP.....	40
Figure III.4: Pourcentage d'élimination du Phénol par le CAP en fonction de la Concentration initiale.....	40
Figure III.5: Effet de la température sur l'adsorption du Phénol par CAP	41
Figure III.6: Pourcentage d'élimination du Phénol par CAP en fonction de la température ...	42
Figure III.7: Évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la vitesse d'agitation.....	43
Figure III.8: Évolution du pourcentage d'élimination à l'équilibre en fonction de la vitesse d'agitation.....	43
Figure III.9: Effet du pH sur l'adsorption du Phénol par CAP	44
Figure III.10: Évolution du pourcentage d'élimination à l'équilibre en fonction de pH de la solution	44
Figure III.11: Mécanisme d'interaction entre les fonctions de surface du CAP et le Phénol...	46
Figure III.12: dissociation de Phénol à $pH > pK_a$	46
Figure III.13: effet de la force ionique sur la quantité adsorbée du Phénol.	47
Figure III.14: pourcentage d'élimination du Phénol en fonction de la force ionique de la solution.	47
Figure IV.1 : Les isothermes d'adsorption du Phénol par CAP à différentes températures 20, 30 et 40°C.....	49
Figure IV.2: Modélisation des isothermes d'adsorption par les cinq formes linéaires de Langmuir à différentes températures.....	51

Figure IV.3: Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich à différentes températures.	53
Figure IV.4 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Temkin à différentes températures.	54
Figure IV.5: Modélisation d'isotherme d'adsorption par l'équation de Dubinin-Radushkevich à 20°C.	55
Figure IV.6 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Fowler-Guggenheim à 20°C.	56
Figure IV.7: Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Kiselev à 20°C.	56
Figure IV.8: Forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-premier ordre à 20°C.	58
Figure IV.9: Forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-second ordre à 20°C.	58
Figure IV.10: Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de Weber et Morris à 20°C. ...	60
Figure IV.11: Évolution de B_t en fonction du temps pour différentes concentrations initiales du Phénol.	61
Figure IV.12: Variation de la constante de distribution d'adsorption en fonction de la température.	62



**Liste des
Tableaux**

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimique du Phénol.....	6
Tableau I.2: Principales caractéristiques des adsorbants.....	12
Tableau I.3 : Les cinq formes linéaires de Langmuir.....	17
Tableau II.1: Caractéristiques des réactifs chimiques utilisés.....	26
Tableau II.2: Concentration des fonctions de surface selon la méthode de Boehm.....	33
Tableau II.3 : Spectre FTIR de CAP.....	37
Tableau IV.1: Coefficients de corrélation et paramètres de cinq formes linéaires de Langmuir	52
Tableau IV.2: Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de Freundlich.	53
Tableau IV.3: Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de Temkin	55
Tableau IV.4: Paramètres et coefficient de corrélation du modèle de Dubinin-Radushkevich, Fowler-Guggenheim et Kiselev à 20°C.	56
Tableau IV.5: Valeurs des constantes de vitesse d'adsorption de et coefficients de corrélations de Lagergren et Blanchard pour différentes concentrations initiales.	59
Tableau IV.6: Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.....	60
Tableau IV.7: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Phénol.....	62



**Nomenclature et
Abréviations**

Nomenclature et Abréviations

<u>Symbole</u>	<u>Unité</u>	<u>Désignation</u>
A	-	Absorbance.
A_T	[L.mg ⁻¹]	Constante de l'isotherme de Temkin
B	[j.mole ⁻¹]	Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption
BM	-	Bleu de méthylène.
B_t	-	Fonction mathématique de F.
C_d	[mg.g ⁻¹]	Paramètre de l'équation de Weber et Morris.
C₀	[N]	Concentration initiale de la solution d'I ₂ .
C₀	[mole.L ⁻¹]	Concentration initiale de Phénol
CAP	-	Charbon actif en poudre.
C_e	[mg.L ⁻¹]	Concentration à l'équilibre.
C_i	[mg.L ⁻¹]	Concentration initiale de solution de bleu de méthylène.
C_r	[mg.L ⁻¹]	Concentration résiduelle de solution de bleu de méthylène.
C_{thio}	[mole.L ⁻¹]	Concentration de solution de Na ₂ S ₂ O ₃
D-R	-	Dubinin et Radushekevich.
E	[J.mole ⁻¹]	Energie moyenne d'adsorption.
E	[%]	Pourcentage d'élimination.
F	-	Fraction adsorbée du soluté aux différents temps
FTIR	-	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie(Fourier TransformInfraRedspectroscopy).
G I	[meq.g ⁻¹]	Acide carboxylique fort.
G II	[meq.g ⁻¹]	Lactone et acide carboxylique faible.
G III	[meq.g ⁻¹]	Hydroxyle et phénol.
I	-	Intensité de la lumière transmise.
I₀	-	Intensité initiale de la lumière traversée.
I_{BM}	[mg.g ⁻¹]	Indice de bleu de méthylène.
IR	-	Infrarouge.
IUPAC	-	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry).
k	[L.cm ⁻¹ .g ⁻¹]	

		Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée.
K_L	[L.mg ⁻¹]	Constante d'équilibre thermodynamique d'adsorption.
K₁	[L.mg ⁻¹]	Constante d'équilibre de l'isotherme de Kiselev.
K₁	[min ⁻¹]	Constante de vitesse du pseudo premier ordre.
K₂	[g.mg ⁻¹ .min ⁻¹]	Constante de la vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre.
K_d	[mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}]	Coefficient de diffusion interne.
K_{DR}	[mole ² .J ⁻²]	Constante d'isotherme de D-R.
K_F	[mg ^(1-1/n) .L ^{1/n} .g ⁻¹]	Coefficient de Freundlich.
K_{FG}	[L.mg ⁻¹]	Constante d'isotherme de Fowler-Guggenheim.
K_D	[mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}]	Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.
K_n	[L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]	Constante de formation de complexe entre les molécules adsorbées.
L	[cm]	Epaisseur de la cellule de mesure (cuve).
M	[g.mole ⁻¹]	Masse molaire.
M	[g]	masse.
M_{BM}	[g.mole ⁻¹]	Masse molaire de bleu de méthylène.
M_{I2}	[g.mole ⁻¹]	Masse molaire d'I ₂ .
N	-	Constante de Freundlich.
N_i V_i	[meq.g ⁻¹]	Nombre d'équivalent gramme avant la réaction.
N_A	-	Nombre d'Avogadro.
n_{eqR}	[meq.g ⁻¹]	Nombre d'équivalent gramme ayant réagi
N_f V_f	[meq.g ⁻¹]	Nombre d'équivalent-gramme après la réaction.
pH	-	Potentiel hydrogène
pH_{final}	-	Potentiel hydrogène final.
pH_{initial}	-	Potentiel hydrogène initial.
pH_{PZC}	-	Potentiel hydrogène du point de charge zéro.
pKa	-	Puissance de constante d'acidité.
q_e	[mg.g ⁻¹]	Quantité adsorbée à l'équilibre.
q_t	[mg.g ⁻¹]	Quantité adsorbée au temps t.
Q_{I2}	[mg.g ⁻¹]	Capacité d'adsorption d'I ₂ ou indice d'iode.
q_m	[mg.g ⁻¹]	Capacité maximale d'adsorption théorique.
Q_{BM}	[mg.g ⁻¹]	Capacité d'adsorption du bleu de méthylène.

R	[J.mole ⁻¹ .K ⁻¹]	Constante des gaz parfaits.
R_L	-	Facteur de séparation (ou paramètre d'équilibre).
T	[K]	Température.
T	[min]	Temps.
t_e	[min]	Temps d'équilibre.
V	[mL]	Volume de solution de bleu de méthylène.
V_{I2}	[mL]	Volume d'iode dosé.
V_{thio}	[mL]	Volume théorique de Na ₂ S ₂ O ₃ à l'équivalence.
W	[KJ.mole ⁻¹]	Energie d'interaction entre les molécules adsorbées.
W	[tr.min ⁻¹]	Vitesse d'agitation.
ΔG	[J.mole ⁻¹]	Enthalpie libre.
ΔH	[J.mole ⁻¹]	Enthalpie.
ΔQ	[J.mole ⁻¹]	Variation d'énergie d'adsorption.
β	[g.mg ⁻¹]	Constante de désorption.
E	[J.mole ⁻¹]	Le potentiel de Polanyi.
E	[L.mole ⁻¹ .cm ⁻¹]	Coefficient d'extinction molaire.
θ		Taux de recouvrement.



**Introduction
Générale**

Introduction Générale

Introduction Générale

L'eau est le constituant majeur de notre planète, c'est un élément qui a une très grande importance pour les besoins de l'homme et l'équilibre des écosystèmes aquatiques. Mais, elle est malheureusement très facile à polluer par les activités industrielles, agricoles, ainsi que les déchets urbains comprenant de nombreuses substances toxiques qui provoquent une dégradation de ses propriétés physiques, chimiques ou biologiques [1].

Parmi les nombreux dangers qui concernent l'eau, la pollution par les activités industrielles et agricoles constitue un sujet de préoccupation majeur des états et d'organisation de protection de l'environnement aquatique [2].

Aujourd'hui, de nombreuses techniques existent pour traiter les effluents chargés en micropolluants organiques et inorganiques. L'adsorption reste la technique la plus utilisée, et parmi les adsorbants les plus utilisés, on peut citer le charbon actif, les résidus agricoles, les argiles et les zéolites [3].

Les traitements biologiques étant mis en œuvre et continuellement améliorés depuis des décennies, la recherche académique s'est surtout focalisée sur le traitement des polluants toxiques, qui traversent les stations sans réduction suffisante. En ce qui concerne la pollution organique, deux types de traitements majeurs sont proposés: traitements chimiques, essentiellement oxydants, et adsorption. Les traitements par oxydation nécessitent l'apport d'oxydants, comme l'air, généralement peu efficace sur des produits très toxiques, ou beaucoup plus puissants comme le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, l'eau de Javel, le réactif Fenton avec ou sans UV, qui donne lieu à des procédés spécifiques, dits procédés d'oxydation avancée (POA) [4].

Le problème majeur des procédés de traitement d'eaux polluées est qu'ils doivent traiter à la fois des forts débits, avec des normes de plus en plus rigoureuses, et toujours à un coût très réduit [2].

Plusieurs recherches sont penchées sur l'élimination des polluants phénoliques en utilisant différentes techniques de séparation telle que l'extraction par solvant, l'extraction par membrane, l'adsorption sur lits de solide, l'oxydation et le traitement biologique etc... [5].

L'objectif de ce travail est de présenter une technique de traitement facile et simple qui est l'adsorption. L'adsorption sur charbon actif, quant à elle permet une excellente adsorption de polluant organique et même inorganique. Cet adsorbant possède une grande capacité d'adsorption, en raison d'une grande surface spécifique, d'une bonne distribution de taille des pores et d'une résistance mécanique élevée.

Ce travail est organisé en quatre chapitres comme suit:

Introduction Générale

Dans la première partie de ce travail (Chapitre I) nous présentons le cadre théorique de notre étude. Nous commençons par définir le phénomène d'adsorption avec ces différents aspects, ensuite nous donnons un aperçu sur la pollution par le Phénol et les différentes techniques de traitement proposées.

Dans la deuxième partie (Chapitre II), qui constitue la partie procédure expérimentale, nous exposons la technique de traitement par adsorption, l'analyse du Phénol et de caractérisation de l'adsorbant.

La troisième partie (Chapitre III) est consacrée au résultat et discussion de l'effet de paramètre opératoire sur l'adsorption du Phénol par le charbon actif commercial.

Dans la quatrième partie (Chapitre IV), la modélisation des isothermes et cinétiques d'adsorption sera présentés et discutés.

A la fin nous terminons par une conclusion générale.

Chapitre I

Revue

Bibliographique

Chapitre I : Revue Bibliographique

I.1. Introduction

L'objet de ce chapitre est de présenter notre polluant choisi qui est le Phénol, ses origines, ses propriétés, sa toxicité ainsi que ses risques et ses effets sur la santé humaine et l'environnement.

Dans une deuxième partie de ce chapitre, nous présentons l'adsorption comme étant la technique choisie pour le traitement des effluents contaminés par le Phénol. De donner ses types et un aperçu sur quelque adsorbant, en se focalisant sur le charbon actif, étant donné qu'il est l'adsorbant choisi pour l'élimination du Phénol à partir des solutions aqueuses. De plus, différents modèles d'isothermes et cinétiques d'adsorption sont aussi présentés et définis.

Finalement, nous exposons quelques travaux ultérieurs sur l'adsorption du Phénol à partir des solutions aqueuses par différents adsorbants.

I.2. Pollution de l'eau et source de pollution

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatique [6].

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, WC ...etc.) ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, ...etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures...etc [6].

On définit aussi le polluant comme un agent physique, chimique ou biologique qui provoque une gêne ou une nuisance dans le milieu liquide ou gazeux. Parmi les différents types de polluants on peut distinguer : polluants organiques, inorganiques et microbiologiques.

I.3. Différents types de polluants

I.3.1. Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont mêmes cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux [7].

I.3.2. Polluants inorganiques

Les éléments sous forme de trace, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou en suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ses sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De nombreuses activités industrielles telles: l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de les rejetés dans l'environnement [7].

I.3.3. Polluants microbiologiques

La pollution microbiologique résulte de la présence dans l'eau de microorganismes véhiculés par l'eau et qui sont responsables de beaucoup de maladies hydriques. L'eau peut être un milieu favorable au développement des bactéries et parasites nuisibles à la santé humaine des populations qui l'utilisent pour leurs besoins. Les bactéries pathogènes (Vibrionacea, Enterobacteriaceae, etc.) sont responsables des principales maladies hydriques telles que la typhoïde. Les parasites quant à eux sont la cause de plusieurs maladies infectieuses (hépatite, méningite, etc.)[8].

I.4. Pollution par les phénols

Fortement toxique, le Phénol est connu pour sa persistance et son aptitude à la bioaccumulation, il est très répandu dans de nombreux effluents industriels Parmi les industries polluantes on peut citer : la fabrication de matières plastiques, transformation du charbon, fabrication de résine, fibres synthétiques (textile), industrie pharmaceutique, de peinture, de pesticide, les parfums, les lubrifiants et les solvants, industries papetières de et raffinage du pétrole (la toxicité des hydrocarbures est due à leur concentration en phénols)[9], [5].

I.4.1. Origine

En peut diviser l'origine du Phénol en deux catégories soit synthétique ou naturelle

I.4.1.1. Synthétique

Le Phénol est obtenu par distillation du goudron de houille. Cependant, la méthode de synthèse qui prévaut à l'heure actuelle est la dissociation de l'hydroperoxyde de cumène, avec comme sous-produit l'acétone [10].

I.4.1.2. Naturelle

Le Phénol est principalement un produit chimique d'origine anthropique, mais qui existe à l'état naturel dans le matériel organique en décomposition et dans les déchets animaux [11]. Il est présent à l'état naturel dans le bois et les aiguilles de pin et dans l'urine des herbivores (sulfate phénolique) [10].

I.5. Le Phénol

I.5.1. Introduction et historique

En 1650 Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvre le Phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme "une huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles plus tard (1834) son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvient à isoler pour la première fois le Phénol. Mais ce n'est qu'en 1842 que la vraie composition chimique et son poids moléculaire ont été donnés par le chimiste français Auguste Laurent [5],[9]. Le Phénol à cette époque est connu sous le nom d'acide phénique ou d'hydroxybenzène[9].

I.5.2. Propriété du Phénol

Le Phénol, C_6H_5OH , pur est un solide incolore cristallisé à la température ambiante. Dans le groupe des phénols, les crésols sont la substance mère. Il est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Sa limite olfactive est égale à $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité le Phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose, puis rouge. Sa solubilité dans l'eau est limitée elle est de l'ordre de 80 g.L^{-1} à 25°C . Il est très soluble dans de nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle, il est facilement soluble dans l'éther le chloroforme, les graisses et les huiles essentielles [9].

Bien qu'il a une fonction alcool, le Phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure est celle d'un groupement hydroxyle $-OH$ lié à un atome de

carbone du cycle benzénique [6]. Sur le Tableau I.1 est enregistré quelques propriétés physico-chimiques du Phénol [12].

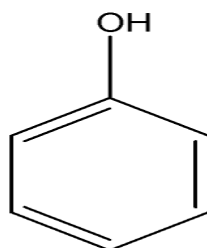


Figure I.1 : Structure chimique de la molécule du Phénol [6].

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimique du Phénol [5].

Nom UICPA	Grandeur
Masse atomique	94,11 g.mole ⁻¹
Masse volumique	1,07 g.cm ⁻³ à 20°C
Point d'ébullition	181,75°C
Tension de vapeur	2 Pa à 20°C
Température d'ignition	595°C
Solubilité dans l'eau	82 g.L ⁻¹
λ_{\max}	272 nm

I.5.3. Toxicité et écotoxicité du Phénol

Le Phénol est une substance toxique irritante et fortement corrosive. Il a une forte capacité à pénétrer dans l'organisme en traversant la peau et les muqueuses. Les systèmes cardiovasculaires et nerveux sont également des cibles. Il a été classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie III. Le Phénol est Aussi répertorié sur la liste prioritaire des substances dangereuses [9]. Plus les Phénols contiennent d'atomes de chlore ou d'azote, plus leur toxicité est forte. Ainsi, le pentachlorophénol est le plus toxique des chlorophénols, et le trinitrophénol (acide picrique) est le plus toxique des nitrophénols [13].

Les substances phénoliques exercent différents effets biologiques. Cependant on distingue diverses toxicités : Les intoxications peuvent se produire par ingestion, par inhalation ou lors de projections du produit sur de grandes surfaces de peau [10]. La gravité de l'intoxication cutanée est fonction du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration de la solution de la susceptibilité individuelle du sujet [14]. On peut diviser la toxicité sur l'homme en deux types :

I.5.3.1. Toxicité aiguë

Les signes les plus importants sont rapportés lors de l'ingestion, même accidentelle, où l'on peut noter, après une phase de latence de l'ordre de 20 à 30 minutes, des troubles digestifs liés à l'effet caustique du produit (brûlures bucco-œsophagiennes, douleurs abdominales et rétro sternale, nausées, vomissements), puis une atteinte systémique avec des troubles neuromusculaires (coma, myoclonies, convulsions), cardio-vasculaires (hypotension et bradycardie) et, dans certains cas, une méthémoglobinémie. Ultérieurement, ces cas peuvent se compliquer d'une cytolysé hépatique, d'une nécrose tubulaire rénale (par action directe ou par précipitation de myoglobine dans les tubules) et d'œdème aigu du poumon parfois retardé [10].

I.5.3.2. Toxicité chronique

Une absorption prolongée de faibles quantités de dérivés phénoliques à travers la peau ou par voie respiratoire peut provoquer, à terme, une intoxication systématique: les troubles fonctionnels consistent essentiellement en céphalées, nausées, dysphagie, hyper-salivation, diarrhée, anorexie, hypertension et tremblement. Localement des dermatoses peuvent survenir par contact répété avec des solutions de crésols faiblement concentrées (jusqu'à moins de 0,1% pour certains sujets hypersensibles). Ces lésions peuvent aboutir à de nécroses tissulaires et exceptionnellement, à des troubles de pigmentation intéressant la peau, la sclérotique, le nez, les oreilles et certains tissus fibreux [10].

I.5.4. Comportement dans l'environnement

Les Phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel, une réduction des émissions s'impose [13].

La dégradation des dérivés phénoliques dans les eaux de surface (eaux stagnantes) est de 90% en 7 jours environ, et de 1 jour environ dans le sol sous l'effet de la microflore dégradation intégrale au bout de plus de 2 jours dans les suspensions terreuses [10].

I.5.4.1. Milieu aquatique

Dans l'eau, le Phénol forme des solutions toxiques. En raison de sa solubilité dans l'eau, ce dernier est susceptible d'atteindre les sources d'eau potable en aval des rejets. Le Phénol donne un goût désagréable même à faible concentration et des odeurs dans l'eau potable. La bioaccumulation du Phénol a été étudiée. Des poissons ont été exposés dans un système continu à une concentration en Phénol de 2 mg.L⁻¹. Il est prouvé qu'il peut également causer des dommages génétiques pour les poissons. La concentration maximale en Phénol admissible dans le poisson est de 35 mg.kg⁻¹ [15].

I.5.4.2. Atmosphère

Le Phénol est classé comme un composé organique volatil (COV) qui peut potentiellement contribuer à la formation d'ozone troposphérique et du smog photochimique [15]. Les vapeurs de Phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le Phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique [13].

I.5.4.3. Sols

Comme le Phénol est soluble dans l'eau il est très mobile dans les sols. Par conséquent, le Phénol peut être lessivé facilement des sols et ainsi contamine la nappe phréatique. Le Phénol a une tendance à se biodégrader rapidement dans le sol et dans les sédiments. Les microorganismes aérobies autant qu'anaérobies peuvent utiliser le Phénol comme substrat de croissance, bien que la décomposition dans les conditions aérobies soit plus rapide [15].

I.5.5. La concentration limite du phénol dans l'environnement

En Algérie, la valeur limite du Phénol dans les rejets industriels a été définie par le Décret exécutif N°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006. Ce dernier définit la valeur limite du Phénol selon le type de l'industrie, à titre d'exemple la concentration limite du Phénol dans les rejets de l'industrie de raffinage de pétrole est de 0.25 g.t^{-1} alors que pour l'industrie mécanique elle est égale à 0.5 g.t^{-1} (Annexe I) [16].

La norme de la limite de rejet des effluents du Phénol est de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, avant d'être déversée dans les cours d'eau pour la France. L'Organisation mondiale de la Santé a limité la concentration du Phénol dans l'eau potable à $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ [9].

I.5.6. Différentes techniques de traitement des eaux polluées par le phénol

Dans les eaux résiduaires ce sont les Phénols qui se manifestent de manière la plus désagréable et la plus gênante [4].

I.5.6.1. Les techniques destructives

a. Les réactions d'oxydation

La réaction de Fenton a pour avantage d'utiliser un oxydant non toxique comme le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , qui est sous forme liquide et bon marché. La réaction a lieu en milieu homogène en présence d'un catalyseur dans le but d'améliorer le processus d'oxydation [9].

b. Les réactions photocatalytiques

La photocatalyse est une opération destructive du traitement de l'eau, elle est utilisée pour éliminer les matières flottables, de traiter les espèces organiques biodégradables et de détruire tous organismes pathogènes. La photo-dégradation est considérée comme la réduction de l'oxygène par les électrons piégés sur la surface de semi-conducteurs pour produire des espèces réduites en oxygène telles que les ions superoxydes O_2^- qui sont de puissants oxydants. Ces radicaux hautement réactifs et libres oxydent les composés organiques comme le phénol et ses dérivés [9].

c. Traitements biologiques

Le traitement biologique des eaux usées utilise de la matière vivante telle que des micro-organismes qui existent naturellement dans le milieu, des cellules animales et végétales. Il existe deux types de traitement. Le premier consiste à dégrader les résidus organiques en milieu aérobie, en libérant du gaz carbonique. Le deuxième, en milieu anaérobie conduit à une fermentation, libérant ainsi du gaz carbonique et du méthane.

Lors de la dégradation aérobie du Phénol, l'oxygène moléculaire hautement réactif est utilisé pour l'attaque initiale du noyau aromatique. Plusieurs espèces de bactéries sont connues pour dégrader le Phénol. Ce sont *Alcaligenessp* et *Acromobactersp*, *Rhodococcus*, *erythropolis Rhodococcus*, *Acinetobactersp*, *Candida tropicalis* et *Candida maltosa*, *Pseudomonas putida*, *thermoleovorans Bacillus*, et des champignons tels que *Fusariumsp*, *Aspergiliussp*, *Penicillium sp* et *Graphiumsp* [9].

I.5.6.2. Les techniques non destructives

Les techniques non destructives utilisent un moyen d'extraction basé sur les propriétés chimiques ou physiques et permettent ainsi de séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange [9].

a. L'adsorption

L'adsorption est un moyen efficace pour traiter des eaux usées contenant de faibles quantités de Phénol, cette technique est fiable et facile de conception. A la fin de ce chapitre une synthèse de quelques travaux ultérieurs de traitement des eaux polluées par le Phénol a été reportée [9].

b. L'extraction liquide-liquide

Elle joue un rôle important dans des secteurs industriels pour la récupération du Phénol. Elle permet de traiter des eaux usées ayant une concentration en Phénol supérieure à 3.1 mg.L⁻¹ [9].

I.6. Généralités sur l'adsorption

I.6.1. Définition

L'adsorption à l'interface soluté/solide est le phénomène par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe, adsorbat [17].

Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [18].

I.6.2. Types d'adsorption

I.6.2.1. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique appelée également physisorption résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux molécules. Elle met en jeu des interactions faibles, telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces d'interaction électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules d'adsorbat. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et la surface adsorbant peut être recouverte d'une ou de plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé. Ce type d'adsorption met en jeu une quantité de chaleur d'adsorption inférieure à 50 kJ.mole⁻¹ [19].

I.6.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée, les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mole⁻¹ [20].

I.6.3. Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption

Les facteurs principaux qui influencent sur l'adsorption dans les solutions aqueuses peuvent être présentés comme suit :

- Le type de composé à adsorber : les composés qui ont un poids moléculaire élevé et une faible solubilité sont mieux adsorbés.
- Le pH de la solution est une variable importante [21].
- La polarité : les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires [22].
- La surface spécifique : est une mesure essentielle de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [22].
- La température : La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique [22].

I.6.4. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [18]. Ce processus se déroule en trois étapes [23]:

1- Diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté au sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide [23].

2- Diffusion interne: les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté, cette étape est lente [23].

3- Réaction d'adsorption: elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles, cette étape est très rapide [23].

I.7. Les adsorbants

Les principaux adsorbants industriels sont :

- Les argiles et terre décolorantes.
- Les gels de silice.

- L'alumine et bauxite activées.
- Les tamis moléculaires.
- Les charbons actifs [13].

Tableau I.2: Principales caractéristiques des adsorbants [24].

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonées	300 à 600	0.3 à 0.8	0.35 à 0.5	500 à 700
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6	800 à 950
Adsorbant à base de polymère	100 à 700	4.0 à 20	0.4 à 0.6	400 à 700

I.7.1. Critères de choix d'adsorbants

Les adsorbants doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont [13]:

- Haute capacité d'adsorption.
- Sélectivité élevée.
- Résistance physique.
- Inertie chimique.
- Aptitude à être régénéré facilement.
- Prix peu élevé.

I.7.2. Le charbon actif

Le charbon actif (CA) également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse [25]. Le charbon actif est fabriqué en deux étapes : la carbonisation puis l'activation.

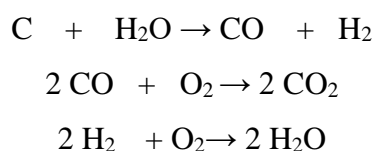
I.7.2.1. La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur [17]. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surfaces spécifique d'environ 10 m².g⁻¹). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation [20].

I.7.2.2. Activation

a. L'activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (800 à 1000°C) à l'aide d'un agent oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en mélange. Dans ce processus, les matières désorganisées carbonées obstruant les pores sont éliminées par l'une des réactions suivantes [25]:



b. L'activation chimique

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est classiquement réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, des sels de cuivre ou la potasse. Le matériau brut est imprégné dans l'un de ces agents chimiques puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores [25].

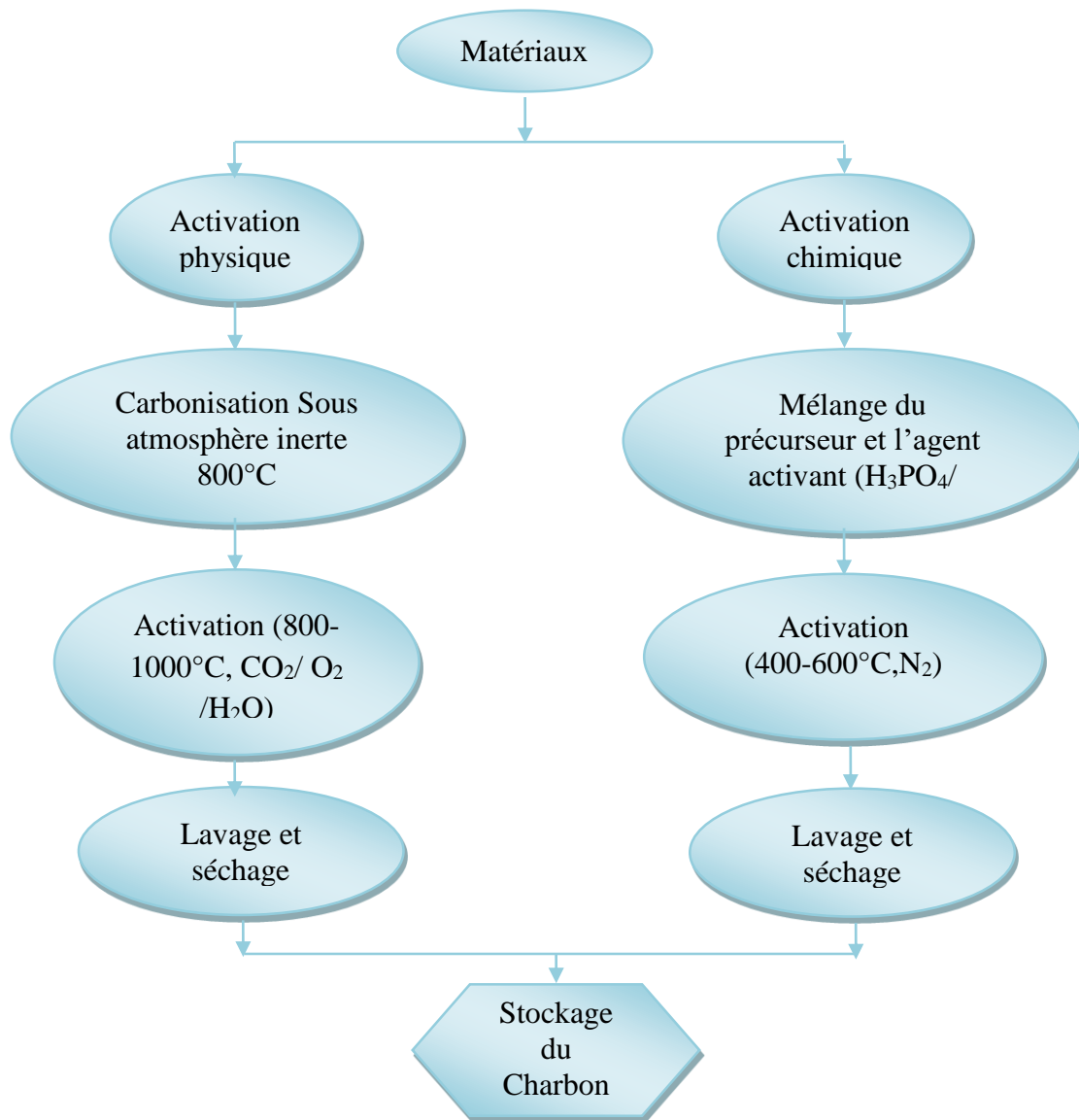


Figure I.2 : Diagramme schématisé de processus de la production du charbon [17].

I.7.3. Type de charbon actif

I.7.3.1. Charbon en poudre

Le charbon en poudre se présente sous forme de grains de dimensions comprises entre 10 et 50 μm et est utilisé généralement en combinaison avec les traitements de clarification [24].

I.7.3.2. Charbon en grain

Ce dernier est de granulométrie comprise entre 0,45 à 2,2 mm. Il est souvent utilisé sous forme de lit traversé par l'eau à traiter [24].

I.8. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [26].

I.8.1. Types d'isotherme

- **Type S**

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire [22].

- **Type L**

Adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles [22].

- **Type H**

Commence d'une valeur positive mais pas de zéro, indique une haute affinité, c'est à dire que l'adsorption est totale aux faibles concentrations [22].

- **Type C**

La ligne droite signifie qu'il y a compétition entre le soluté et le solvant pour occuper les sites d'adsorption, avec toujours le même partage, concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [22].

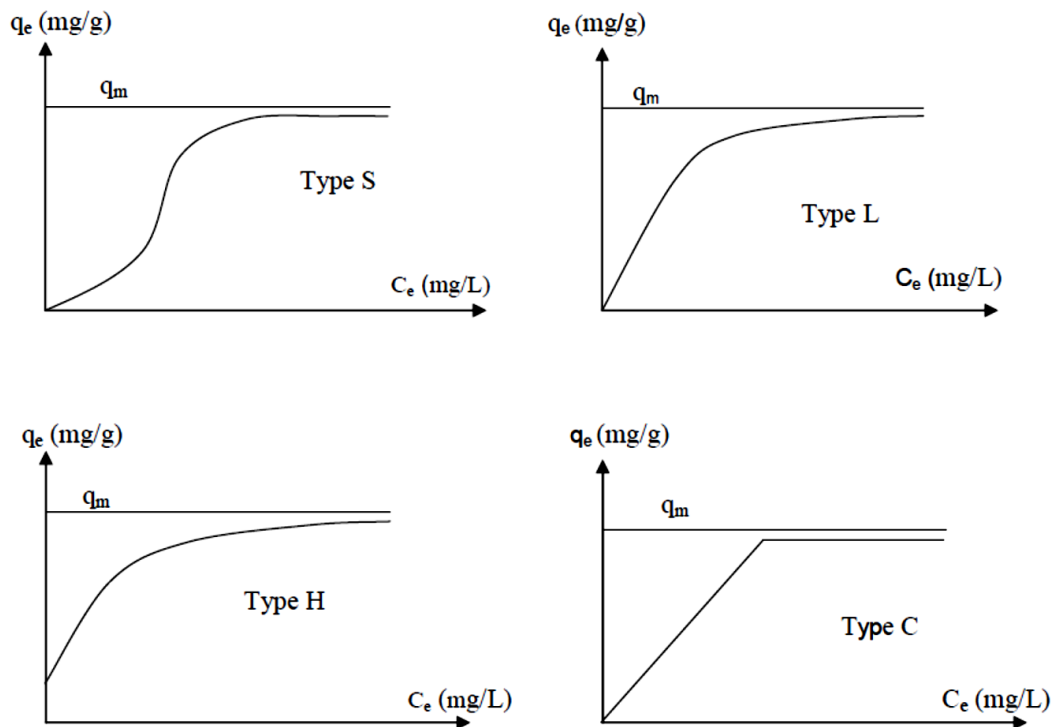


Figure I.3 : Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure [27].

I.8.2. Les modèles d'isothermes

I.8.2.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, a été proposée en 1918. Ce modèle est valable moyennant les Hypothèses suivantes [28] :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites sont identiques.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire.

Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption.

L'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante:

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

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

K_L : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (I.2)$$

On obtient une droite d'une pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m \cdot K_L$.

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé R_L , calculé par l'équation suivante [28]:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L \cdot C_0} \quad (I.3)$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat.

Tel que si :

- ✓ $R_L = 0 \rightarrow$ L'adsorption est irréversible.
- ✓ $0 < R_L < 1 \rightarrow$ L'adsorption est favorable.
- ✓ $R_L = 1 \rightarrow$ L'adsorption est linéaire.
- ✓ $R_L > 1 \rightarrow$ L'adsorption est défavorable.

Les formes linéaires de l'équation de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de Stumm et Morgan [24] comme résumé dans le Tableau I.3 :

Tableau I.3 : Les cinq formes linéaires de Langmuir.

Type	Equation	Plot	Constantes
I	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$	on obtient une droite de pente $1/Kq_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$.
II	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot K}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$	on obtient une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Kq_m$.
III	$q_e = -\frac{1}{K} \cdot \frac{q_e}{C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$	on obtient une droite de pente $(-1/K)$ et d'ordonnée à l'origine q_m .
IV	$\frac{q_e}{C_e} = -K \cdot q_e + K \cdot q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$	on obtient une droite de pente $(-K)$ et d'ordonnée à l'origine Kq_m .
V	$\frac{1}{C_e} = K \cdot q_m \cdot \frac{1}{q_e} - K$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$	on obtient une droite de pente Kq_m et d'ordonnée à l'origine $(-K)$.

I.8.2.2. Modèle de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Il peut être décrit par l'équation suivante [26] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (I.4)$$

Avec K_F et n sont des constantes de l'isotherme de Freundlich. La forme linéaire de cette équation est la suivante [29] :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (I.5)$$

I.8.2.3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [30] :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \cdot \ln(A_T \cdot C_e) \quad (I.6)$$

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est la suivante [31]:

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (I.7)$$

Où :

$$B = RT/b_T$$

R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

A : constante de l'isotherme de Temkin (L.mg^{-1}).

B : constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J.mole^{-1}).

I.8.2.4. Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est liée au degré de remplissage des pores. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation [32] :

$$\ln Q = \ln Q_m - k * \varepsilon^2 \quad (I.8)$$

Où ε (potentiel Polanyi) peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \left(\frac{1}{C_e}\right) \right] \quad (I.9)$$

Avec

Q: la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Q_{mDR} : la capacité d'adsorption maximale ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

K_{DR} : la constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2\cdot\text{KJ}^{-2}$).

L'énergie moyenne d'adsorption E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) peut être obtenue à partir de la valeur de K_{DR} en appliquant la relation.

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2K_{\text{DR}}}} \right] \quad (\text{I.10})$$

La valeur absolue de E permet de nous renseigner sur le mécanisme d'adsorption en distinguant deux cas [33]:

- Si $|E| < 8 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: l'adsorption est de nature physique (physisorption).
- Si $8 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1} < |E| < 16 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: l'adsorption est de nature chimique (chimisorption).

I.8.2.5. Isotherme de Fowler-Guggenheim

L'isotherme de Fowler-Guggenheim est une équation basée sur la thermodynamique statistique. Elle prend en compte les interactions latérales des molécules adsorbées. Elle a la forme explicite suivante [34]:

$$K_{\text{FG}} \cdot C_e = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right) \quad (\text{I.11})$$

Où :

θ : le taux de recouvrement de la surface ($\theta = q_e/q_m$).

W : énergie d'interaction entre les molécules adsorbées ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

K_{FG} : constante d'équilibre de l'isotherme de Fowler-Guggenheim ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

La forme linéaire de l'isotherme de Fowler-Guggenheim est donnée par :

$$\ln \frac{C_e(1-\theta)}{\theta} = -\ln K_{\text{FG}} + \frac{2W\theta}{RT} \quad (\text{I.12})$$

L'équation de Fowler-Guggenheim est l'une des plus simples équations admettant l'interaction latérale. Si :

- L'interaction entre les molécules adsorbées est attractive ($W < 0$), la chaleur d'adsorption augmente avec le taux et cela est dû à l'augmentation des interactions entre les molécules adsorbées.
- L'interaction entre les molécules adsorbées est répulsive ($W > 0$), la chaleur d'adsorption diminue avec le taux.

- Quand il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ($W = 0$), l'équation de Fowler-Guggenheim se réduit à l'équation de Langmuir.

I.8.2.6. Isotherme de Kiselev

L'équation de Kiselev connue sous le nom de l'isotherme d'adsorption dans la couche monomoléculaire localisée est exprimée par [34] :

$$k_1 C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+k_n\theta)} \quad (\text{I.13})$$

La forme linéaire de l'isotherme de Kiselev est donnée par [35]:

$$\frac{1}{C_e(1-\theta)} = \frac{k_1}{\theta} + k_1 k_n \quad (\text{I.14})$$

Avec :

θ : taux de recouvrement de la surface ($\theta = q_e/q_m$).

K_n : constante de formation de complexe entre les molécules adsorbées,

K_1 : constante d'équilibre de l'isotherme de Kiselev ($L \cdot mg^{-1}$).

En portant $1/C_e(1-\theta)$ en fonction de $1/\theta$ on obtient une droite de pente K_1 et d'ordonnée à l'origine égale à $K_1 K_n$.

I.9. Les modèles cinétiques

I.9.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Lagergren (1898) a présenté une équation du taux du premier ordre décrivant le processus cinétique d'adsorption en phase liquide-solide de l'acide oxalique et de l'acide malonique sur du charbon, considéré comme étant le plus ancien modèle relatif à l'adsorption. Taux basé sur la capacité d'adsorption, peut être présenté comme suit [36]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.15})$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient [37] :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{I.16})$$

Avec

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

t : Temps de contact (min).

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $K_1/2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log(q_e)$.

I.9.2. Modèle cinétique du second ordre

Le modèle pseudo deuxième ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Le modèle est exprimé par [38]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.17})$$

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbat-adsorbant et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à [39]:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (\text{I.18})$$

L'équation (I.18) peut être réarrangée pour donner la forme linéaire suivante :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.19})$$

Avec :

K_2 : Constante de vitesse du second ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de t/q_e en fonction de t conduit à une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_2 \cdot q_e^2$, permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 [39].

I.9.4. Modèle de diffusion interne ou intraparticulaire (Weber et Morris)

La diffusion intraparticulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intraparticulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [40] :

$$q_t = K_D \sqrt{t} + c_d \quad (\text{I.20})$$

K_D : Coefficient de diffusion interne ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

La représentation de q_t en fonction de \sqrt{t} permet de calculer la constante de vitesse K_D et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I.9.5. Modèle de Boyd

Pour déterminer l'étape limitante de la cinétique d'adsorption, Boyd a proposé un modèle basé sur la supposition que la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitante contrôlant le processus [41].

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (\text{I.21})$$

Où :

$$F = q/q_e \quad (\text{I.22})$$

Avec :

F : fraction adsorbée du soluté aux différents temps

B : fonction mathématique de F.

Si l'évolution de B_t en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine alors l'hypothèse est vérifiée et la diffusion dans les pores est l'étape limitante, sinon c'est la diffusion externe qui tient le contrôle [41].

I.9.6. Les Paramètre thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par la relation suivante [40]:

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

q_e : Quantité adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg.g^{-1}). Elle est donnée par la relation suivante [40] :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (\text{I.24})$$

Donc :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{I.25})$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est donnée par l'équation [40] :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (\text{I.26})$$

Avec :

ΔH^0 : Variation de l'enthalpie libre.

ΔS^0 : Variation de l'entropie libre.

La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d [40]:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (\text{I.27})$$

Alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.28})$$

Qui n'est autre que la loi de Van'tHoff.

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de déterminer la valeur de ΔS° qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté-groupements de surface du solide et d'autre part, le signe de ΔH° du processus nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption. Tandis que la valeur de ΔG° nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption [40].

I.10. Synthèse de quelques travaux sur l'adsorption du phénol

V. Fierro et al [42], ont étudié l'adsorption du Phénol sur charbon actif (CA), de différentes propriétés texturales et de surface ont été envisagées. Six types de CA ont été utilisés: trois étaient commerciaux et trois ont été obtenus à partir de lignine Kraft activée chimiquement avec de l'hydroxyde de sodium, de l'hydroxyde de potassium ou de l'acide orthophosphorique. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption maximale a été atteinte en 2 heures environ pour tous les CA testés, les valeurs de Q varient entre 74 et 238 mg.g^{-1} , le meilleur CA est celui obtenue par traitement de la lignine de kraft avec NaOH, ce dernier donne la plus grande capacité d'adsorption 238 mg.g^{-1} . L'application des modèles cinétiques Lagregren, Blanchard et d'Elovich ont montrés que l'adsorption est de pseudo-second ordre. Toutes les isothermes d'adsorption pourraient être très bien ajustées par l'équation de Langmuir.

L'objectif de la recherche menée par Ali Tor et al [43], été d'étudier l'élimination du Phénol d'une solution aqueuse en utilisant de la boue rouge activée par HCl dans des expériences d'adsorption par lots. Enfin, le résidu a été séché à 40°C et utilisé pour les expériences sans autre traitement. L'étude d'effet des paramètres opératoires a montré que l'élimination maximale du colorant était obtenue à un pH inférieur à 8 et que le temps d'équilibre d'adsorption était de 10 h. L'adsorption suivie le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Selon le coefficient de détermination et l'analyse de régression non linéaire effectués par le test du chi carré, l'isotherme de Langmuir représentait le mieux les données d'équilibre d'adsorption par rapport à l'isotherme de Freundlich. La capacité d'adsorption du Phénol de la boue rouge activée (8,156 mg.g^{-1}) s'est avérée supérieure à celle de la boue rouge sans traitement (4,127 mg.g^{-1}).

El Gaidoumi et al [44], ont étudié l'application d'une pyrophyllite marocaine sur l'adsorption du Phénol en milieu aqueux. Toutes les expériences d'adsorption ont été effectuées en system batch pour un volume de 250 mL de la solution phénolique. Les résultats expérimentaux montrent que la capacité d'adsorption de la pyrophyllite brute atteint 11,22 mg.g⁻¹ pour une dose optimale de 2 g.L⁻¹ à une concentration initiale de 40 mg.L⁻¹ du Phénol et 13,42 mg.g⁻¹ pour la même dose de la pyrophyllite traitée par l'acide chlorhydrique 0,5 M à froid pour 25 minutes de contact. La description des résultats d'adsorption a été évaluée par une étude cinétique et thermodynamique, ainsi par une modélisation par l'isotherme de Langmuir et de Freundlich. Il a été trouvé que la cinétique d'adsorption est de pseudo deuxième ordre, l'étude thermodynamique révèle que le processus d'adsorption est endothermique, la modélisation a montré que le modèle de Langmuir est le plus descriptif de l'adsorption étudiée.

Dans l'étude de Rund A. Abu-Zurayka et al [45], des bio-charbons actifs ont été préparés à partir de biomasse de coquilles de fruits de pin (PFS) en utilisant une pyrolyse lente pendant 1 heure à trois températures différentes (350, 450 et 550°C). Des expériences par lots ont été effectuées pour la biosorption du Phénol sur ces bio-charbons en system batch avec les conditions suivantes : 0,5 g de bio-charbon sous agitation 250 tr.min⁻¹ à différentes températures (25, 35 et 45°C) pendant 24 h pour une concentration initiale du Phénol de 50 mg.L⁻¹, pH 6,5). Il a été trouvé que le pourcentage d'élimination du Phénol augmentait avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, La capacité maximale de biosorption de 26,738 mg.g⁻¹ a été trouvée à une température ambiante de 25°C et à un pH de 6,5. Les données d'équilibre expérimental ont été ajustées par les isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich (D-R) par une méthode de régression non linéaire. Les résultats des isothermes de biosorption ont suggéré que les modèles de Langmuir et D-R étaient préférables pour modéliser la biosorption du Phénol sur des bio-charbons. Les données cinétiques expérimentales ont également été ajustées par les modèles d'Elovich, de diffusion intraparticulaire, de Lagergren, de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre, par la méthode de régression non linéaire, les résultats obtenus révèlent que le meilleur ajustement a été obtenu par le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

V. Srihari et al [46], ont étudié la cinétique d'adsorption du Phénol à partir de milieu aqueux sur trois adsorbants à base agricole, à savoir noir Gram Husk (BGH), Vert Gram Husk (GGH) et Rice Husk (RH) en mode batch pour des conditions de 0,25 g d'adsorbant/100 mL de Phénol à 100 mg.L⁻¹. Les résultats d'adsorption ont montré que l'augmentation de la température s'accompagne d'une amélioration de l'adsorption. L'étude thermodynamique révèle que le processus d'adsorption est spontané, les valeurs négatives de ΔH° indiquent que

le processus de sorption est exothermique et le processus global de sorption est contrôlé par la diffusion intra-particulaire.

I.11. Conclusion

Ce chapitre présente, un aperçu sur les sources de pollution de l'eau et spécialement celles causées par le Phénol, ainsi que les divers techniques et procédés de dépollution. Parmi les procédés de traitements utilisés, nous avons cité l'adsorption comme étant une méthode de dépollution fiable, simple et moins coûteuse. Le charbon actif choisi comme adsorbant dans ce travail a été aussi défini et présenté. Nous avons présenté également les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles cinétiques les plus utilisés.

Chapitre II
Procédures
Expérimentales

Chapitre II : Procédures Expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux employés pour la réalisation de la technique d'adsorption ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. Dans un premier temps, nous présentons les produits chimiques et matériels utilisés pour la réalisation de l'ensemble des expériences menées dans ce travail, ainsi que les protocoles expérimentaux suivis. Dans un deuxième lieu, seront exposées, les méthodes d'analyses utilisées pour le dosage du Phénol et les techniques de caractérisation de l'adsorbant.

II.2. Procédure d'adsorption

II.2.1. Réactifs et matériels utilisés

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont de qualité analytique, ces derniers sont résumés dans le Tableau suivant:

Tableau II.1: Caractéristiques des réactifs chimiques utilisés

Produit	Marque	Pureté
Phénol	SIGMA-ALDRICH	99.5-100.5%
Charbon actif	Biochem Chemopharma	/
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Labosi	98%
Acide chlorhydrique (HCl)	Panreac	37%
Iode (I ₂)	CARLO ERBA	99%
Thiosulfate de sodium (Na ₂ S ₂ O ₃)	Panreac	/
Bicarbonate de sodium (NaHCO ₃)	Biochem Chemopharma	99.5%
Carbonate de sodium (Na ₂ CO ₃)	Aanalar Normapur	99.9%
Bleu de méthylène	Biochem Chemopharma	99%

Le matériel et verrerie utilisé dans ce travail est composé de:

- Verrerie courante du laboratoire: Fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, éprouvettes, micropipette à volume fixe (100 µL), Thermomètre, pissettes, verre de montre.
- Les filtres millipores (0.45µm).
- pH mètre (HANNA instruments).
- Balance (OHAUS).
- Plaque chauffante et d'agitation menue d'un thermocouple (IKAMAG, Snijders).

- Etuve (Memmert).
- Spectrophotomètre UV-Visibles (Shimadzu mini 1601).
- Bain marie (KOTTERMANN LABORTECHNIK).

II.2.2. Préparation des solutions

La solution mère est préparée par dissolution de 1g du Phénol dans un litre d'eau distillée. La solution est agitée pendant quelques heures jusqu'à la dissolution complète du Phénol. Les solutions étudiées sont synthétisées par dilutions successives de la solution mère jusqu'à obtenir les concentrations désirées.

II.2.3. Essai d'adsorption en réacteur batch

Les essais d'adsorption du Phénol par le charbon actif sont réalisés en mode batch, à la température $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, dans un bécher de 600 mL. Ainsi, une masse de 0.15 g de charbon actif est mise en contact avec 250 mL d'une solution aqueuse du Phénol à la concentration de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La température de l'adsorption est maintenue constante à l'aide d'un bain marie (Kottermann Labortechnik) et l'agitation est assurée à l'aide d'une plaque chauffante et d'agitation (IKAMAG, Snijders) à $300 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pour la réalisation des essais d'adsorption et d'analyse du Phénol, des prélèvements ont été effectués au fil du temps à des intervalles espacés [0,5,10,20,30,40,50,60] min. Pour cela, un volume de 4 mL a été prélevé à l'aide d'une seringue jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Ensuite la séparation de la phase liquide du solide adsorbant est réalisée par filtre millipore ($0.45 \mu\text{m}$). Le filtrat récupéré est analysé immédiatement par spectrophotomètre (Shimadzu mini 1601).

II.2.4. Calcul de la quantité adsorbée

La valeur de q_t en ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) à l'instant t est obtenue par la relation suivante [40]:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (\text{II.1})$$

Où :

q_t : Quantité adsorbée au temps t .

V : Volume de la solution en L.

m : Masse de l'adsorbant en g.

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

C_t : Concentration résiduelle à l'instant t de l'adsorbat en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

II.2.5. Calcul de pourcentage d'élimination

Le pourcentage d'élimination du Phénol a été estimé à l'aide de l'équation suivante [47] :

$$\% \text{Élimination du Phénol} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{II.2})$$

II.4. Méthode d'analyse

II.4.1. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

Cette technique d'analyse est basée sur l'absorption des radiations lumineuses par l'échantillon à analyser dans le domaine de longueurs d'onde [200-800] nm. C'est une technique utilisée notamment pour l'analyse quantitative puisqu'elle n'apporte pas d'information sur la structure du composé ou des composés analysés. Ces résultats sont exploitables dans l'analyse quantitative grâce à la loi de Beer-Lambert qui permet la détermination de la concentration du composé et ce par mesure de son absorbance à sa longueur d'onde caractéristique [48].



Figure II.1: L'appareil de spectrophotomètre UV-Visible.

Le spectre d'absorption du Phénol, est caractérisé par une bande d'absorption maximale dans le domaine d'ultraviolet qui est égale à 272 nm.

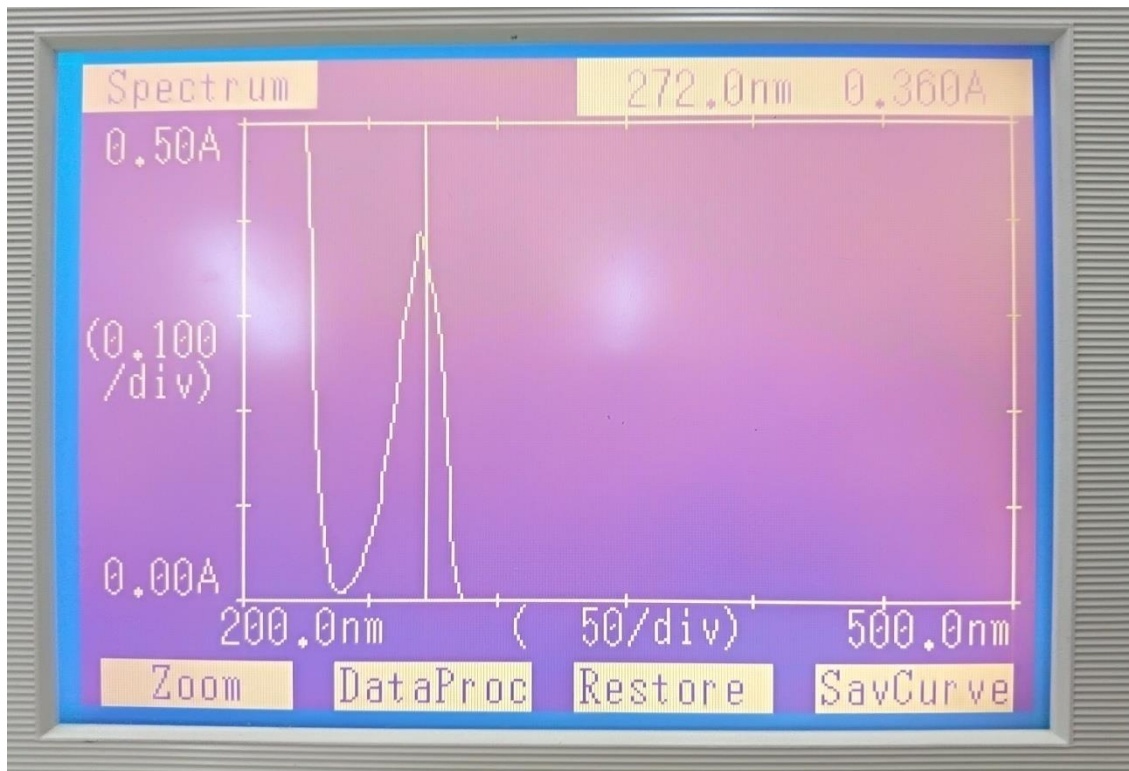


Figure II.2: Spectre d'absorption du Phénol.

II.4.2. Loi Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, on observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme [22]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot l \quad (\text{II.3})$$

A : Absorbance.

I : Intensité du faisceau émergent.

I_0 : Intensité du faisceau incident.

k: Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).

C : Concentration massique du composé dosé en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

l: Epaisseur de la cuve en cm.

On peut écrire :

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{II.4})$$

Avec:

C = c/M : Concentration en quantité de matière en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

M : Masse molaire en g.mol^{-1} .

$E = M \cdot k$: Coefficient spécifique d'absorbance molaire en $\text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

II.4.3. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage donnant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration du Phénol a été établie pour des concentrations du Phénol allant de 0.5 mg.L^{-1} à 10 mg.L^{-1} . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.3.

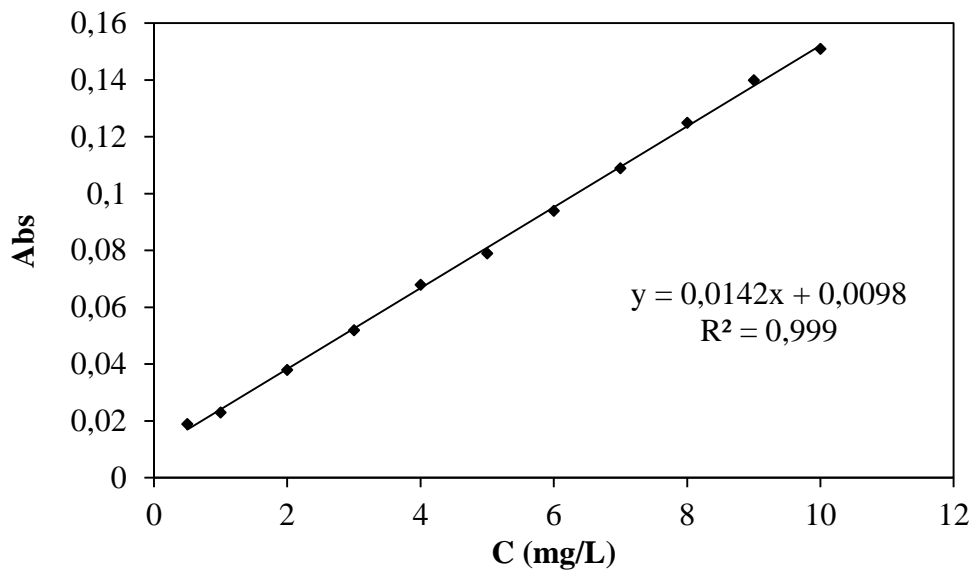


Figure II.3: Courbe d'étalonnage du Phénol à $\lambda = 272 \text{ nm}$.

II.3. Adsorbant et test préliminaire

Dans ce travail nous avons utilisé le charbon actif commercial en poudre (CAP) comme adsorbant. Ce dernier a été choisi après une série de test d'adsorbant naturel à savoir la boue issue de traitement de la station d'épuration à l'état poudre, la coquille de noix en poudre et le gel de silice commercial. Pour les deux premiers adsorbants, la boue et les coquilles de noix, la quantité adsorbée obtenue a été négative, ce qui signifie que la concentration résiduelle mesurée au temps t est plus élevée que la concentration initiale du Phénol introduite au départ. L'augmentation de la concentration du Phénol au fil du temps d'adsorption a été soupçonnée par le relargage du Phénol dans la solution par ces deux adsorbants. Un test de confirmation de relargage du Phénol a été approuvé par contact de chacun de ces deux adsorbants avec de l'eau distillée exempt du Phénol, l'analyse de cette eau par spectrophotomètre indique qu'elle contient du Phénol. Lors l'utilisation du gel de silice le maximum de pourcentage d'élimination a été trop faible il ne dépasse pas les 10%. Les résultats d'essais préliminaires par ces différents adsorbants sont reportés en Annexe II.

Ainsi, nous avons choisi le charbon actif comme adsorbant du Phénol du fait de son efficacité reconnue à adsorber différents polluants. Le charbon actif a été séché avant son utilisation à une température de 105°C.

II.3.1. Caractérisations d charbon actif

II.3.1.1. pH de point de charge nulle pH_{PZC}

Le pH_{PZC} ou pH du point de charge zéro correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes d'adsorption [49]. Le protocole expérimental suivi pour mesurer le point isoélectrique est celui décrit par Nandi et al [50]:

- Préparation des solutions de NaCl à 0.01 M et à différents pH initiaux allant de 2 à 12, le pH a été ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.1 M.
- Mise en contact des masses de CAP (0.1 g) avec 50 mL des solutions précédentes sous agitation pendant 48 h, à température ambiante, et le pH final est alors déterminé [50].

Le pH_{PZC} est déterminé par la valeur pour laquelle le pH_{final} est égal au $pH_{initial}$. (Le pH_{PZC} est le point où la courbe $pH_{initial} = pH_{final}$ intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$). Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure II.4.

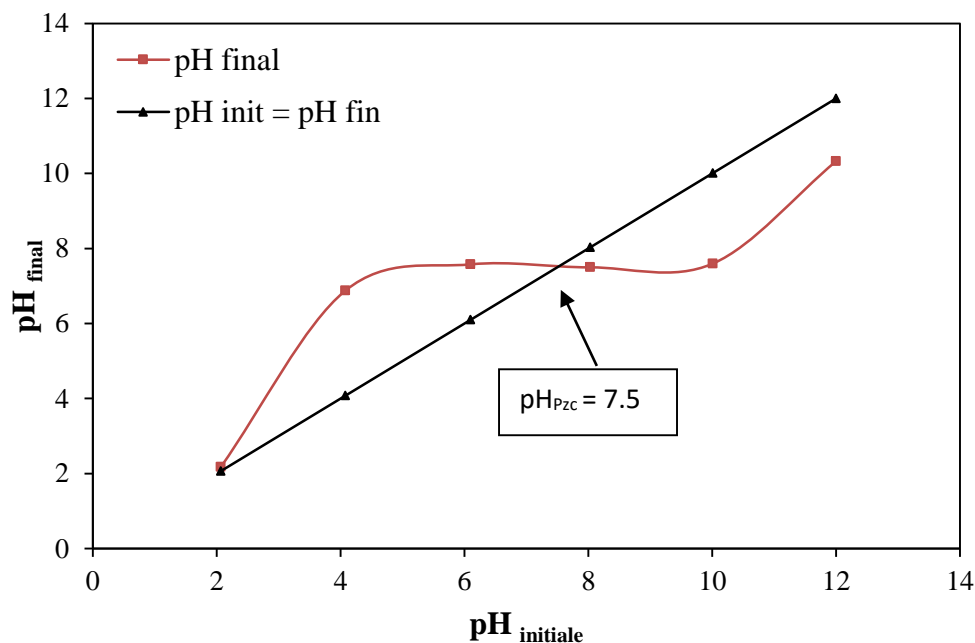


Figure II.4: Représentation graphique du point de charge zéro pH_{PZC}

D'après la Figure, la valeur de pH_{PZC} est celle pour laquelle le pH_{final} est égal au $pH_{initial}$ (l'intersection des deux courbes ($pH_{final} = pH_{initial}$)). Selon la Figure II.4, la valeur de pH_{PZC} du CAP est égale à 7,5.

II.3.1.2. Fonctions de surface (Méthode de Boehm)

Le titrage de Boehm quantifie les groupes de surface acides basiques et oxygénés sur la surface d'adsorbant [51]. La méthode de Boehm, qui est une méthode quantitative, est la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface. Elle consiste à doser les groupes de fonctions oxygénées acides et basiques de surface. Ces groupements fonctionnels désignent d'une part les fonctions acides, telles les fonctions carboxyliques, lactones, hydroxyles et carbonyles, dont le dosage est réalisé à l'aide des bases de force différente, et d'autre part les fonctions basiques, déterminées au moyen de l'acide chlorhydrique [7].

La méthode de dosage des fonctions de surface est celle donnée par Boehm (1966) [51]. Pour ce faire, environ 0,15 g de CAP ont été mélangé dans un ballon de polyéthylène fermé avec 50 mL d'une solution aqueuse à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de l'un des réactifs suivants: NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 et ou HCl. Les mélanges sont agités pendant 72 h à vitesse constante égale à 150 tr.min^{-1} et à température ambiante. Ensuite, les suspensions sont filtrées à l'aide des filtres à membrane de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre (Durapore-Millipore). Pour déterminer la teneur en groupes oxygénés, des titrages en retour du filtrat (10 mL) sont réalisés avec du HCl à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de bleu de bromothymol. Les teneurs en groupes basiques sont également déterminées par titrage en retour du filtrat avec NaOH ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de la phénolphtaléine [51].

La valeur des fonctions de surface est donnée en milliéquivalent par gramme par la formule suivante :

$$n_{eqR} = N_i V_i - N_F V_F \quad (\text{II.5})$$

n_{eqR} : nombre d'équivalent gramme ayant réagi.

$N_i V_i$: nombre d'équivalent gramme avant la réaction.

$N_F V_F$: nombre d'équivalent gramme après la réaction.

En effet, le NaHCO_3 neutralise seulement les fonctions carboxyliques, le Na_2CO_3 neutralise les fonctions carboxyliques et les fonctions lactones et le NaOH dose les fonctions carboxyliques, lactones et Phénols. Pour ce qui est des fonctions basiques, dans leurs globalités elles sont neutralisées par la solution d'acide chlorhydrique.

Les résultats du titrage des fonctions de surface de charbon actif sont regroupés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2: Concentration des fonctions de surface selon la méthode de Boehm.

Concentration en fonction de surface	meq.g ⁻¹
Acide carboxylique fort (G I)	0,026
Lactone et acide carboxylique faible (G II)	0
Hydroxyle et phénol (G III)	0.725
Fonctions de surface acides	0.751
Fonctions de surface basiques	0

Les résultats obtenus montrent que les groupements fonctionnels présents à la surface du charbon actif sont constitués uniquement de groupements acides pour un total de 0,751 meq.g⁻¹, tandis que les groupements fonctionnels basiques sont nuls. Parmi les groupements acides calculés nous constatons que les groupements hydroxyle et phénol sont prédominants suivis par les groupements d'acide carboxylique fort, alors que les Lactones et les acides carboxyliques faibles sont nuls.

II.3.1.3. Caractérisation par mesure d'indice d'iode et bleu de méthylène

a. Indice D'iode

L'indice d'iode (en mg.g⁻¹) est la quantité en milligramme d'iode adsorbée par gramme de CAP dans une solution d'iode dont la normalité est de 0,02 N. Il évalue la capacité d'adsorption des molécules de taille microporeuse (inférieure ou égale à celle de la molécule d'iode) par le charbon actif [52].

La technique est réalisée en mettons en contact 0,2 g du CAP préalablement séché à 105°C pendant 24 h avec 60 mL d'une solution d'iode à 0,02 N. Le mélange est agité dans un bécher de 100 mL pendant 4 à 5 minutes puis filtré. Ensuite, on procède au dosage de 10 mL du filtrat par une solution de thiosulfate de sodium à 0,01 N en présence d'amidon comme indicateur coloré. La fin du titrage (l'équivalence) est indiquée par la décoloration de la solution, on note le volume de la solution de thiosulfate versé (V_{thio}). L'indice d'iode de charbon actif est calculé moyennant l'équation suivante [52]:

$$Q_{I_2} = \frac{\left(C_0 - \frac{C_{thio} \cdot V_{thio}}{2V_{I_2}} \right) \cdot M_{I_2} \cdot V_{ads}}{m_{CAP}} \quad (II.6)$$

Q_{I_2} : Capacité d'adsorption d'I₂ ou indice d'I₂ en mg.g⁻¹

C_0 : Concentration initiale de la solution d'I₂ en mol.L⁻¹.

C_{thio} : Concentration de la solution de thiosulfate en mol.L⁻¹.

V_{thio} : Volume de thiosulfate à l'équivalence en mL.

V_{I_2} : Volume d'iode dosé en mL.

M_{I_2} : Masse molaire de l' I_2 en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

V_{ads} : Volume d'adsorption en mL.

m_{CAP} : Masse de CAP utilisée en g.

En prenant : $C_0 = 0.02\text{N}$, $C_{\text{thio}} = 0.01\text{N}$, $V_{\text{thio}} = 0.5\text{mL}$, $M_{\text{I}_2} = 254\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $V_{\text{I}_2} = 10\text{ mL}$, $m_{\text{CAP}} = 0.2\text{g}$ et $V_{\text{ads}} = 60\text{ mL}$:

$$Q_{\text{I}_2} = \frac{\left(0.02/2 - \frac{0.01/2 \cdot 0.5}{2 \cdot 10}\right) * 254 * 60}{0.2}$$

$$Q_{\text{I}_2} = 752.475 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$$

b. Indice de Bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (BM) permet d'évaluer les mésopores et les macropores, ce qui est synonyme d'une forte capacité d'adsorption de grosses molécules. Il est défini comme étant le volume, en millilitre (mL), de la solution standard de bleu de méthylène décolorée par 0,1g d'adsorbant anhydre. La méthode utilisée pour déterminer l'indice de BM est celle donnée par CEFIC (1989) [53], elle est résumée ci-dessous:

- Préparation de la solution de BM à une concentration de $1,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$: Dans une fiole jaugée de 1 L, on introduit 1,2 g de BM et on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de Jauge. La solution est laissée au repos pendant une nuit.
- Dans un bécher de 600 mL, on mélange 100 mg de poudre sèche de CAP et 100 mL de la solution de BM et on porte le mélange sous Agitation magnétique pendant 20 min. Après centrifugation, on mesure la concentration résiduaire de BM au spectromètre UV à la longueur d'onde $\lambda = 664$ [53].
- La concentration résiduelle est initiale sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnage établie est reportée en Annexe III.

L'indice Q_{BM} est donné par la relation:

$$Q_{\text{BM}} = \frac{V \cdot (C_i - C_r)}{m_{\text{CAP}}} \quad (\text{II.7})$$

Avec:

Q_{BM} : Capacité d'adsorption du CAP $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

V : volume de la solution de BM en mL.

C_i : concentration initiale de la solution de BM en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

C_r : concentration résiduaire de la solution de BM en g.L^{-1} .

m_{CAP} : masse du CAP utilisée en g.

$$Q_{\text{BM}} = 243,59 \text{ mg.g}^{-1}$$

Selon les résultats obtenus on remarque que l'indice d'iode est plus grand que celui de l'indice de bleu de méthylène ($752,475 \text{ mg.g}^{-1} > 243,59 \text{ mg.g}^{-1}$) ce qui signifie que la capacité d'adsorption de CAP est plus forte pour des micro molécules, et celle-ci est due à la microporosité développée du charbon actif utilisé. Ce résultat est identique au travaux menés par Morvan et al qui ont mentionné que les charbons actif commerciaux ont un indice d'iode de l'ordre de 876 mg.g^{-1} [54]. De même dans l'étude de Benchabane et al [55], ils ont trouvé des résultats identiques un indice de bleu de méthylène égale à $116,4 \text{ mg.g}^{-1}$ et un Indice d'iode de $875,61 \text{ mg.g}^{-1}$ pour un échantillon de charbon actif commercial. Ce résultat est cohérent, car la molécule de Phénol est de diamètre de $0,56 \text{ nm}$, donc elle sera facilement adsorbée par différents types de pores et spécialement par les micropores.

II.3.1.4. Caractérisation par infrarouge à transmission de Fourier (FTIR)

La technique FTIR est très utile pour l'identification des groupes fonctionnels du solide. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse qualitative et quantitative, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de caractériser et d'identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau [40].

Les groupes fonctionnels de surface de CAP ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (spectromètre Agilent thechnology cary 600 FTIR). La plage spectrale est de 4000 à 400 cm^{-1} .

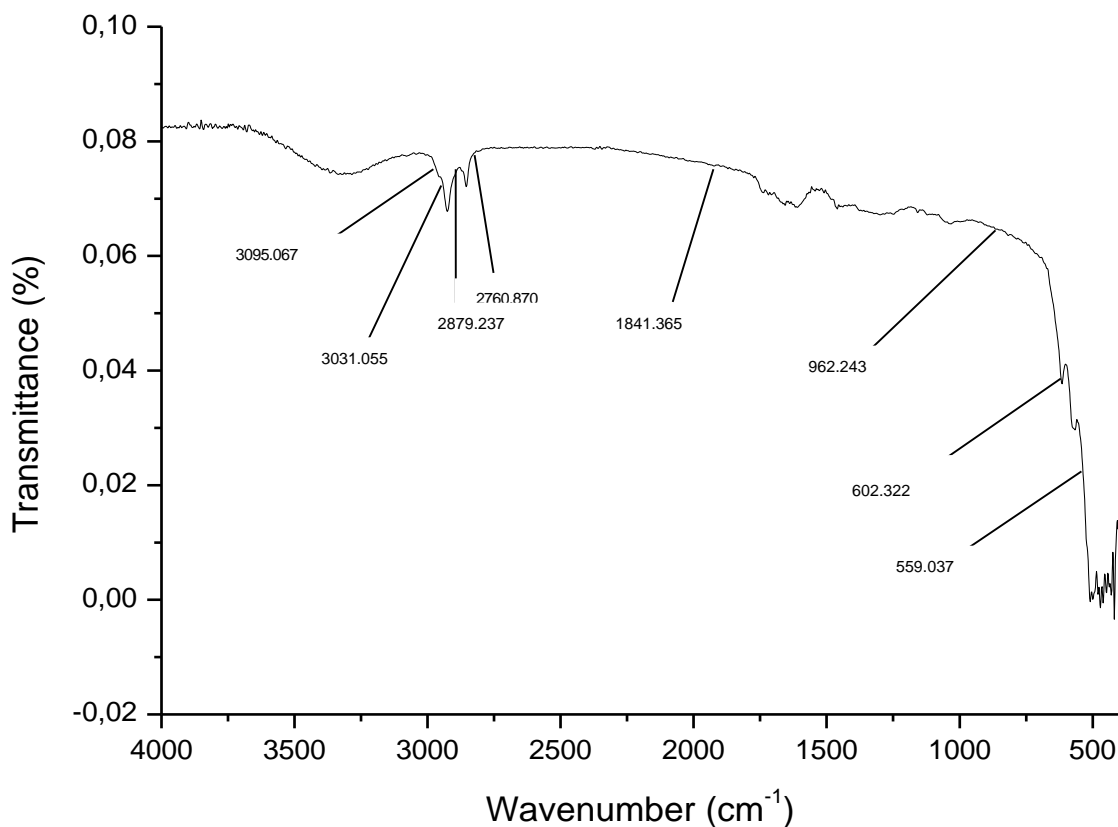


Figure II.5: Spectre d'infrarouge du Charbon actif en poudre

La Figure II.5 montre les spectres FTIR de CAP, selon cette Figure on remarque l'existence de différentes bandes ces dernières sont cités ci-dessous :

- ✓ Les bandes à environ $3095,07\text{ cm}^{-1}$ et $3031,055\text{ cm}^{-1}$ peuvent être associées à une vibration d'étirement OH de groupes fonctionnels hydroxyle. Le pic à 3300 cm^{-1} indique la présence du groupe OH, ce qui est probablement attribué à l'eau adsorbée à la surface du charbon [56], [57].
- ✓ La bande à $2879,237$ pourrait être attribuée au groupe aliphatique C-H [58], [59].
- ✓ La bande à $2760,870$ est relative aux groupes aldéhyde (C=O) [60].
- ✓ Les bandes à $1841,365\text{ cm}^{-1}$ jusqu'au 1700 cm^{-1} sont associées à des groupes carboxyliques (C = O).
- ✓ La bande à $962,243\text{ cm}^{-1}$ est associée à l'étirement des vibrations des groupes C-C ou C-H [61] ou groupe C = O [62]. Alors que les bandes en $559,037\text{ cm}^{-1}$ sont probablement caractéristiques de noyaux benzéniques substitués [63].
- ✓ Enfin la bande à $602,32\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée à la vibration de déformation N-H [59].

Le Tableau II.3 récapitule les différentes bandes de CAP observées :

Tableau II.3 : Spectre FTIR de CAP

Bande	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe fonctionnels
1	3095.067- 3031.055	hydroxyle OH
2	2879.237	Les groupes aliphatiques C-H
3	2760.870	Les groupes aldéhyde (C=O)
4	1841.365	Les groupes carboxyliques (C = O)
5	962.243	Les groupes C-C ou C-H ou groupe C = O
6	602.322	Déformation N-H
7	559.037	Noyaux benzéniques substitués

Les résultats trouvés sont en accord avec le titrage de Boehm ou nous avons observés une présence majoritaire des groupements fonctionnelles acides. La présence des fonctions hydroxyle et phénols peut probablement être confirmée par les bandes vers 3000 cm⁻¹ et celles vers 1841.365 cm⁻¹ jusqu'au 1700 cm⁻¹ sont associées à des groupes carboxyliques (C = O).

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les procédures expérimentales, Les techniques d'analyse utilisées. La caractérisation de l'adsorbant charbon actif en poudre (CAP) par différentes méthodes révèle que le point de charge zéro pHPZC de l'adsorbant est d'une valeur neutre égale à **7.5**. La détermination de l'indice de BM et l'indice d'iode indique que le CAP a plus d'affinité à adsorber les molécules microporeuses que les macros et mésopores étant donné que l'indice d'iode est trois fois plus grand que l'indice de BM, ce qui convient à l'adsorption du Phénol qui est de diamètre microporeux. Le titrage de Boehm de CAP nous a renseigné que le nombre de groupement fonctionnel acide est plus important que celui des bases avec une prédominance du groupement hydroxyde et phénol.

Chapitre III

Résultats et

Discussions

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les expériences d'adsorption du Phénol par le charbon actif en poudre (CAP), réalisées au laboratoire en mode batch, les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations avec discussions.

L'étude d'optimisation des conditions opératoires de la cinétique d'adsorption du Phénol par charbon actif en poudre sera aussi exposée, telles que la masse d'adsorbant, la concentration initiale, la température du milieu, la vitesse d'agitation et le pH de la solution.

III.2. L'effet des paramètres opératoires

III.2.1. L'effet de la masse d'adsorbant

Pour examiner l'influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Phénol la masse de charbon actif a été variée de 0.1 à 0.4 g et les autres paramètres sont maintenus constants comme suit :

- $T=20^{\circ}\text{C}$.
- $C_0=25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- $w=300 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$.
- $V= 250 \text{ mL}$.
- $\text{pH} = n'$ a pas été modifier ($\text{pH}_{\text{naturel}}= 4.75$).

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.1 et III.2.

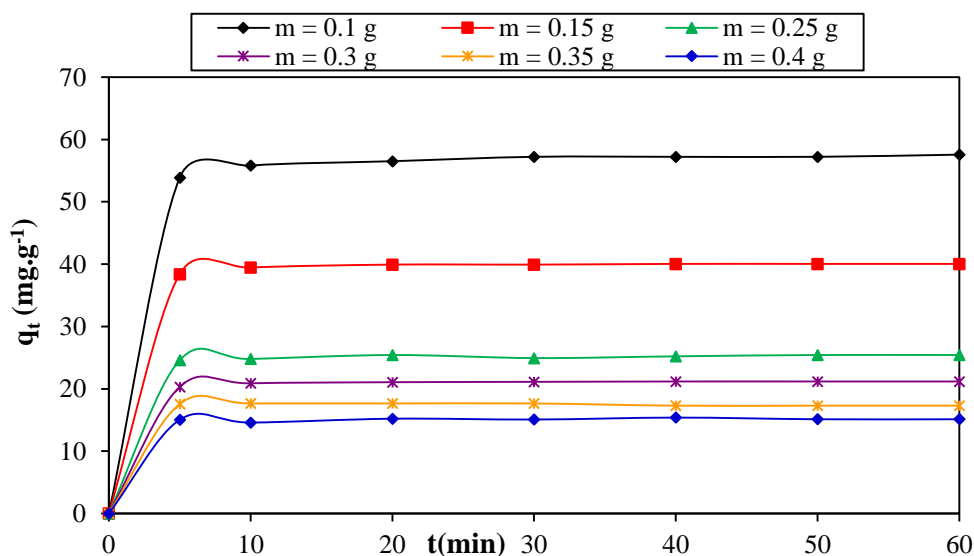


Figure III.1: L'effet de la masse de CAP sur l'élimination du Phénol ($C_0=25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $w=300 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $V = 250 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{naturel}}= 4.75$)

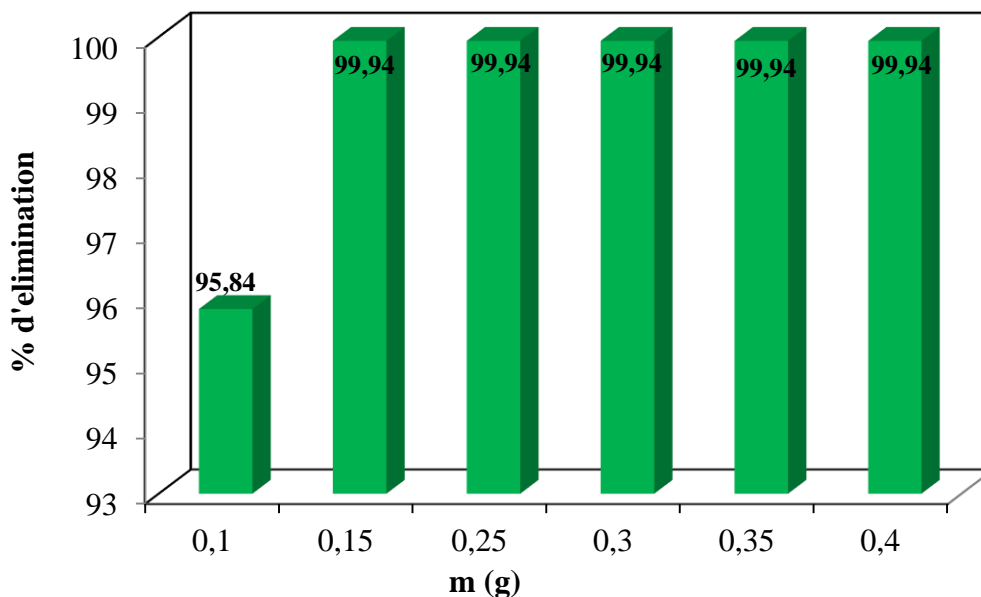


Figure III.2 : Pourcentage d'élimination du Phénol en fonction de la masse de CAP ($C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $w = 300 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{naturel}}=4.75$).

Selon la Figure.III.1. On observe que la capacité d'adsorption à l'équilibre par gramme d'adsorbant diminue de 57.57 à 15.14 mg.g^{-1} lorsque la masse d'adsorbant augmente de $0,1 \text{ g}$ à $0,4 \text{ g}$. Nous constatons aussi que le pourcentage d'élimination augmente de 95.83 à 99.94% avec l'augmentation de la dose d'adsorbant. L'augmentation de l'élimination du Phénol est due à l'augmentation de la surface d'adsorption disponible et à la disponibilité de plus de sites d'adsorption [34].

On remarque également une adsorption très rapide au début puis un palier qui représente la saturation, l'élimination rapide du Phénol a eu lieu en quelques minutes pour un temps d'équilibre $t_e \leq 5 \text{ min}$, pour l'ensemble des masses étudiées, une totale élimination (**99,94%**) pratiquement au début de l'adsorption. L'élimination du Phénol croît avec l'augmentation de la masse de CAP jusqu'à la masse de **0,15 g**, à partir de laquelle, le rendement n'évolue plus. Ceci peut être expliqué par le fait que l'accroissement de la masse du charbon donne lieu à une adsorption plus élevée sur la surface de l'adsorbant; ainsi, il se produit un appauvrissement du soluté dans la solution [64]. Cette masse ($0,15 \text{ g}$) a été choisie comme une masse optimale dans ce travail.

III.2.2. L'effet de la concentration initiale du Phénol

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du Phénol par adsorption sur CAP, la concentration a été variée de 10 à 200 mg.L^{-1} , tout en maintenant la température constante à

20°C, le volume à 250mL et la masse à 0,15g. Les résultats obtenus sont illustrés par la Figure III.3 et la Figure III.4.

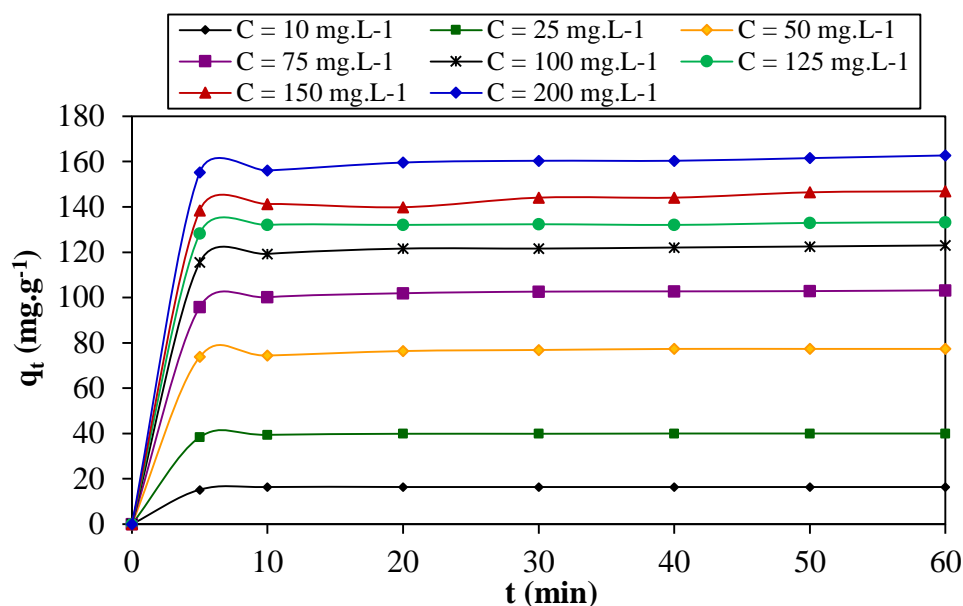


Figure III.3: Effet de la Concentration initiale sur l'adsorption du Phénol par CAP
(V=250 mL, m= 0.15 g, w = 300 tr.min⁻¹, T = 20°C, pH_{naturel}=4.75).

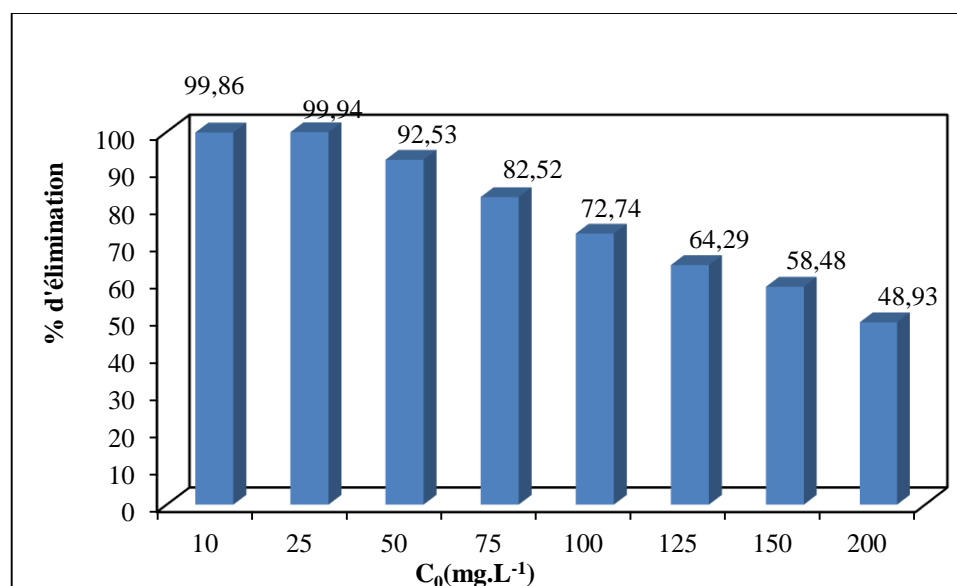


Figure III.4: Pourcentage d'élimination du Phénol par le CAP en fonction de la Concentration initiale (m= 0.15 g, w = 300 tr.min⁻¹, T = 20°C, pH_{naturel}= 4.75).

La Figure III.3 montre que la quantité d'adsorbate fixée sur le matériau augmente de 16,31 mg.g⁻¹ à 162,54 mg.g⁻¹ avec l'augmentation de concentration initiale du Phénol de 10 mg.L⁻¹ à 200 mg.L⁻¹ [65]. La concentration initiale donne une force motrice importante nécessaire pour surmonter toutes les résistances au transfert de masse de toutes les molécules entre les phases aqueuses et le solide [64].

D'après la Figure III.4, on observe que le pourcentage d'élimination diminue du 99.94% à 48.92% progressivement avec l'augmentation de la teneur initiale du Phénol. L'augmentation de la concentration initiale en Phénol renforce l'interaction entre le Phénol et les sites actifs à la surface du charbon, ce qui augmente le pourcentage d'élimination du Phénol avec l'augmentation de la concentration. Cela peut être dû à la saturation des sites d'adsorption à des concentrations du Phénol plus élevées. Un phénomène similaire a été observé pour l'adsorption du Phénol sur l'organo bentonite [66], et le charbon actif à base de lignite [67].

On remarque également que la concentration optimale de l'adsorbant qui donne le maximum d'élimination du Phénol (99.94%) est de 25 mg.L⁻¹.

III.2.3. L'effet de la température

La température est un indicateur de la nature de l'adsorption, qu'il s'agisse d'un processus exothermique ou endothermique [57]. Afin de tester l'influence de la température de la solution sur l'adsorption du Phénol par le CAP, des essais en batch ont été menés aux températures de 20, 30, 40 et 50°C, les résultats obtenus sont illustrés par la Figure III.5 et la Figure III.6.

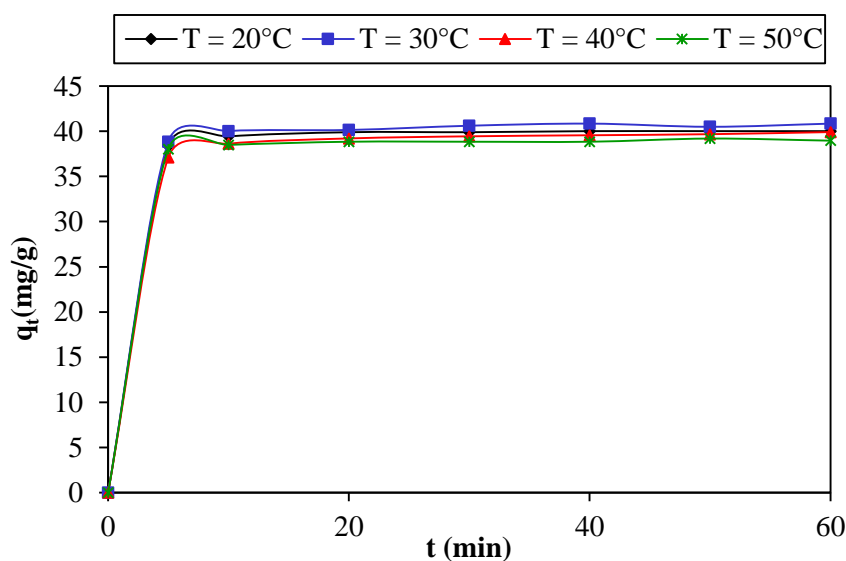


Figure III.5: Effet de la température sur l'adsorption du Phénol par CAP
($m = 0.15$ g, $w = 300$ tr.min⁻¹, $C_0 = 25$ mg.L⁻¹, $pH_{naturel} = 4.75$).

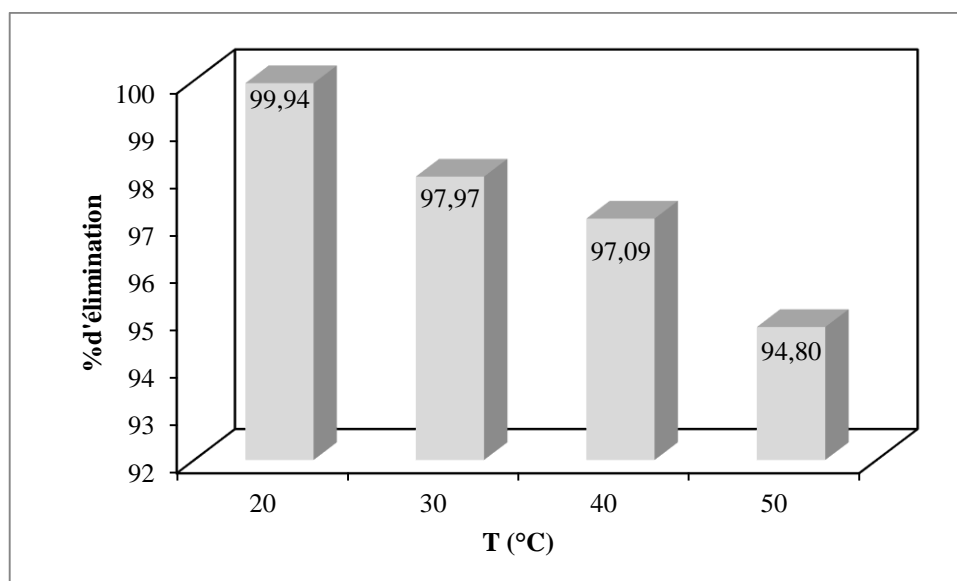


Figure III.6: Pourcentage d'élimination du Phénol par CAP en fonction de la température ($m = 0.15$ g, $w = 300$ tr.min⁻¹, $C = 25$ mg.L⁻¹, $pH_{naturel} = 4.75$).

La Figure III.5 montre que la capacité d'adsorption à l'équilibre de CAP diminue de 40.02 mg.g⁻¹ à 38.96 mg.g⁻¹ avec l'augmentation de la température de 20°C à 50°C, d'autre part le pourcentage d'élimination diminue de 99.94% à 94.80% quand la température du milieu augmente. Selon l'étude menée par O.Abdelwahab et al [57], la diminution du pourcentage d'élimination avec l'augmentation de la température est due à l'affaiblissement des forces d'adsorption entre les sites actifs sur l'adsorbant et les espèces de l'adsorbant et probablement endommagement des sites actifs sur l'adsorbant [57]. L'affaiblissement des forces d'adsorption donne lieu à la diminution de l'efficacité de l'adsorption. La diminution du taux du Phénol adsorbé avec l'élévation de la température révèle que le processus d'adsorption est exothermique [68]. Ce résultat est similaire avec plusieurs études d'adsorption du Phénol sur différents supports ou ils ont signalé que l'adsorption du Phénol est exothermique [64], [14].

L'élimination maximale a été observée à la température optimale de 20°C, une augmentation supplémentaire de la température est inutile car elle entraîne la diminution du pourcentage d'élimination.

III.2.4. L'effet de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'effet d'agitation sur la capacité d'adsorption du charbon actif en poudre vis-à-vis du Phénol, nous avons varié la vitesse d'agitation de 200 à 600 tr.min⁻¹, les résultats obtenus sont illustrés par la Figure III.7 et 8.

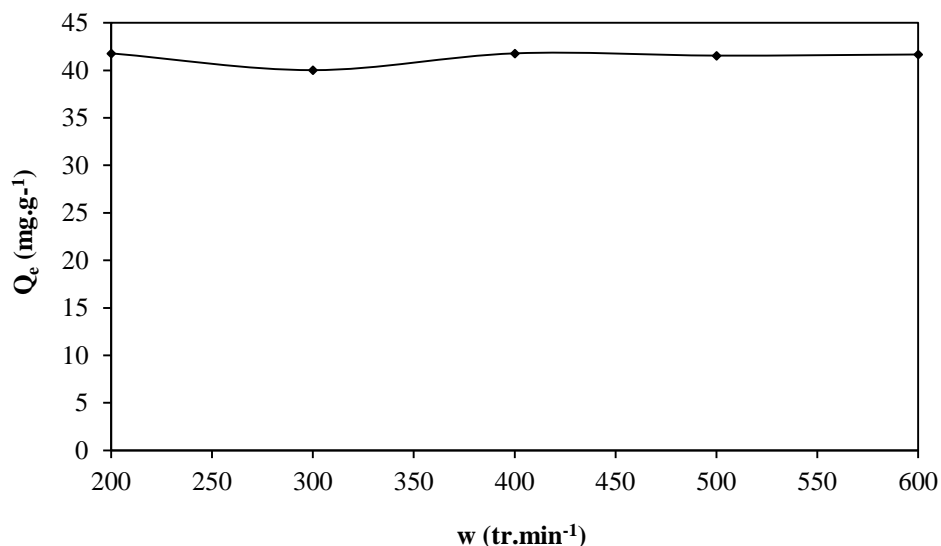


Figure III.7: Évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la vitesse d'agitation ($m = 0.15$ g, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 25$ mg.L⁻¹, $\text{pH}_{\text{naturel}} = 4.75$).

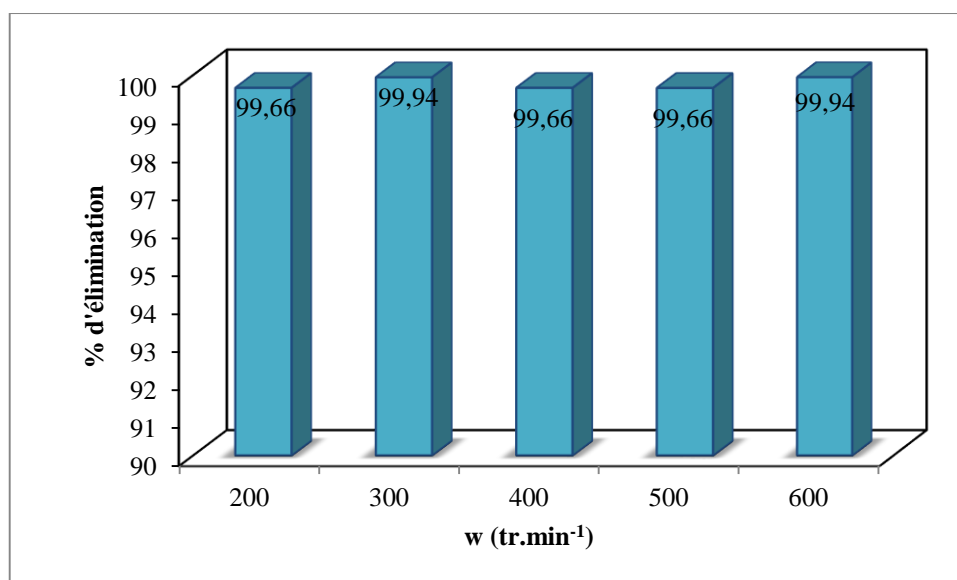


Figure III.8: Évolution du pourcentage d'élimination à l'équilibre en fonction de la vitesse d'agitation ($m = 0.15$ g, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 25$ mg.L⁻¹, $\text{pH}_{\text{naturel}} = 4.75$).

L'influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Phénol est représentée par la Figure III.7 et 8, les courbes qui représentent l'effet de la vitesse d'agitation sont presque superposées et caractérisées par une très faible amélioration de la capacité d'adsorption. La vitesse d'agitation n'influe pas sur l'adsorption du Phénol, ceci est probablement due à l'adsorption très rapide qui s'établit dans les premières minutes de contact. Ainsi nous pouvons choisir la vitesse de 300 tr.min⁻¹ comme une vitesse optimale, cette vitesse est

suffisante pour favoriser le contact entre les particules de Charbon actif en poudre et les molécules du Phénol sans ralentir les forces d'adsorption [44].

III.2.5. L'effet de pH

Le pH joue un grand rôle dans le phénomène d'adsorption, pour étudier l'influence du pH de la solution sur l'adsorption du Phénol par le CAP, six valeurs de pH ont été considérées; dans notre expérience le pH varie de 2 jusqu'à 12, ce dernier est ajusté par l'ajout de l'acide chlorhydrique (0.1N) ou l'hydroxyde de sodium (0.1N). L'effet du pH est illustré sur la Figure III.9 et la Figure III.10.

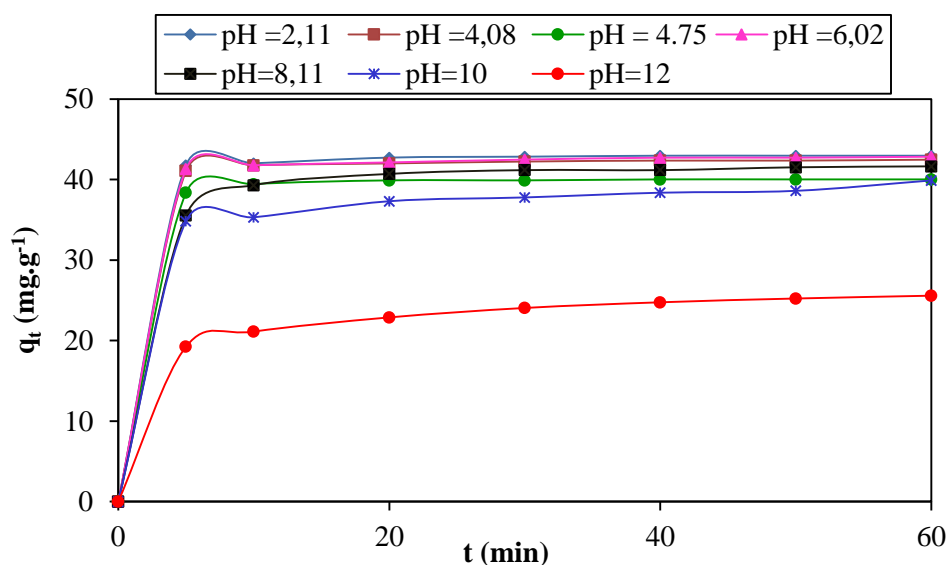


Figure III.9: Effet du pH sur l'adsorption du Phénol par CAP

($m = 0.15$ g, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 25$ mg.L⁻¹, $w = 300$ tr.min⁻¹).

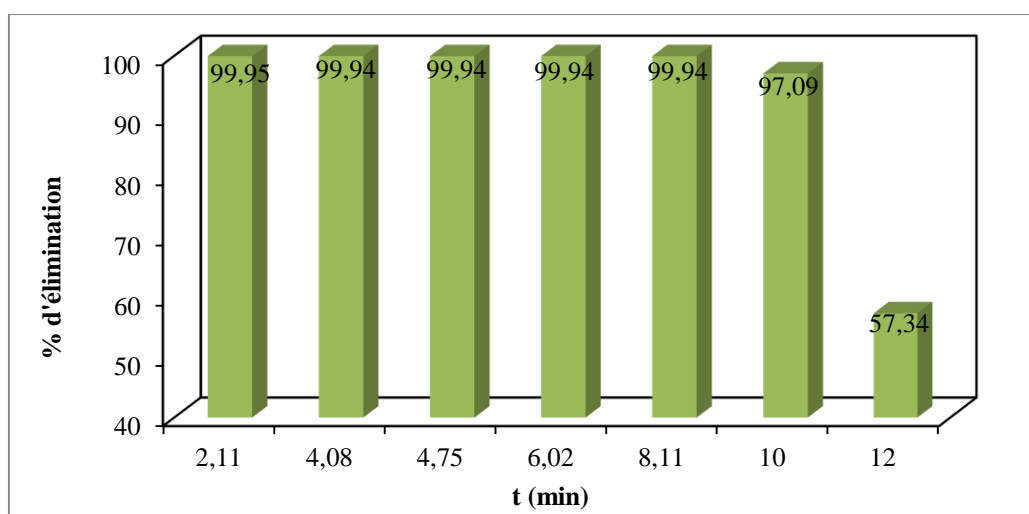


Figure III.10: Évolution du pourcentage d'élimination à l'équilibre en fonction de pH de la solution ($m = 0.15$ g, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 25$ mg.L⁻¹, $w = 300$ tr.min⁻¹).

D'après la Figure III.10, on remarque que la quantité du Phénol adsorbée par le CAP est invariable entre l'intervalle de pH compris entre 2 et 8 et l'élimination est presque maximale 99,95%. Au-delà de pH égal à 8 le pourcentage d'élimination du Phénol diminue pour atteindre une valeur de 57,34% à pH 12 (Figure III.10).

Dans l'intervalle entre 2 et 8, une élimination presque totale est fixe a été observée, dans cette intervalle du pH la surface de CAP est chargée positivement ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}} = 7,5$) et le Phénol est considéré comme une molécule neutre ($\text{pH} < \text{pK}_a$). Dans cet intervalle (**2 à 8**), la fixation du Phénol sur la surface de CAP est faite par des liaisons hydrogène, comme il a été démontré dans l'étude de Luz-Asunción et al [60] (Figure III.11). Ces auteurs ont expliqué que la surface de CAP est plus chargée négativement, principalement en raison de la présence davantage des groupes carboxyliques forts, hydroxyles, repérés à la surface de CAP lors le titrage de Boehm (Chapitre. II) comme illustré à la Figure III.11.

La diminution de l'élimination du Phénol pour des pHs supérieurs à 8 est dû aux changements de la charge du Phénol avec la valeur du pH de la solution [60]. Le Phénol est un acide faible avec une constante de dissociation acide (pK_a) égale à 9,8, à $\text{pH} > \text{pK}_a$ il se dissocie en ion phénolates (Figure III.12) [64]. À des pH supérieurs au pK_a , la concentration en ion phénolates chargé négativement augmente en solution et la surface du charbon actif en poudre est chargée négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}} = 7.5$), ainsi, des répulsions électrostatiques se produisent entre la charge de surface négative du CAP et les anions phénolates en solution, par conséquent, une diminution du rendement d'adsorption est observée.

Ce résultat est en accord avec les travaux menés par Snoeyink et al. (1969) [69], ces derniers ont signalé que l'adsorption du Phénol à des pH élevés n'est pas favorable. Un cas similaire de diminution d'adsorption pour des pH supérieur à pK_a a été signalé dans l'étude de O. Abdelwahab et al [57] ces derniers ont aussi expliqué que les charges négatives à la surface de l'adsorbant augmentent avec le pH et le Phénol change de l'état moléculaire à l'état ionique, ce qui rend la force de répulsion entre les ions phénolates et le charbon actif significative. De plus ils ont signalé qu'il y a également des forces de répulsion entre les ions Phénol adsorbés sur la surface de CAP.

Il est à signaler aussi que les anions phénolates formés pour des $\text{pHs} > \text{pK}_a$ sont plus solubles en solution aqueuse et, par conséquent, des liaisons plus fortes adsorbant-eau doivent être rompues avant que l'adsorption puisse avoir lieu [60].

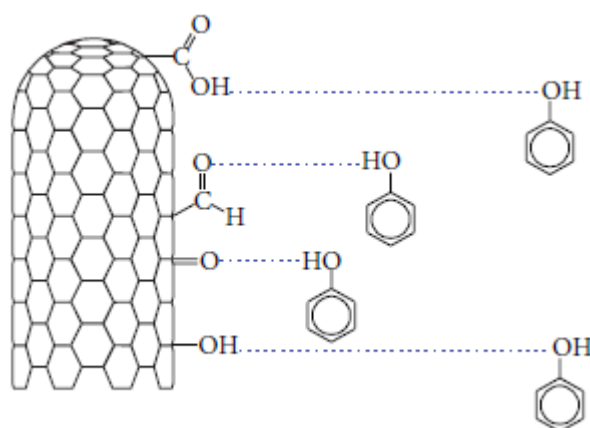


Figure III.11: Mécanisme d'interaction entre les fonctions de surface du CAP et le Phénol.



Figure III.12: dissociation de Phénol à $\text{pH} > \text{pK}_a$.

Étant donné que le pourcentage d'élimination reste inchangé dans l'intervalle de pH de 2 à 8, le pH 7, le pH de la solution de Phénol sans modification, a été choisi comme valeur optimale du pH pour les expériences d'adsorption ultérieures. Cette valeur de pH optimale est la même trouvée par O. Abdelwahab et al [57] et C. R. Girish [64]. Alors que pour Ali Gundogdu [70] le pH optimal été de 6.

III.2.6. L'effet de la force ionique

L'effet de la salinité du milieu sur l'adsorption du Phénol par le charbon actif a été étudié pour des concentrations initiales en sel allant de 10 à 150 mg.L^{-1} , le sel choisi est le NaCl les résultats obtenus présentés par la Figure III.13 et la Figure III.14.

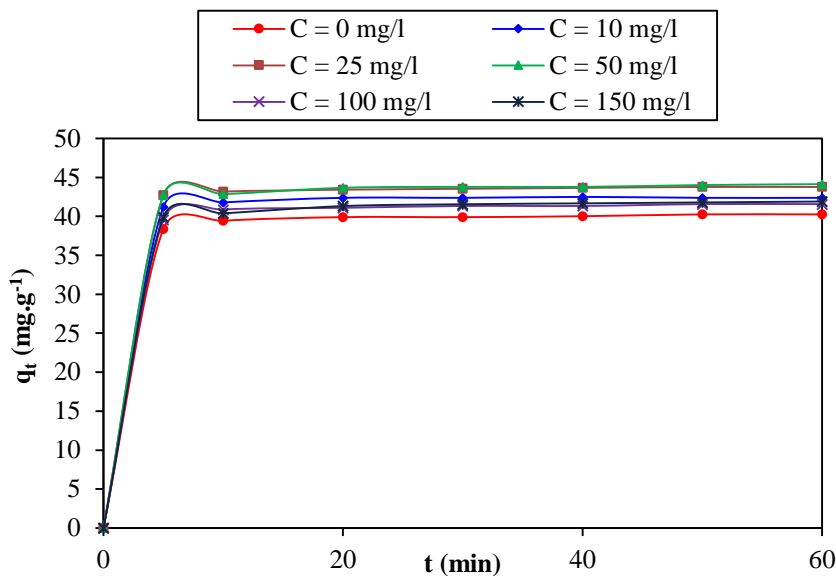


Figure III.13: effet de la force ionique sur la quantité adsorbée du Phénol ($m = 0.15$ g, $T = 20^\circ\text{C}$, $C_0 = 25$ mg.L⁻¹, $\text{pH}_{\text{naturel}} = 4.75$, $w = 300$ tr.min⁻¹).

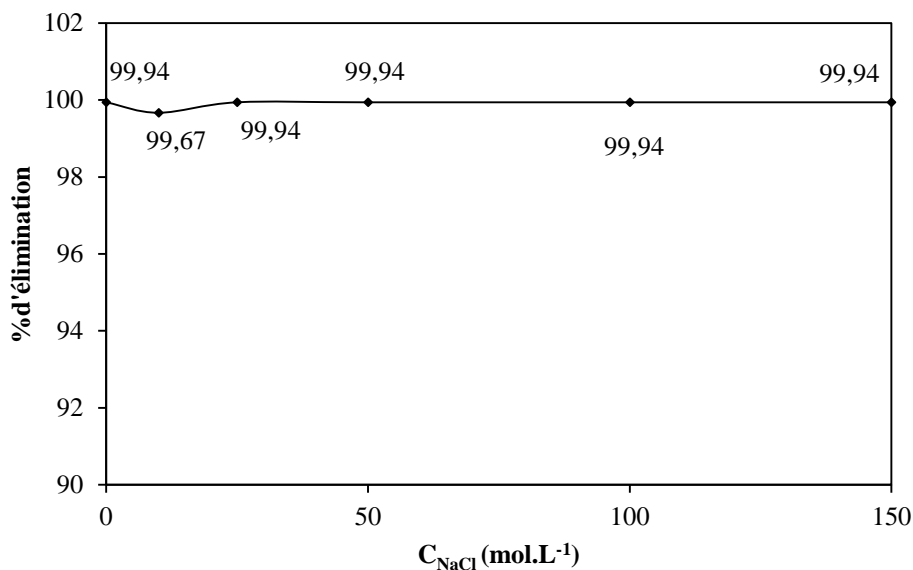


Figure III.14: pourcentage d'élimination du Phénol en fonction de la force ionique de la solution ($m = 0.15$ g, $T = 20^\circ\text{C}$, $C_0 = 25$ mg.L⁻¹, $\text{pH}_{\text{naturel}} = 4.75$, $w = 300$ tr.min⁻¹).

La Figure III.13 et 14, indique que la force ionique n'a pas un effet notable sur la quantité du Phénol adsorbée, le pourcentage d'élimination est resté inchangé quel que soit la quantité de sel ajoutée.

III.4. Conclusion

Notre objectif dans ce chapitre est d'étudier les effets des paramètres opératoires, tel que la masse d'adsorbant, la concentration initiale du Phénol sur l'adsorption de ce dernier par le charbon actif en poudre. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption diminue de 57.57 à 15.14 mg.g⁻¹ lorsque la masse d'adsorbant augmente de 0,1 g à 0.4 g respectivement, la masse optimale de l'adsorbant qui donne le maximum d'élimination du Phénol est 0.15 g. L'augmentation de la concentration initiale du phénol est accompagnée par une diminution du pourcentage d'élimination. Un maximum d'élimination (99.94 %) a été obtenu pour la température optimale de 20°C, au-delà de cette température et plus la température augmente, le taux d'élimination diminue qui indique que l'adsorption est exothermique. La vitesse d'agitation et la salinité du milieu non pas d'effet remarquable sur la quantité du Phénol adsorbée. Pour des pHs supérieur au pHPZC l'adsorption diminue à cause de forces de répulsion entre les ions phénolates et la surface négative de CAP, alors qu'elle était maximale dans l'intervalle de pH entre 2 et 8.

Chapitre IV

Modélisations des

Isothermes et

Cinétiques

d'adsorption

Chapitre VI : Modélisation des isothermes et cinétiques d'adsorption

IV.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, qui constitue une partie fondamentale de notre projet, il contient l'application des différentes isothermes d'adsorption et les modèles cinétiques pour vérifier la validation de nos résultats expérimentaux et aussi les limites d'application des modèles.

Les données d'équilibre d'isothermes d'adsorption du Phénol par le charbon actif en poudre sont modélisées par les équations de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich, Fowler-Guggenheim et Kiselev.

Différents modèles cinétiques ont été employés afin de générer des données sur les étapes limitantes et les vitesses d'adsorption : Lagergren, Blanchard, Elovich, Weber-Morris et Boyd. En dernier lieu les paramètres thermodynamiques sont calculés et discutés.

IV.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour désigner le mécanisme d'adsorption, et pour la détermination de la capacité d'adsorption des adsorbants. Les isothermes d'adsorption du Phénol par le charbon actif en poudre (CAP), ont été étudiées aux températures de 20, 30 et 40°C pour différentes concentrations initiales du Phénol. Les résultats obtenus sont illustrés par la Figure IV.1.

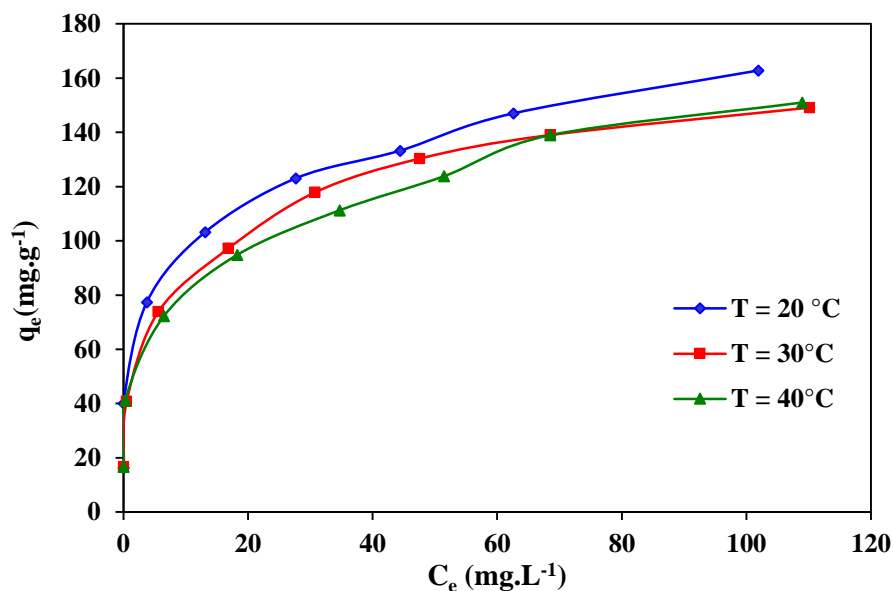


Figure IV.1 : Les isothermes d'adsorption du Phénol par CAP à différentes températures 20, 30 et 40°C.

Les courbes des isothermes d'adsorption du Phénol sur CAP (Figure IV.4) montrent que la quantité du Phénol adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration du Phénol à l'équilibre, ensuite elle s'atténue un peu pour des concentrations plus élevées pour se pencher légèrement et commencer à former un plateau, ce dernier correspond à une saturation des sites d'adsorption. Le plateau qui commence à se former traduit une adsorption en monocouche. Selon la classification de Giles et al, cette allure d'isotherme est du type H [71]. Ce type d'isotherme est obtenu avec des solutés ayant une grande affinité pour l'adsorbant. À très faibles concentrations les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées.

De plus, les isothermes obtenues montrent que la quantité adsorbée à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la température de 20 à 40°C, cette diminution de la quantité adsorbée suggère une faible interaction d'adsorption entre la surface de charbon actif en poudre et le Phénol, ce qui favorise la physisorption [72].

IV.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'intérêt de l'utilisation de différents modèles d'isothermes est d'obtenir des informations concernant la capacité d'adsorption maximale, les interactions possibles entre les adsorbats, l'énergie d'adsorption, ainsi que les mécanismes d'adsorption et les réactions mise en jeu à l'interface liquide-solide [73].

IV.3.1. Isotherme de Langmuir

Les résultats expérimentaux d'isothermes d'adsorption du Phénol sur le charbon actif en poudre obtenus pour des différentes températures 20,30 et 40°C, sont modélisés à l'aide des cinq formes linéaires de l'équation de Langmuir (la Figure IV.2). Les paramètres et les coefficients de corrélations de chaque forme obtenue sont résumés dans le Tableau IV.1.

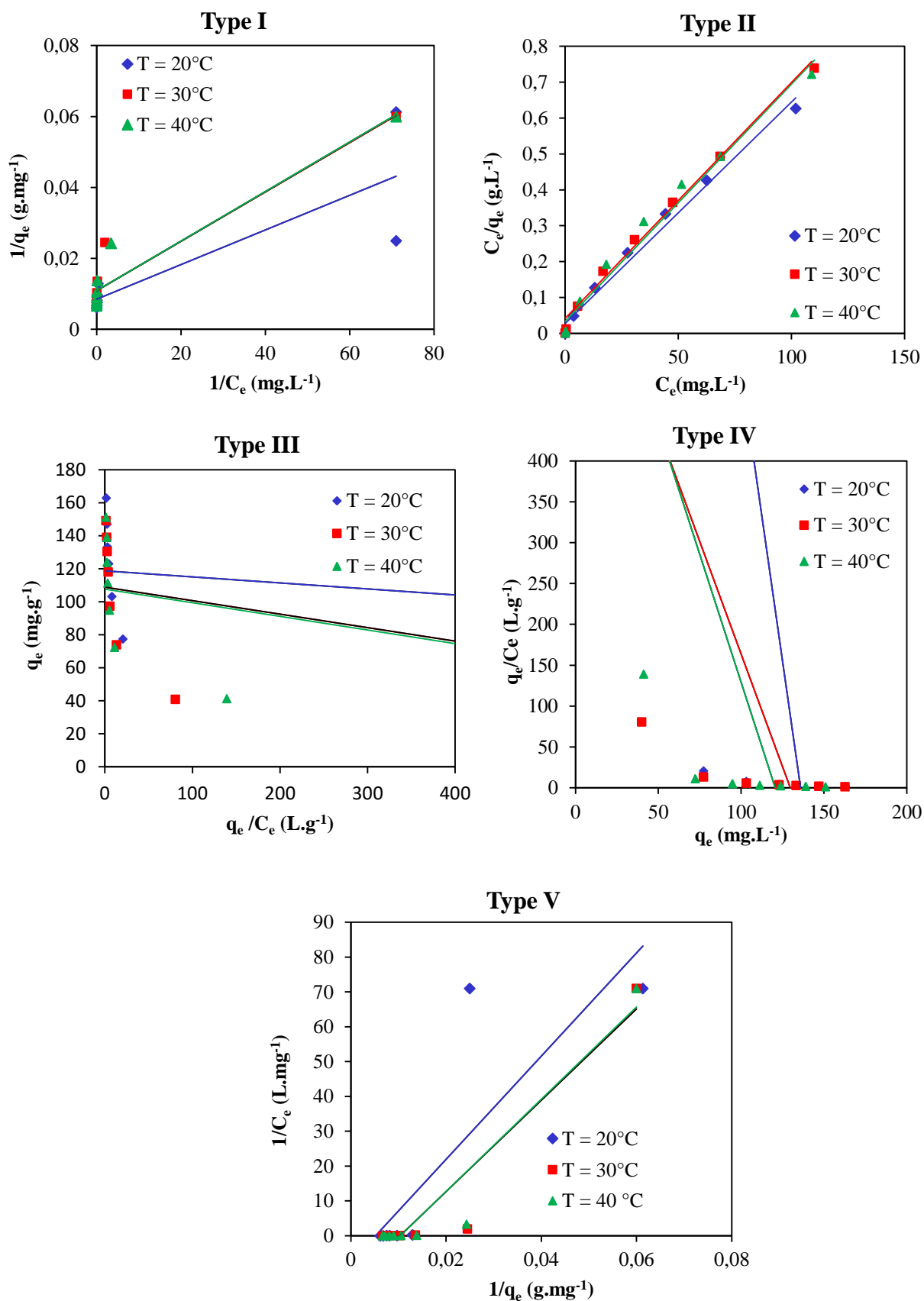


Figure IV.2: Modélisation des isothermes d'adsorption par les cinq formes linéaires de Langmuir à différentes températures.

Tableau IV.1: Coefficients de corrélation et paramètres de cinq formes linéaires de Langmuir

Type	T = 20°C				T = 30°C				T = 40°C			
	q _m (mg.g ⁻¹)	K (L.mg ⁻¹)	R _L	R ²	q _m (mg.g ⁻¹)	K (L.mg ⁻¹)	R _L	R ²	q _m (mg.g ⁻¹)	K (L.mg ⁻¹)	R _L	R ²
I	117.6	17	0.002	0.732	91.74	15.57	0.003	0.912	91.74	15.57	0.003	0.925
II	161.2	0.221	0.153	0.987	151.5	0.195	0.170	0.992	151.5	0.157	0.203	0.982
III	118.7	27.47	0.002	0.52	108.7	12.25	0.003	0.494	107.7	12.11	0.003	0.518
IV	135.9	14.22	0.003	0.518	129.6	5.516	0.007	0.479	120.6	6.273	0.006	0.518
V	193.5	7.656	0.005	0.723	97.01	13.51	0.003	0.912	96.26	13.75	0.003	0.925

D'après les résultats rassemblés dans le Tableau IV.1, nous observons que les coefficients de corrélation obtenus par l'équation de Langmuir la forme II sont satisfaisants ($R^2 \geq 0,982$) pour les trois températures testées, ce qui indique une bonne linéarité. Contrairement aux autres formes de Langmuir où globalement la linéarité n'était pas de qualité. La capacité maximale d'adsorption déterminée à l'aide de la forme II de l'isotherme de Langmuir (161.2 mg.g⁻¹ à T= 20°C / 151.5 mg.g⁻¹ à T= 30 et 40°C) est plus élevée que celles déterminées par les autres formes. Cette valeur est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature, par des études qui ont utilisé le charbon actif commercial comme adsorbant. Un exemple typique est celui de la capacité maximale calculée dans l'étude de V. Fierro, qui était égale à 137.36 mg.g⁻¹ lors l'adsorption du Phénol sur un charbon actif commercial [42].

Ainsi, la forme linéaire II de Langmuir est la plus adaptée pour la modélisation des données d'équilibre d'adsorption du Phénol par le CAP.

La valeur de la constante d'équilibre (K) obtenue par la forme II diminue avec l'élévation de la température, ce qui indique un affaiblissement des interactions adsorbat-adsorbant à température élevée. Il en ressort que l'affinité d'adsorption du Phénol diminue avec la montée en température. Donc, l'adsorption est moins favorable à haute température [74].

La "favorabilité" de l'isotherme de Langmuir pour une concentration initiale C_0 est vérifiée par le paramètre de Hall (R_L) qui se présente sous la forme suivante [44]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad (\text{IV.1})$$

Le paramètre R_L calculé pour les Cinq formes linéaires de Langmuir à différentes températures est résumé dans le Tableau IV.1. Selon les résultats obtenus nous constatons que R_L est compris entre 0 et 1, ce qui indique que l'isotherme de Langmuir est favorable [31].

IV.3.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été appliqué aux résultats expérimentaux d'équilibre d'adsorption du Phénol par le CAP. Les résultats obtenus sont présentés par la Figure IV.3. Les paramètres de Freundlich et les coefficients de corrélation sont consignés dans le Tableau IV.2.

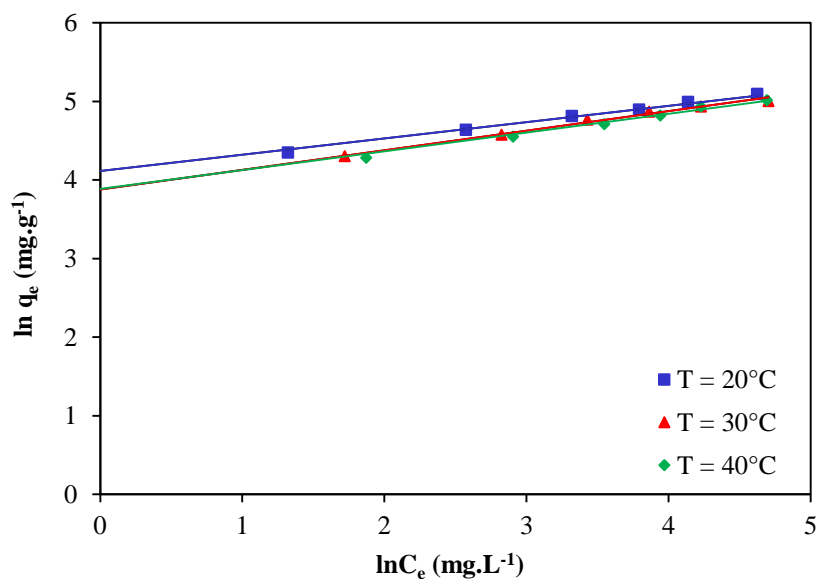


Figure IV.3: Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich à différentes températures.

Tableau IV.2: Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de Freundlich.

Température	K_F (mg ^(1-1/n) .L ^{1/n} .g ⁻¹)	n	R ²
20°C	61.282	4,83	0.907
30°C	48.404	4,013	0.998
40°C	48.783	4,19	0.993

A partir des résultats obtenus (Tableau IV.2), nous remarquons que la valeur de n est supérieure à 1 ($n > 4$) dans tous les cas, ce qui montre que l'adsorption du Phénol par le charbon actif en poudre est favorable et physique [17], ce qui est bien en accord avec les résultats trouvés lors l'établissement des isothermes d'adsorption à différentes températures, ou la quantité adsorbée à l'équilibre été trouvé inversement proportionnelle à la température, indiquant par ceci une physisorption.

Les coefficients de corrélations de Freundlich sont très satisfaisants avec une exception à $T = 20^\circ\text{C}$, et ils sont de même ordre de grandeur de ceux obtenus par la forme linéaire II de Langmuir. En se basant sur les coefficients de corrélations de Freundlich et Langmuir II, nous concluons que l'adsorption du Phénol sur CAP est bien décrite par les deux modèles de Langmuir (II) et Freundlich. Une énergie d'adsorption homogène et hétérogène a eu lieu au cours du processus d'adsorption. Ce résultat est analogue à celui apporté par Djebbar et al [69] où ils ont trouvé que l'adsorption du Phénol sur de l'argile activée et naturelle (sans activation), peut être modélisée par les deux isothermes de Langmuir et Freundlich.

IV.4.3. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin a été appliqué aux résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du Phénol par le Charbon actif. Les résultats obtenus sont montrés par la Figure IV.4. Les paramètres de Temkin et le coefficient de corrélation sont consignés dans le Tableau IV.3.

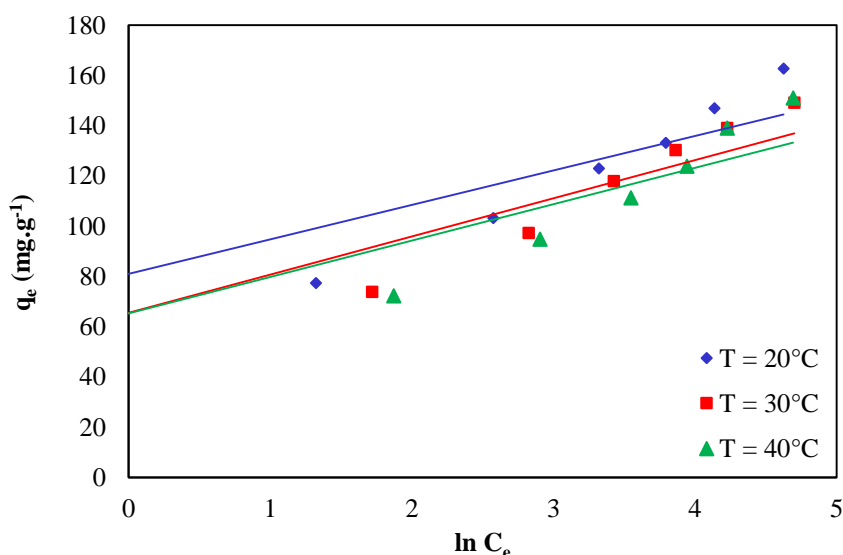


Figure IV.4 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Temkin à différentes températures.

Tableau IV.3: Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de Temkin

Température	A_T (L.g ⁻¹)	B (J.mol ⁻¹)	R ²
20°C	367.978	13.721	0.925
30°C	74.961	15.186	0.927
40°C	91.004	14.484	0.920

D'après les résultats du Tableau IV.3, on remarque que les valeurs des coefficients de corrélation sont acceptables, par conséquent, ce modèle peut aussi être utilisé pour la modélisation des données d'équilibre d'adsorption du Phénol par le CAP. La constante de Temkin (b_t) liée à l'énergie d'adsorption est positive à toutes les températures étudiées, ce qui montre que l'adsorption du Phénol par le Charbon actif en poudre est exothermique [34].

IV.3.4. Isotherme de Dubinin–Radushkevich, Fowler-Guggenheim et Kiselev

Les modèles de Dubinin-Radushkevich (DR), Fowler-Guggenheim (FG) et Kiselev ont été appliqués aux résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du Phénol par le CAP. Les résultats obtenus sont présentés par les Figure IV.5, 6 et 7. Les paramètres caractéristiques de chaque isotherme ainsi que les coefficients de corrélations sont consignés dans le Tableau IV.4.

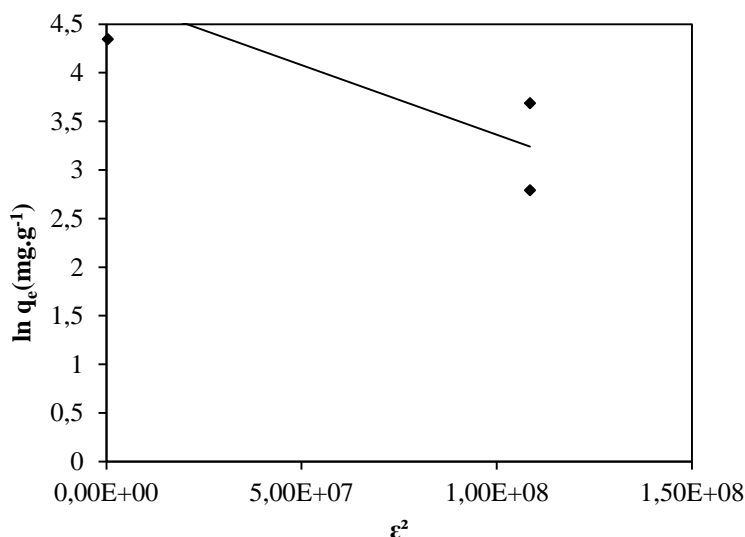


Figure IV.5: Modélisation d'isotherme d'adsorption par l'équation de Dubinin-Radushkevich à 20°C.

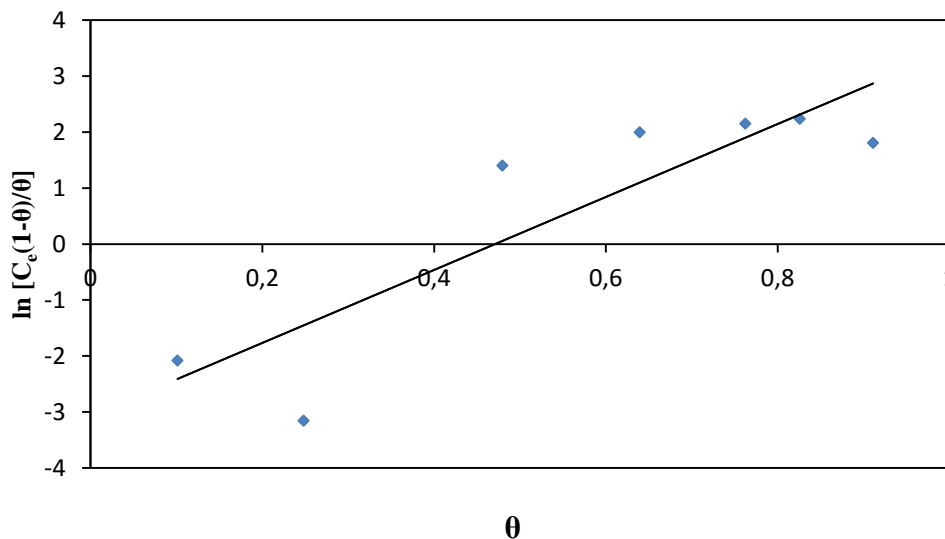


Figure IV.6 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Fowler-Guggenheim à 20°C.

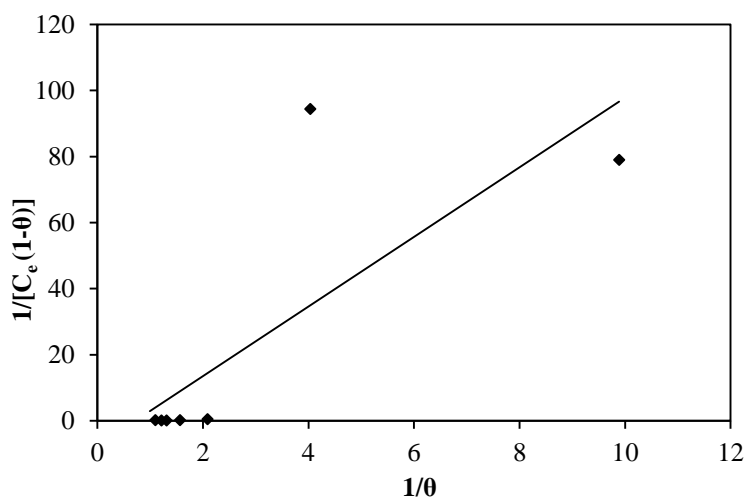


Figure IV.7: Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Kiselev à 20°C.

Tableau IV.4: Paramètres et coefficient de corrélation du modèle de Dubinin-Radushkevich, Fowler-Guggenheim et Kiselev à 20°C.

Dubinin-Radushkevich	R^2	0.827
	K_{DR} (mol/kJ)	1.43
	Q_{mDR} (mg/g)	121.061
	E (KJ.mol ⁻¹)	$5,9 * 10^{-1}$

Fowler-Guggenheim	W (J.mol ⁻¹)	7939.54
	K _{FG} (L.mg ⁻¹)	21.56
	R ²	0.775
Kiselev	K ₁ (L.mg ⁻¹)	10.535
	K _n (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	-0.7129
	R ²	0.6299

Selon la valeur du coefficient de corrélation (R²) consigné dans le Tableau IV.4, le modèle d'isotherme le plus approprié pour la modélisation des données d'équilibre d'adsorption du Phénol par le CAP est celui de Dubinin-Radushkevich avec un R² égal à 0.827, cette valeur est beaucoup plus inférieure à celle trouvée par le modèle de Langmuir II et Freundlich. Les deux modèles de Kiselev et Fowler-Guggenheim, ne peuvent pas décrire les données d'équilibre d'isotherme d'adsorption du Phénol par le CAP dû au très faible coefficient de corrélation obtenu.

L'énergie moyenne d'adsorption calculée par le modèle du D-R est inférieure à 8 KJ.mole⁻¹ (0,59 < 8 KJ.mole⁻¹). Cette valeur calculée est dans la plage caractéristique du processus de physisorption, ce résultat est analogue avec les résultats trouvés lors l'établissement des isothermes d'adsorption à différentes températures, et lors de l'étude de l'effet de la température où le mécanisme de physisorption était soupçonné. Des résultats similaires ont été reportés dans l'étude de Dorra Tabassi et al, lors l'adsorption du Phénol sur le charbon actif [75] et dans l'étude de Agnieszka [76], Lors l'adsorption du Phénol sur l'argile modifiée par le tensioactif.

L'énergie d'interaction entre les molécules adsorbées calculées par l'isotherme de Fowler-Guggenheim W est positive, ce qui indique que l'interaction entre les molécules du Phénol adsorbées est attrayante [77].

La constante de Kiselev K_n est négative, ce qui indique que qu'il n'y a pas de formation de complexe entre les molécules adsorbées [78].

IV.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption

IV.4.1. Cinétique d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption du Phénol par le CAP à l'aide des modèles de Lagergren et Blanchard pour différentes concentrations d'adsorbat à une température égale à 20°C est présentée par les Figures IV.8 et 9. Les paramètres des modèles de Lagergren et Blanchard, les coefficients de corrélations obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV.5.

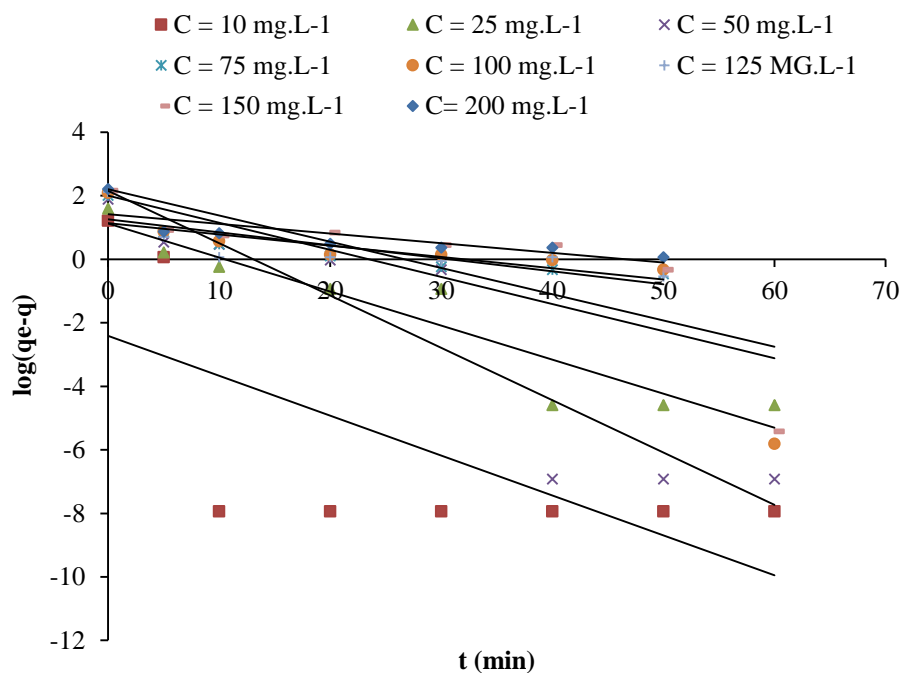


Figure IV.8: Forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-premier ordre à 20°C.

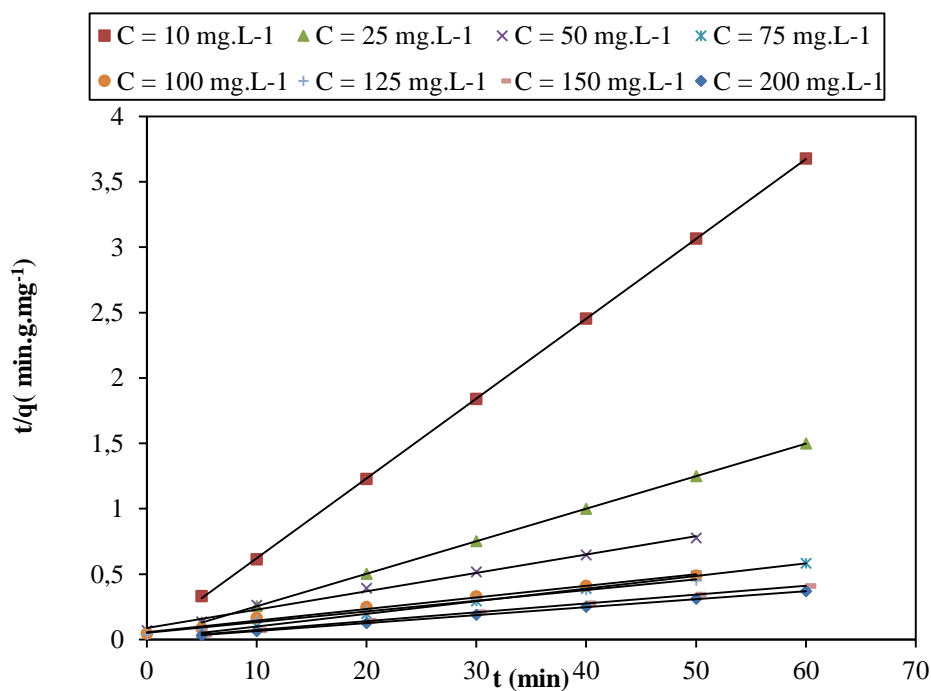


Figure IV.9: Forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-second ordre à 20°C.

Tableau IV.5: Valeurs des constantes de vitesse d'adsorption et coefficients de corrélations de Lagergren et Blanchard pour différentes concentrations initiales.

C_0 (mg.L ⁻¹)	q_{exp} (mg.g ⁻¹)	Lagergren			Blanchard		
		K_1 (min ⁻¹)	$q_{\text{théo}}$ (mg.g ⁻¹)	R^2	K_2 (min ⁻¹)	$q_{\text{théo}}$ (mg.g ⁻¹)	R^2
10	16.31	0.290	0.004	0.477	0.339	16.36	1
25	40.02	0.246	13.335	0.896	0.135	40.16	1
50	77.34	0.379	141.58	0.854	0.036	78.125	1
75	103.1	0.095	18.24	0.774	0.025	104.2	1
100	123.1	0.196	101.25	0.632	0.021	123.5	1
125	133.2	0.081	13.56	0.589	0.038	133.3	1
150	146.95	0.191	159.62	0.624	0.01	147.0	0.999
200	162.7	0.069	26.08	0.648	0.014	163.9	0.999

Selon les résultats rassemblés dans le Tableau IV.5, les coefficients de corrélation obtenu par le modèle de pseudo premier ordre sont très faible indiquant une mauvaise linéarisation, la capacité maximale théorique du pseudo premier ordre n'est pas en accord avec celle obtenue expérimentalement. Donc ce modèle cinétique ne peut pas décrire les données cinétiques d'adsorption du Phénol par CAP. Tandis que lors de l'application du modèle de pseudo second ordre, les valeurs de R^2 obtenues sont très satisfaisantes (≈ 1) et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. La quantité adsorbée à l'équilibre déterminée théoriquement par le modèle pseudo second ordre est pratiquement identique à celle trouvée expérimentalement. Par conséquent le processus d'adsorption du Phénol par le CAP est de pseudo-second ordre.

IV.4.2. Mécanisme d'adsorption

IV.4.2.1. Modèle de Weber et Morris

La modélisation des cinétiques d'adsorption du Phénol par le Charbon actif en poudre à l'aide du modèle de Weber et Morris pour différentes concentrations initiales d'adsorbat à une

température égale à 20°C est présentée par la Figure IV.10. Les paramètres du modèle de Weber et Morris et les coefficients de corrélations obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV.6.

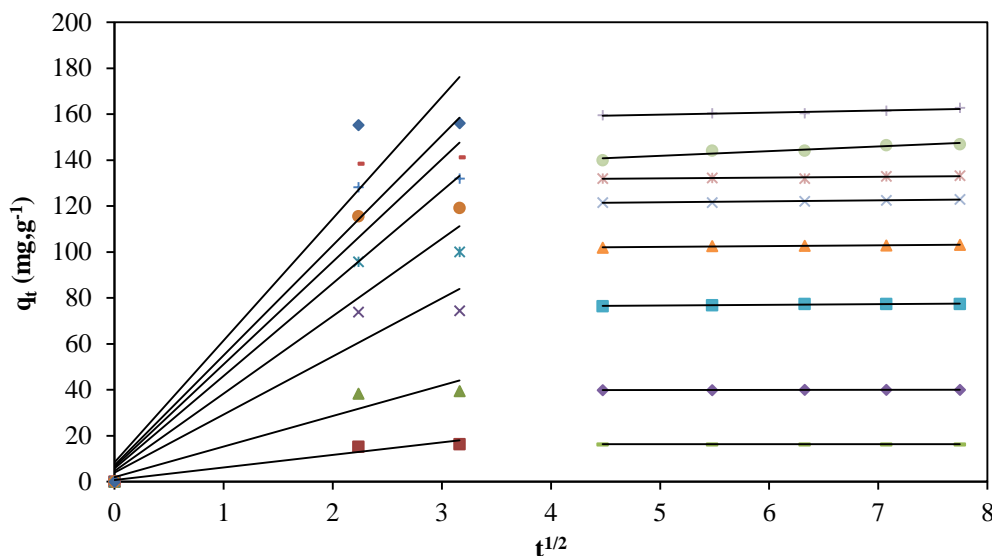


Figure IV.10: Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de Weber et Morris à 20°C.

Tableau IV.6: Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales.

	C ₀ (mg/L)	10	25	50	75	100	125	150	200
Weber et Morris	K _{d1} (mg/g min ^{1/2})	5.4569	13.338	25.283	33.723	40.285	44.635	47.874	53.076
	C _{d1} (mg/g)	0.6658	1.9383	3.9171	4.614	5.7573	6.4386	7.1244	8.3002
	R ₁ ²	0.9505	0.9312	0.9226	0.9386	0.9333	0.9322	0.9281	0.9212
	K _{d2} (mg/g min ^{1/2})	-1E-14	0.0438	0.5057	0.3506	0.4501	0.3488	2.0513	0.8925
	C _{d2} (mg/g)	16.315	39.704	74.135	100.45	119.36	130.34	131.56	155.4
	R ₂ ²	-7E-15	0.7727	0.9976	0.913	0.9017	0.714	0.9019	0.8856

D'après les résultats obtenus dans le Tableau IV.6, on observe que les valeurs de coefficient de corrélation R² sont plus au moins acceptables (>0.902), avec des exceptions pour les deux concentrations de 10 et 20 mg.L⁻¹. D'après la Figure IV.12 on observe que les droites passent par l'origine ce qui indique que la diffusion dans les pores est le mécanisme limitant de la cinétique d'adsorption du Phénol. Les droites obtenues sont multi linéaire contenant deux segments, la première zone linéaire représente la diffusion dans les macropores et mésopores, alors que le second segment représente la diffusion des micropores. L'extrapolation de la partie linéaire des tracés jusqu'aux axes Y donne l'intercepte, qui fournit la mesure de l'épaisseur de

la couche limite [42]. La constante de vitesse de diffusion dans les pores augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du Phénol [34].

IV.4.2.2. Modèle de Boyd

La modélisation des cinétiques d'adsorption du Phénol par le Charbon actif en poudre à l'aide du modèle de Boyd pour différentes concentrations d'adsorbat à une température égale à 20°C est présentée sur la Figure IV.11.

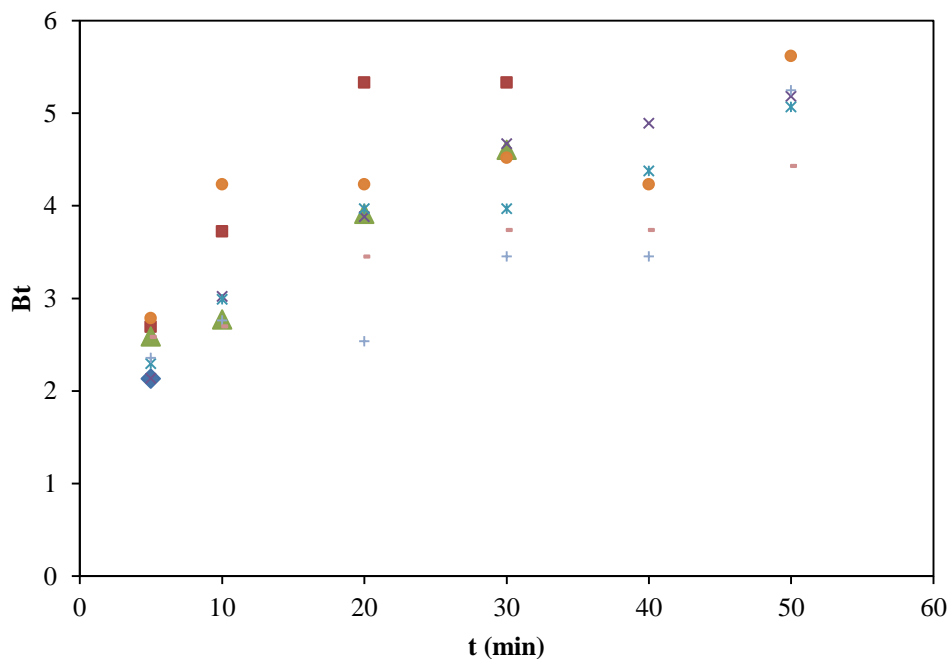


Figure IV.11: Évolution de B_t en fonction du temps pour différentes concentrations initiales du Phénol.

D'après la Figure IV.11 on observe que les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption représentent des courbes qui ne passent pas par l'origine, les droites obtenues sont de mauvaise linéarisation ce qui indique que la diffusion extra-particulaire n'est pas l'étape limitante du processus d'adsorption du Phénol par le CAP [24].

IV.4.2.3. Paramètres thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° de l'adsorption du Phénol par le CAP ont été calculés, l'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ est présentée sur la Figure IV.12. Les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° , ΔG°) obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV.7.

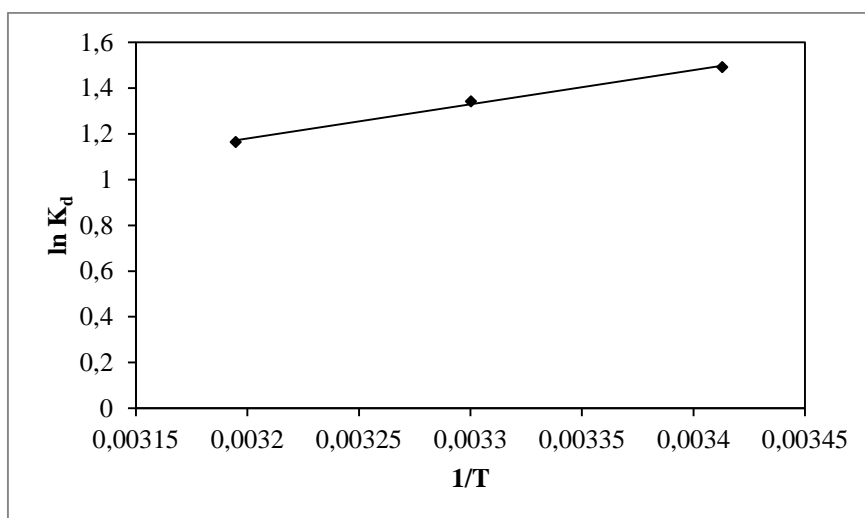


Figure IV.12: Variation de la constante de distribution d'adsorption en fonction de la température.

Tableau IV.7: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Phénol.

T (°C)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)	R ²
20	-12452.71	-30.042	-3650.216	0.995
30			-3349.79	
40			-3049.363	

D'après les résultats obtenus dans le Tableau IV.7, on observe que le coefficient de corrélation obtenu est très satisfaisant ($R \geq 0,995$) indiquant une bonne linéarité. La valeur de l'enthalpie standard (ΔH°) est négative ce indique que le processus d'adsorption du Phénol par CAP est exothermique et que le comportement d'adsorption peut être de nature physique [46]. On remarque aussi que la valeur de ΔS° négative montre que l'adsorption se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution et l'adsorption est aléatoire [79], [5]. La variation de l'énergie libre du processus est négative pour toutes les températures étudiées ($\Delta G^\circ < 0$) ce qui confirme que l'adsorption est spontanée, lorsque la température augmente de 20 à 40°C, ΔG° diminue indiquant l'affinité plus élevée à la température plus basse (20°C), le processus d'adsorption est contrôlé par le mécanisme d'adsorption physique [45].

IV.5. Conclusion

Ce dernier chapitre consacré à la modélisation nous a permis de rassembler le maximum d'informations sur la nature d'adsorption, la validité de modèles d'isothermes, les étapes limitantes du processus d'adsorption ainsi que les vitesses d'adsorption du Phénol par le CAP. Les isothermes d'adsorption obtenues à différentes températures (20°C, 30°C et 40°C) montre

une allure de type H, indiquant une grande affinité entre l'adsorbat et CAP. Les résultats d'application des isothermes de de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich, Fowler-Guggenheim et Kiselev aux données d'équilibre, montrent que les deux isothermes de Langmuir et Freundlich peuvent décrire les données d'adsorption du Phénol par le charbon actif en poudre, la valeur du paramètre adimensionnel R_L comprise entre 0 et 1 indique que l'adsorption est favorable. L'isotherme de Temkin a prouvé que le processus d'adsorption est exothermique, l'énergie d'adsorption moyenne calculée par le modèle de Dubinin-Radushkevich montre que le processus d'adsorption est physique ce qui analogue avec les résultats trouvés lors de l'établissement des isothermes d'adsorption à différentes températures. Les isothermes de Fowler-Guggenheim et Kiselev ne peuvent pas décrire l'équilibre d'adsorption du Phénol par le CAP, et nous renseignent que l'interaction entre les molécules adsorbées est attrayante, et qu'il n'y a pas de formation de complexe entre les molécules de Phénol adsorbées.

La modélisation des modèles cinétiques d'adsorption du Phénol sur charbon actif en poudre par les deux modèles de pseudo-premier ordre (Lagergren) et pseudo-second ordre (Blanchard) montrent que le modèle de pseudo-second ordre donne des droites linéaires avec des valeurs de coefficients de corrélation très élevées ($R^2 \approx 1$), et une forte similitude entre la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement et celle calculées théoriquement, ce qui nous laisse conclure que la cinétique d'adsorption du Phénol par le charbon actif en poudre est pseudo-second ordre.

Les modèles Weber-Morris et Boyd appliqués aux résultats cinétiques ont montré que la diffusion intraparticulaire contrôle le processus d'adsorption du Phénol par le charbon actif en poudre et cette diffusion est partagée en deux étapes : la première zone déterminant la diffusion dans les macropores et mésopores et la seconde représente la diffusion dans les micropores. Le calcul des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° d'adsorption du Phénol par le charbon actif en poudre révèle que l'adsorption des molécules du Phénol par le CAP est de nature exothermique, ce processus se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution et l'adsorption est spontanée.

Conclusion

Générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination du Phénol par le charbon actif en poudre (CAP) à partir de solution aqueuses. Pour réaliser cette étude plusieurs paramètres et analyses ont été pris en considération :

Une caractérisation de charbon actif en poudre a été réalisée en terme de pH_{PZC} , fonction de surface par le titrage de Boehm, infra rouge à transmission de Fourier, l'indice d'iode et l'indice de phénol. Les résultats du titrage de Boehm montrent que la surface de CAP est riche en fonction de surface acide à une concentration de $0.751 \text{ m}_{\text{eq}}\cdot\text{g}^{-1}$, ces fonctions sont constituées essentiellement de groupements hydroxyle et phénol et d'acide carboxylique fort (GI). Le point de charge zéro de charbon actif en poudre est de 7.5. L'indice d'iode de CAP était trois fois plus grand que l'indice du Bleu de méthylène ($752,475 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} > 243,59 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), indiquant que le charbon actif en poudre est plus riche en micropore. La caractérisation par FTIR est en accord avec les résultats du titrage de Boehm, des bandes observées vers 3000 cm^{-1} sont probablement attribuées au fonction hydroxyle et phénols, et celles vers 1841.365 cm^{-1} jusqu'au 1700 cm^{-1} sont associées à des groupes carboxyliques (C = O).

Nous nous sommes intéressées à l'étude de l'effet des paramètres opératoires sur la cinétique d'adsorption du Phénol par le CAP, afin de déterminer les conditions optimales donnant le maximum d'élimination du phénol par le charbon actif en poudre. Les résultats d'optimisation montrent que l'augmentation de la masse de 0.1 à 0.4 g entraîne une diminution de quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant de 57.57 à $15.14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ successivement, alors que le pourcentage d'élimination augmente de 95.83 à 99.94%, la masse optimale trouvée est de 0.15g. Le temps d'équilibre était très rapide estimé de 5min pour toutes les masses étudiées, indiquant la rapidité du processus d'adsorption. L'augmentation de la concentration initiale du Phénol de 10 à $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ était accompagnée par une augmentation de la quantité d'adsorbat fixée sur le matériau de 16.31 à $162.75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. La vitesse d'agitation et la force ionique non pas un effet remarquable sur la quantité du Phénol adsorbée par le charbon actif en poudre, la vitesse d'agitation de $300 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ est considérée comme optimale donnant un maximum d'élimination du Phénol par le CAP. La température optimale trouvée est de 20°C , une augmentation au-delà de cette valeur provoque la diminution de la quantité du Phénol adsorbée indiquant l'exothermicité du processus d'adsorption et la probabilité d'une adsorption physique. L'effet du pH a été étudié en variant la valeur du pH entre 2 et 12, il a été trouvé que les pHs basiques sont défavorables pour l'adsorption du Phénol par le CAP, ce qui est dû à la formation des ions phénolates pour des pHs supérieur au pK_a (9,8) donnant lieu aux répulsions

CONCLUSION GENERALE

électrostatiques entre ces derniers et la surface négative du CAP. Le pH sans modification est le pH favorable donnant le maximum d'élimination du Phénol (99.94%).

La détermination des isothermes d'adsorption du Phénol sur le CAP a été réalisée aux températures de 20°C, 30°C et 40°C, les isothermes obtenues sont du type H indiquant une grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les données d'équilibre d'adsorption du Phénol par le CAP ont été modélisées par plusieurs équations d'isothermes tel que : Langmuir, Freundlich, Temkin...etc. Les résultats de modélisation révèlent que :

- Les modèles de Langmuir (II) et Freundlich peuvent décrire avec satisfaction les données d'équilibre d'adsorption du Phénol par CAP, la capacité maximale déterminée par Langmuir est de l'ordre de 161,2 mg.g⁻¹ à T=20°C.
 - Le paramètre adimensionnel R_L est compris entre 0 et 1 indiquant que l'adsorption est favorable.
 - L'application de l'isotherme de Temkin aux résultats expérimentaux d'équilibre nous laisse constater que le processus élémentaire d'adsorption est exothermique.
 - L'énergie d'adsorption moyenne calculée par le modèle de Dubinin-Radushkerich ($0,59 < 8 \text{ KJ.mole}^{-1}$) est dans la plage caractéristique du processus de physisorption
 - L'isotherme de Fowler-Guggenheim et Kiselev ne peuvent pas décrire les données d'équilibre d'isotherme d'adsorption du Phénol par le CAP. Le calcul des paramètres de ces deux isothermes nous informe que l'interaction entre les molécules adsorbées est attrayante et qu'il n'y a pas de formation de complexe entre les molécules adsorbées.

L'étude cinétique d'adsorption du Phénol par CAP a été réalisée en appliquant les modèles cinétiques de Lagergren (pseudo-premier ordre) et Blanchard (pseudo second ordre), les résultats obtenus montrent que la cinétique d'adsorption du Phénol par CAP est de pseudo second ordre.

Le mécanisme d'adsorption a été étudié en appliquant les deux modèles cinétiques de Weber-Morris et Boyd. L'application de ces modèles a permis de distinguer que la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante contrôlant le processus d'adsorption du Phénol par CAP. Cette diffusion est divisée en deux régions : la première région déterminant la diffusion dans les macropores et mésopores, alors que la seconde représente la diffusion dans les micropores.

CONCLUSION GENERALE

Enfin, le calcul des paramètres thermodynamique révèle que la valeur de l'enthalpie standard (ΔH°) est négative ce qui indique que le processus d'adsorption est exothermique et que le comportement d'adsorption est de nature physique. La valeur de l'entropie (ΔS°) négative montre que l'adsorption se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution. La variation de l'énergie libre du processus est négative pour toutes les températures étudiées ($\Delta G^\circ < 0$) ce qui confirme que l'adsorption est spontanée.

Références Bibliographiques

- [1]. SEMMAR ,Sabrina. KHOULALENE ,Lynda. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du noir eriochrome T sur le charbon. Mémoire de Master, Spécialité: Analyse chimique ,Université de Béjaia .29/06/2016.
- [2]. AYRAL Catherine. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. These de Doctorat, spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement ,Université de Toulouse , 23 avril 2009.
- [3]. HADDOUM ,Zahira. MAOUCHE ,Ouassila. Adsorption de phénol sur les mésoporeux LaNiO₃ / SBA-15. Mémoire de Master, Option : Génie chimique, Université A.Mira-Bejaia. 2014/2015.
- [4]. BENHAMED ,Imane. Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique. These de Doctorat, spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse). le vendredi 10 avril 2015.
- [5]. MESSIKH Nabil . Application des reseaux de neurones pour predirele rendement de l'extraction liquide-liquide de phénol. These de Doctorat en génie des procédés, Option : Génie chimique, Université Badji Mokhtar-Annaba .2008.
- [6]. ZEGHOUD Mohamed Seifeddine . Theme : Etude de système d'épuration des eaux usées urbaines par lagunage naturel de village de Méghibra. Mémoire de Master, Option : Diagnostic et Conception des systèmes d'AEP et d'assainissement, Université D'el -Oued .2013 / 2014.
- [7]. KHALFAOUI Amel Épouse DERBAL. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: Application aux peaux d'orange et de banane . These du Doctorat, en Génie des procédés, Université Mentouri de Constantine . 2012.
- [8]. MOHAMED BEN ALI Rim . Evaluation de la pollution des eaux issue de la zone industrielle de Skikda. Mémoire de Magister, Filière : Ecologie et Environnement , Option : Pathologie des Ecosystèmes Forestiers, Université Constantine 1 .10 /12 /2014.
- [9]. Ehtash Moamer. Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants. Thèse De doctorat, Spécialité : Génie des Procédés, institut National des Sciences Appliquées de Rouen .26 octobre 2011.
- [10]. DOUARA Nadia. Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement. These de Doctorat, option: Génie des procédés, Université Abdelhamid ibn Badis de Mostaghanem .2015.

- [11]. Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine - phénol . feuillet d'information .(1997).
- [12]. BELHADJ Hamza. Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse. Mémoire de Magister, Option : Chimie physique et analytique, Université Mentouri-Constantine.13 janvier 2011.
- [13]. ARRIS Siham Epouse CHEBIRA. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. These de Doctorat en Science en Génie des Procédés . Université de Constantine .2008.
- [14]. MEDJAHED Mawloud, Sidi YEKHLEF Yekhléf. Adsorption du phénol par des adsorbants naturels . Mémoire de Master, Filière : Chimie, Spécialité : Chimie des polymères , Centre Universitaire Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent .Juin 2017 .
- [15]. BALASKA Adel. Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type DAWSON. These de Doctorat, Option: Génie Chimique, Université Badji Mokhtar-Annaba . 2015.
- [16]. DECRETS. Journal officiel de la république algérienne N° 26. 24 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 23 avril 2006.
- [17]. BENAMRAOUI Faouzia. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture . Mémoire Magister, Option: Génie Chimique, Université Ferhat Abbas Setif-1 UFAS (ALEGERIE) . 2014.
- [18]. CHERRAYE Ridha . Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant). Mémoire Master Académique, Filière : Génie des Procédés ,Spécialité : Génie Chimique, Université Kasdi Merbah Ouargla. 16/06/2012.
- [19]. BOUCHERGUINE Lynda, Melle GHILAS Tassadit. Adsorption du plomb par une membrane composite à base de (CTA+Silice). Memoire de Master, Option : Génie Chimique ,Universite Abderrahmane Mira-Bejaia. 2016.
- [20]. ABDESSEMED Ala. Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire Magister en chimie, Option : Chimie Analytique et Physique, Université Mentouri-Constantine . 16/06/2009.
- [21]. ATHEBA Grah Patrick. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif:conception et réalisation du procédé. These de Docteur, Mention : Chimie, Spécialité : Chimie Physique, Université Paul Verlaine ,Metz . 18 décembre 2009.

- [22]. SEDIRA Nora. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes . Mémoire de Magister, Option : Environnement et traitement des eaux, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras . 2012-2013.
- [23]. BOUCHELKIA Nasma, épouse FELLAHI. Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube. Mémoire de Magister, Filière : Génie des procédés, Option : Génie chimique, Université A.Mira-Bejaia . 13-12-2015.
- [24]. DJELLOUL, Chawki. Experimentation, Modélisation et Optimisation de l'adsorption des effluents textiles. These du Doctorat en chimie industrielle, Université Mohamed Khider de Biskra. 10/04/2014.
- [25]. KANIA, Nicolas. Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procédés de catalyse dans l'eau . These de Docteur en Chimie organique et macromoléculaire . Université D'artois. 22 avril 2010.
- [26]. BOUZIANE, Nouzha. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire Magister en chimie analytique, physique et environnement . Université Mentouride Constantine . 30 Mai 2007.
- [27]. BOUAZIZ KARIME, Ines. Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique. These de Doctorat de L'université de Toulouse. Université de toulouse . 09/09/2014.
- [28]. KHETTAF, Sami. Evaluation physico-chimique de l'eau d'un barrage et proposition d'un traitement adapté pour une eau de haute qualité. These de Doctorat troisième cycle, Filière: Chimie, Spécialité : Chimie de l'eau, Université EL-Hadj Lakhdar -Batna 1 . 11/01/2018.
- [29]. MEULLEMIESTRE, Alice. Valorisation des déchets de la filière "bois" en deux étapes : isolation des molécules extractibles puis Fabrication de charbon actif . Cas du pin maritime. These de docteur, Discipline : Génie des Procédés, Université de la Rochelle . 11 Juin 2014.
- [30]. GHERBI, Naima. 'Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels '. These du Doctorat en science en génie des procédés. 17/12/2008.
- [31]. Dada, A.O ,Olalekan, A.P ,Olatunya, A.M , DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Phosphoric Acid Modified Rice Husk. Journal of Applied Chemistry. Nov – Dec 2012.
- [32]. AL MARDINI, Fadi. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles . these de

doctorat, Spécialité : Chimie et Microbiologie de l'Eau, L'université de Poitiers. 16 septembre 2008.

[33]. BAKOUAN, Corneille. Caractérisation de quelques sites latéritiques du Burkina Faso : application à l'élimination de l'arsenic (III) et (V) dans les eaux souterraines. Thèse du doctorat en cotutelle, Domaine : Sciences et Technologies, Spécialité : Physico-chimie des Matériaux. Université de Ouaga I Pr JKZ(Burkina Faso) et de l'Université de Mons (Belgique) . 02 février 2018.

[34]. ZAMOUCHE, Meriem. Utilisation d'un nouveau sorbant à faible coût, les pommes de cèdre , pour l'enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses. Mémoire de Magister, Option: Génie des Procédés de Séparation, Université Badji Mokhtar- Annaba . 2010.

[35]. BOUNAIDJA, Nadir. Enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses par un matériau sorbant non conventionnel et à faible coût. Mémoire de Master, Option : Génie des Procédés de l'Environnement Université Badji Mokhtar- Annaba. 2018.

[36]. Hui QIU, Lu LV, Bing-cai PAN, Qing-jian ZHANG, Wei-ming ZHANG, Quan-xing ZHANG. Critical review in adsorption kinetic models. Journal of Zhejiang University SCIENCE A. Oct. 28, 2008.

[37]. DJIDEL, Tadjia. Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels. Mémoire de Magister, Spécialité: chimie industrielle, Option : gestion et contrôle de l'environnement Université Med-Boudiaf d'Oran . 21 Avril 2011.

[38]. GENEVIÈVE, RIVARD. Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines. Mémoire comme exigence partielle de la maîtrise en sciences des pâtes et papiers. Université du Québec. NOVEMBRE 2011.

[39]. MEZITI, Chafika. Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile. Mémoire de Magister, filière: génie des procédés, Option: Génie Chimique, Université Abderrahmane Mira de Bejaia . 15/06/2009.

[40]. DERMEL, Souad. MEDJEDOUB, Dihia. Adsorption du colorant rouge sandocryl par les déchets de phosphates Algériens beige et noir. Mémoire de Master, Spécialité : Analyses Chimiques, Université A. Mira- Béjaïa. 21 / 06 / 2014.

[41]. GUECHI, EL-Khamssa. Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût . Thèse de Doctorat, Option: Génie Chimique Université Badji Mokhtar-Annaba . 2013.

[42]. V. Fierro, V. Torné-Fernandez, D. Montané, A. Celzard. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. Microporous and Mesoporous Materials 111 (2008) 276–284

- [43]. Ali Tor, Yunus Cengeloglu, Mustafa Ersoz. Increasing the phenol adsorption capacity of neutralized red mud by application of acid activation procedure. *Desalination journal*. 19 March 2008.
- [44]. A. El Gaidoumi, A. Chaouni Benabdallah, A. Lahrichi, A. Kherbeche. Adsorption du Phénol en Milieu Aqueux par une Pyrophyllite Marocaine Brute et Traitée (Adsorption of Phenol in Aqueous Medium by a Raw and Treated Moroccan Pyrophyllite). *J.Mater.Environ.Sci.* 6 (8) (2015) 2247-2259.
- [45]. Noura A.S. Mohammeda, Rund A. Abu-Zurayk, Imad Hamadneh, Ammar H. Al-Dujaili. Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Management*. 2018.
- [46]. V. Srihari, Ashutosh Das. The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons. *Desalination journal*. 5 July 2007.
- [47]. Mohammed A. Gondal, Mohammad N. Sayeed, Zain H. Yamani & Abdul Rahman Al Arfaj. Efficient removal of phenol from water using Fe₂O₃ semiconductor catalyst under UV laser irradiation. *Journal of Environmental Science and Health*. 20 October 2014, At: 02:05.
- [48]. KARA-ABDEL FETTAH Dalila. Application de la chimométrie pour l'étude de la détermination spectrophotométrique simultanée de composés phénoliques dans des mélanges binaire et ternaire. Mémoire de Magister. Université A. Mira de Bejaia. /12/2014.
- [49]. AKSAS, Hamouche. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Résumé de Thèse de Doctorat, filière: génie des procédés, option: génie de l'environnement, Université M'hamed Bougara-Boumerdes. 2012/2013.
- [50]. N. Djebri, N. Boukhalifa, M. Boutahala, N. Chelali. Préparation des biomatériaux d'hydrogels à base d'argile et d'alginate (algues brunes): application environnementale. Algérie. *Journal of Environmental Science and Technology*. 13/12/2017.
- [51]. A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. Bencheikh Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux. France. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials*. 30 October 2009.
- [52]. Siragi D. B. MAAZOU, Halidou I. HIMA, Maman Mousbahou MALAM ALMA, Zanguina ADAMOU et Ibrahim NATATOU. Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de Balanites Aegyptiaca. *International Journal of Biological and Chemical Science*. December 2017.

- [53]. Ousmaila Sanda Mamane, Adamou Zanguina, Ibrahim Daou, Ibrahim Natatou. Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de *Balanites Eagyptiaca* et de *Zizyphus Mauritiana*. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*. 23/10/ 2016.
- [54]. Morvan Clotaire Nko'o Abuiboto, Jérôme Avom et Richard Mpon. Properties of activated carbon prepared from residues of African pearwood (*Baillonella toxisperma* Pierre) and tested by iodine adsorption from aqueous solution. *Journal of Water Science* . (2016) .
- [55]. BENCHABANE, Salima. BENNACER, Sonia. Etude cinétique et optimisation par la méthode des surface de réponses de l'adsorption du phénol sur le charbon actif. Master en Chimie, spécialité : Analyse chimique . 2015-2016.
- [56]. Sumrit Mopoung, Phansiri Moonsri, Wanwimon Palas et Sataporn Khumpai. Caractérisation et propriétés du charbon actif préparé à partir de graines de tamarin par activation de KOH pour l'adsorption de Fe (III) à partir d'une solution aqueuse. *Scientific World Journal* /10.1155/2015/41596
- [57]. O. Abdelwahab, N.K. Amin. Adsorption du phénol à partir de solutions aqueuses par les fibres de *Luffa cylindrica*: études cinétiques, isothermes et thermodynamiques. *Journal égyptien de la recherche aquatique* (2013) 39, 215–223.
- [58]. K.Munusamy, R.S. Somani et H.C. Bajaj, «Carbone des graines de Tamarind: préparation et absorption de méthane», *BioResources*, vol. 6, non. 1, pages 537–551, 2011.
- [59]. Tang Yu-bin, Liu Qiang, Chen Fang-yan. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. *Chemical Engineering Journal* 203 (2012) 19–24
- [60]. M. de la Luz-Asunción, V. Sánchez-Mendieta, A. L. Martínez-Hernández, V. M. Castaño, and C. Velasco-Santos. Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions by Carbon Nanomaterials of One and Two Dimensions: Kinetic and Equilibrium Studies. *Journal of Nanomaterials*. 2015, ID 405036, 14
- [61]. H. Cherifi, B. Fatiha et H. Salah, « Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons », *Applied Surface Science*, vol. 282, p. 52–59, 2013.
- [62]. M. A. Kader, M. R. Islam, M. Parveen, H. Haniu et K. Takai, «Pyrolysis decomposition of tamarind seed for alternative fuel», *Bioresource Technology*, vol. 149, pages 1-7, 2013.
- [63]. Jiaojiao Kong, Qinyan Yue, Lihui Huang, Yuan Gao, Yuanyuan Sun, Baoyu Gao, Qian Li, Yan Wang. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation. *Journal de génie chimique* 221 (2013) 62–71.

- [64]. C.R. Girish and Victoria Ramachandra Murty. Adsorption of Phenol from Aqueous on Using Lantana camara, Forest Waste: Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Studies. National Scholarly Research Notices, 2014, ID 201626, 16.
- [65]. Fayoud, S. Alami Younssi, S. Tahiri, A. Albizane. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). J.Mater.Environ.sci.6 (11) (2015) 3295-3306.
- [66]. Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Barron, J., Guerrero- Coronado, R.M. Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: Surface diffusion and kinetic models. Journal of Colloid and Interface Science 364 (2011) 195–204.
- [67]. Lu, Guocheng, Hao, Jiao, Liu, Liu, Ma, Hongwen, Fang, Qinfang, Limei, W.U., Wei, Mingquan, Zhang, Yihe. The adsorption of phenol by lignite activated carbon. Chin. J. Chem. Eng.2011.
- [68]. Gaurav Sharma, Amit Kumar, Mu Naushad, Alberto Garc'ia-Penas, Ala'a H. Al-Muhtaseb, Ayman A. Ghfar, Vikrant Sharma, Tansir Ahamad, Florian J. Stadler. Fabrication and characterization of Gum arabic-cl-poly(acrylamide) nanohydrogel for effective adsorption of crystal violet dye. accepted manuscript.3-9-2018.
- [69]. M. Djebbar, F. Djafri, M. Bouchekara, A. Djafri, Adsorption of phenol on natural clay. Appl Water Sci (2012) 2:77–86
- [70]. Ali Gundogdu, Celal Duran, H. Basri Senturk, Mustafa Soylak, Duygu Ozdes, Huseyin Serencam, and Mustafa Imamoglu. Adsorption of Phenol from Aqueous Solution on a Low-Cost Activated Carbon Produced from Tea Industry Waste: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Study. Chem. Eng. Data 2012, 57, 2733–2743
- [71]. AGNANE DAOUADI, FOUNAS MAHDI. Elimination du bleu de méthylène en phase aqueuse sur des solides de type aluminosilicates poreux (zéolithes et argile). Mémoire de Master .Filière: Génie des Procédés.Option : Génie Chimique. Université ABDERAHMANE MIRA - BEJAIA .2011-2012.
- [72]. Michael HorsfallJnr, Ayebaemi I. Spiff. Effects of temperature on the sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by Caladium bicolor (Wild Cocoyam) biomass.

- [73]. SALIM, BEKKOUCHE. Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons. Doctorat en Sciences En Génie des procédés. 2011/2012.
- [74]. A. RASHEED KHAN, HAJIRA TAHIR, FAHIM UDDIN et HAMEED, UZMA. Adsorption of Methylene Blue from aqueous Solution on the Surface of Wool Fiber and Cotton Fiber. *J. Appl. Sci. Environ. Mgt* . 2005 Vol. 9 (2) 29 – 35.
- [75]. Dorra Tabassi, Soumaya Harbi, Islem Louati and Bechir Hamrouni. Response surface methodology for optimization of phenol adsorption by activated carbon: Isotherm and kinetics study. *Indian Journal of Chemical Technology* .24, 2017, 239-255.
- [76]. Gładysz-Płaska, Agnieszka. Application of modified clay for removal of phenol and PO₄³⁻ ions from aqueous Solutions. *Adsorption Science & Technology* .2017, Vol. 35(7–8) 692–699.
- [77]. N.S. Yousef, Rania Farouq & Riham Hazzaa. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of nickel ions from aqueous solutions by an ionexchange resin: application of two and three parameter isotherm models. *Desalination and Water Treatment* . 57 (46), 2016 , 21925-21938.
- [78]. Weiwei Li, Junjuan Yan, Zhifeng Yan, Yuncai Song, Weizhou Jiao, Guisheng Qi, Youzhi Liu. Adsorption of phenol by activated carbon in rotating packed bed: Experiment and modeling. *j.Accepted Manuscript* .9 July 2018.
- [79]. A. Aarfane, A. Salhi , M. El Krati , S. Tahiri , M. Monkade ,E.K. Lhadi , M. Bensitel. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bot. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6) (2014) 1927-1939.

ANNEXE I

Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

Tableau : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels selon les catégories d'installations

a - Raffinage du pétrole

Paramètres	Unité	Valeur limite	Tolérance aux valeurs limite anciennes installations
Débit d'eau	m ³ .t ⁻¹	1	1.2
Température	°C	30	35
pH	-	5.5-8.5	5.5-8.5
DBO ₅	g.t ⁻¹	25	30
DCO	g.t ⁻¹	100	120
MES	g.t ⁻¹	25	30
Azote Total	g.t ⁻¹	20	25
Huiles et graisses	mg.L ⁻¹	15	20
Phénol	g.t ⁻¹	0.25	0.5
Hydrocarbures	g.t ⁻¹	5	10
Plomb	mg.L ⁻¹	0.5	1
Chrome 3+	mg.L ⁻¹	0.05	0.3
Chrome 6+	mg.L ⁻¹	0.1	0.5

Annexe

b - Industrie mécanique

Paramètres	Unité	Valeur limite	Tolérance aux valeur limite anciennes installations
Température	°C	30	30
pH	-	5.5-8.5	5.5-8.5
DCO	mg.L ⁻¹	300	350
Cyanure	mg.L ⁻¹	0.1	0.15
Cuivre	mg.L ⁻¹	0.7	1
Nickel	mg.L ⁻¹	0.7	1
Zinc	mg.L ⁻¹	2.5	3
Plomb	mg.L ⁻¹	0.7	1
Cadmium	mg.L ⁻¹	0.5	1
Hydrocarbures	mg.L ⁻¹	15	20
Phénol	mg.L ⁻¹	0.5	1
Métaux totaux	mg.L ⁻¹	20	25

ANNEXE II

a – Test préliminaire d’adsorption du phénol par la boue sèche :

t	qt
0	0
5	-2,347418
10	-3,755869
20	-4,812207
30	-4,812207
40	-5,164319
50	-5,516432
60	-5,985915

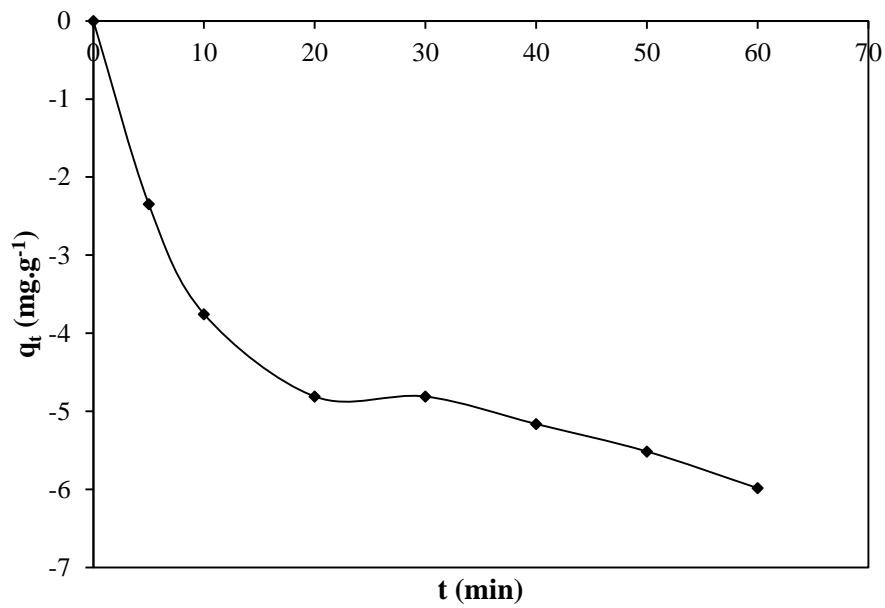
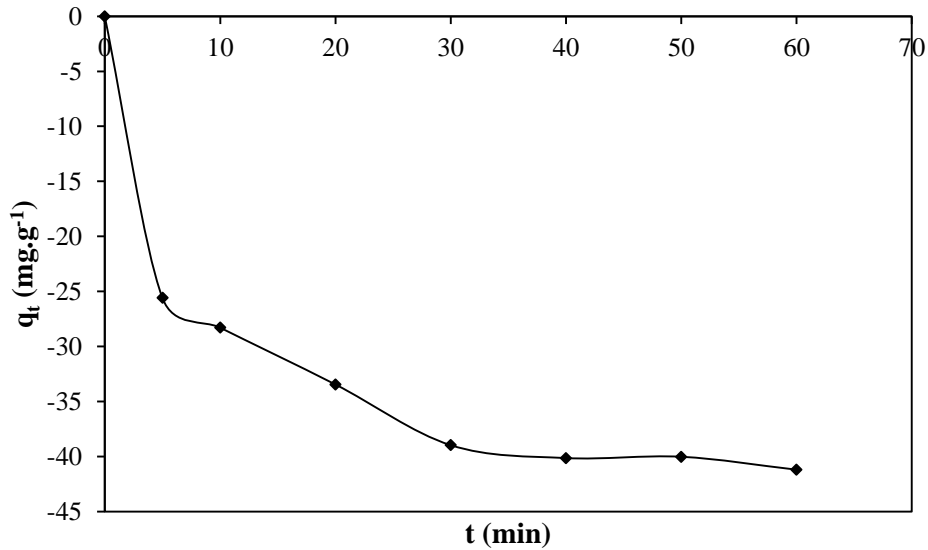


Figure 1 : Quantité adsorbée du Phénol par la boue sèche en fonction de temps ($m= 0.15$ g, $w = 300 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{naturel}}= 4.75$).

b – Test préliminaire d’adsorption du phénol par les coquilles de noix

t	q _t
0	0
5	-25,58685
10	-28,28638
20	-33,4507
30	-38,96714
40	-40,14085
50	-40,02347
60	-41,19718



**Figure 2 : Quantité adsorbée du Phénol par les coquilles de noix en fonction de temps
(m = 0.15 g, w = 300 tr.min⁻¹, T = 20°C, pH_{naturel} = 4.75).**

c – Test préliminaire d’adsorption du phénol par le gel de silice :

t	q _t
0	0
5	12,676056
10	4,2253522
20	8,9788733
30	11,091549
40	6,6901409
50	6,3380283
60	6,3380283

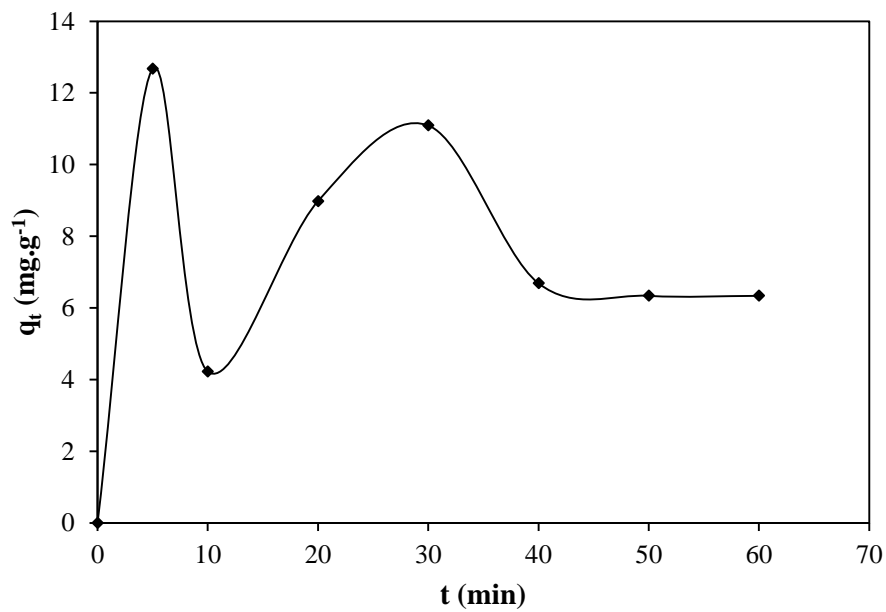


Figure 3 : Quantité adsorbée du Phénol par le gel de silice en fonction de temps ($m=0.15$ g, $w = 300$ $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{naturel}}= 4.75$).

ANNEXE III

La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de solution mère 1000 mg.L⁻¹. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes : 0.5mg.L⁻¹ ; 1mg.L⁻¹ ; 2mg.L⁻¹ ; 3mg.L⁻¹ ; 4mg.L⁻¹ ; 5mg.L⁻¹ ; 6mg.L⁻¹ ; 7mg.L⁻¹.

Tableau : les concentrations de bleu de méthylène avec leur absorbance

C (mg/l)	A
0,5	0,079
1	0,194
2	0,363
3	0,586
4	0,795
5	0,943
6	1,154
7	1,357

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :

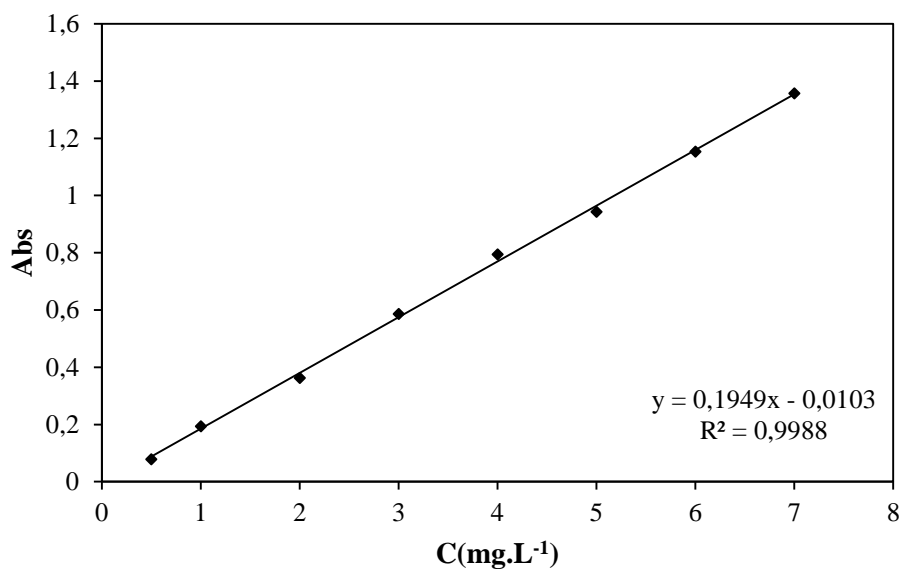


Figure 4 : La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Résumé

Résumé

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination du Phénol par le charbon actif en poudre (CAP) à partir de solution aqueuse. Le CAP a été caractérisé par mesure de pH de point de charge zéro (pH_{PZC}), du titrage de Boehm, d'infra rouge à transmission de fourrier (FTIR), d'indice d'iode et d'indice du bleu de méthylène. Les résultats obtenus révèlent que le pH_{PZC} est égale à **7,5**, la surface de CAP est riche en fonction de surface acide, constitué principalement de groupe hydroxyle et phénol(GIII) et les groupements d'acide carboxylique fort(GI), et enfin le CAP est de nature microporeuse.

L'effet des paramètres opératoires sur la cinétique d'adsorption du Phénol par CAP montre que l'augmentation de la masse d'adsorbant de 0,1 à 0,4 g entraîne une diminution de la quantité du Phénol adsorbée, la masse optimale trouvée est de 0,15g. L'augmentation de la concentration initiale du Phénol est accompagnée par l'augmentation de la force motrice qui favorise l'accroissement de la quantité d'adsorbat fixée sur le CAP. La vitesse d'agitation et la force ionique non pas un effet remarquable sur l'élimination du Phénol. L'élévation de la température au-delà de la valeur optimale estimée à 20°C avait pour conséquence la diminution de la quantité du Phénol adsorbée. Le pH basique est défavorable pour l'adsorption.

Les isothermes d'adsorption du Phénol sur CAP aux températures de 20,30 et 40°C présentées une allure du type H, indiquant une grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

La modélisation des équilibres d'isothermes d'adsorption par plusieurs modèle d'isotherme nous renseigne que les deux isothermes de Freundlich et Langmuir (II) peuvent décrire les données d'équilibre d'adsorption du Phénol par CAP, le modèle de Temkin nous informe que le processus élémentaire d'adsorption est exothermique. L'énergie moyenne d'adsorption ($E= 0,59 \text{ KJ.mol}^{-1}$) calculée par le modèle de Dubinin-Radushkerich montre que le processus d'adsorption est physique. L'isotherme de Fowler-Guggenheim et Kiselev ne sont pas applicable aux données d'équilibre, et nous renseigne que l'interaction entre les molécules adsorbées est attrayante et qu'il n'y a pas de formation de complexe entre les molécules adsorbées.

La cinétique d'adsorption du Phénol par CAP suit très bien le modèle cinétique de pseudo second ordre. Alors que le mécanisme d'adsorption était trouvé contrôlé pas la diffusion intraparticulaire. L'étude thermodynamique montre que l'adsorption est exothermique et spontanée.

Les mots clés : Phénol, CAP, Adsorption, Isotherme, Cinétique.

Abstract

The aim objective of this work is to study the elimination of Phenol by powder activated carbon (PAC) from aqueous solution. The PAC was characterized by measurement of pH_{PZC} , Boehm titration, Fourier Transmission Infrared (FTIR), iodine index and methylene blue index. The results obtained show that the pH_{PZC} is 7.5, the PAC surface is rich by acid surface function consisting mainly of hydroxyl group and phenol (GIII) and strong carboxylic acid (GI) groups, and finally the nature of PAC is microporous.

The effect of the operating parameters on the kinetic adsorption of Phenol by PAC shows that the increase in adsorbent mass from 0.1 to 0.4 g causes a decrease in adsorbed quantity, the optimal mass found is 0.15 g. The increase in the initial Phenol concentration is accompanied by the increase in motive power, which favors the increase of the amount of adsorbate fixed on the PAC. The stirring speed and the ionic strength have not a remarkable effect on the elimination of Phenol. Raising the temperature above the optimum value estimated at 20°C, resulted in a decrease in the amount adsorbed. The basic pH is unfavorable for adsorption.

Phenol adsorption isotherms on PAC at temperatures of 20, 30 and 40 ° C presented an H-type pattern, indicating a high affinity between the adsorbent and the adsorbate.

The modeling of adsorption isotherms equilibria by several isothermal models informs us that the two isotherms of Freundlich and Langmuir (II) can describe the equilibrium adsorption data of Phenol by PAC, Temkin informs us that the Elemental adsorption process is exothermic. The average adsorption energy ($E = 0.59 \text{ KJ.mol}^{-1}$) calculated by Dubinin-Radushkerich shows that the adsorption process is physical. The Fowler-Guggenheim and Kiselev isotherms are not applicable to equilibrium data, and they inform us that the interaction between the adsorbed molecules is attractive and that there is no complex formation between the adsorbed molecules.

Phenol adsorption kinetics by PAC follows very well the kinetic model of pseudo second order. While the adsorption mechanism was found to be controlled by intraparticle diffusion model. The thermodynamic study shows that the adsorption is exothermic and spontaneous.

Key words: Phenol, PAC, Adsorption, isothermal, kinetic.