

الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME  
D'INGENIEUR D'ETAT EN SCIENCES DE LA MER

OPTION : ENVIRONNEMENT

Thème :

**Dépollution des eaux phénoliques par le charbon  
actif à base de noyau d'olive**

Présenté par :

- M<sup>lle</sup> GUERNICHE Yasmine.
- M<sup>lle</sup> HORRI Wassila.

Soutenu le 29/06/2015 devant le jury suivant :

<b>Dr M<sup>ed</sup>. DRICHE</b>	<b>Maître de conférences (B)</b>	<b>(ENSSMAL)</b>	<b>Président</b>
<b>Dr S. HAMDI</b>	<b>Maître de conférences (A)</b>	<b>(ENSSMAL)</b>	<b>Promotrice</b>
<b>Mme N LAHMER</b>	<b>Maître assistantes</b>	<b>(ENSSMAL)</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mme N. KHELIFA</b>	<b>Maître assistantes</b>	<b>(ENSSMAL)</b>	<b>Examinatrice</b>

Promotion : (2014 /2015)



الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME  
D'INGENIEUR D'ETAT EN SCIENCES DE LA MER

OPTION : ENVIRONNEMENT

**Thème :**

**Dépollution des eaux phénoliques par le charbon  
actif à base de noyau d'olive**

Présenté par :

- M<sup>lle</sup> GUERNICHE Yasmine.
- M<sup>lle</sup> HORRI Wassila.

Soutenu le 29/06/2015 devant le jury suivant :

<b>Dr M<sup>ed</sup>. DRICHE</b>	<b>Maître de conférences (B)</b>	<b>(ENSSMAL)</b>	<b>Président</b>
<b>Dr S. HAMDI</b>	<b>Maître de conférences (A)</b>	<b>(ENSSMAL)</b>	<b>Promotrice</b>
<b>Mme N LAHMER</b>	<b>Maître assistantes</b>	<b>(ENSSMAL)</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mme N. KHELIFA</b>	<b>Maître assistantes</b>	<b>(ENSSMAL)</b>	<b>Examinatrice</b>

**Promotion : (2014 /2015)**

## Remerciement

*Nous remercions DIEU tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail*

*Tout d'abord, on voudrait témoigner notre plus grande gratitude à notre promotrice Madame S.HAMDI d'avoir proposé ce thème, et d'avoir accepté de diriger ce travail qu'elle trouve ici l'expression de nos sincères remerciements pour sa disponibilité ainsi que pour les précieux conseils qu'elle nous a prodigués. Elle n'a jamais ménagé sa personne ni son temps pour le bon déroulement de ce travail. Encore merci pour votre soutien attentif et bienveillant.*

*Nous tenons à remercier Monsieur M<sup>ed</sup> DRICHE de nous avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury, qu'il trouve ici l'expression de notre profond respect. Un grand merci également à Madame N.khélifa et Madame N.Lahmer qui ont bien voulu faire partie du jury et d'apporter leurs vives contributions à l'enrichissement de ce travail par leurs commentaires constructives, leur bon sens et leur expérience.*

*Nous voudrions d'abord témoigner notre reconnaissance à nos parents. La réalisation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans leur soutien moral et affectif. Nous les remercions de nous avoir donné un environnement familial et matériel idéal.*

*Merci également à tous les professeurs et corps pédagogique qui ont contribué à notre formation durant ces cinq années passées à l'ENSSMAL.*

*Toute l'équipe du laboratoire de l'ENSSMAL, Monsieur Mekki et Monsieur Youcef pour leur disponibilité, leur soutien, leur conseils .*

*Merci également à toutes les personnes qui ont pris le temps de nous faire partager leurs connaissances et leurs expériences : M<sup>ell</sup>N.DJAHNIT, M<sup>ell</sup>M. KERAGHEL sans oublier M<sup>r</sup> M. ZARROUKI .*

*Que tous les amis et camarades de promotion trouvent en ce travail l'expression de notre profonde gratitude pour leur agréable compagnie, leur franche camaraderie et leur amitié précieuse. Pour ces années passionnantes, du fond du cœur : MERCI.*

*Pour finir, nous prions le seigneur Dieu pour que nos aptitudes et nos travaux futurs puissent servir notre pays et le rendre toujours meilleur*



# *Dédicace*

*A la mémoire de ma très chère Mère qui ma soutenu dans tous les domaines de la vie, particulièrement mes études à toi maman je te dis mille fois merci.*

*A Mon père qui sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici*

*A mon frère et ma sœur et son marie qui me soutiennent quoi qu'il en soit, m'encouragent et m'offrent la joie de vivre, qui représentez mon monde.*

*A ma nièce « Ibtisam » et mon neuve Hacin*

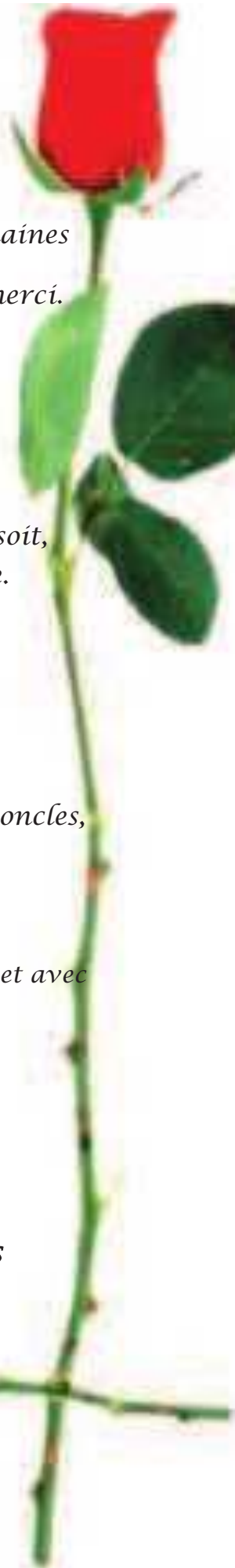
*A ma grande famille et spécialement mamas et babas, mes tontes, mes oncles, et mes cousins.*

*A mon chère amie mon binôme Wassila qui m'a supporté durant cette année et avec laquelle j'ai trouvé l'entente dont j'avais besoin.*

*A mes chères amies*

*A tous ceux qui nous sont chers*

*Yasmine*



# Dédicace

*Ames très chers parents*

*A mon chère frère: seif Eddine.*

*A mes chères sœurs :*

*fatima et son mari maamer et leurs filles aya et  
doaa*

*Linda et son mari omar et sont fils  
akram*

*karima et kamar.*

*A tout ma famille.*

*A toi yasmine, mon binôme, mon amie, ma soeur.*

*A tous mes amies.*



*Wassila*

## Liste des abréviations

Symbole	Définition
COT	Carbone Organique Totale
CODB	Carbone Organique Dissous Biodégradable
COIM	Complexe Organo- Inorgano Monotmorillonite
HPa	Hecto Pascale
KPa	Kilo Pascale
MPa.S	mili Pascale. seconde
O M S	Organisation Mondial de Santé

## Liste des Figures

N° de Figure	Titre	Page
1	Structure de phénol	15
2	Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide	23
3	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles	26
4	Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique	28
5	Schématisme de la structure de charbon actif	30
6	Structure des pores du charbon actif	31
7	Les étapes du prétraitement.	33
8	Les étapes de décantation et la coagulation-floculation.	34
9	Représentation diagonale des étapes de choix de la granulométrie	39
10	Dispositif à multipostes muni d'un agitateur	42
11	Représentation graphique d'un balayage d'une solution phénolique obtenu par Survyskan (logiciel communiqué avec spectrophotomètre UV-visible)	54
12	Représentation graphique de la courbe d'étalonnage	54
13	Représentation graphique de l'effet de l'agitation sur la cinétique d'adsorption	55
14	Représentation graphique montre l'effet de la granulométrie sur la cinétique d'adsorption	56
15	Représentation graphique de l'influence de la masse d'adsorbant sur la cinétique d'adsorption	57
16	Représentation graphique de l'influence de la concentration initiale sur la cinétique d'adsorption	58
17	Représentation graphique de l'influence de la température sur la cinétique d'adsorption	
18	Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain à 20°C et 100mg/l, pH=4,6, 0,2g de CAG pour V=50ml	60
19	Représentation graphique de l'évolution du rendement dans le temps	
20	Représentation graphique du modèle pseudo second ordre de type 1	62
21	Représentation graphique de la cinétique expérimentale et cinétique calculé par le modèle du pseudo second ordre de type 1	63
22	Représentation graphique des isothermes à différentes concentrations à 20°C	64
23	Représentation graphique de l'influence du pH sur l'adsorption	65
24	Représentation graphique de l'influence de température sur l'adsorption	66

25	Représentation graphique de l'effet de la quantité de l'adsorbant sur l'isotherme d'adsorption à 20°C	67
26	Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de freundlich	69
27	Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de langmuir	
28	Représentation graphique comparaison entre les isothermes expérimentales et celui de freundlich et langmuir	70
29	Représentation graphique de la comparaison de la cinétique d'adsorption du phénol et bleu de méthylène	72

## Liste des Tableaux

N° de Tableau	Titre	Page
1	Les caractéristiques physiques du phénol	16
2	Différence entre adsorption chimique et adsorption physique	22
3	Classement et caractéristiques des pores	30
4	Les concentrations et les volumes prélevés	41
5	Les modèles les plus utilisés dans la modélisation de la cinétique d'adsorption en phase liquide-solide	46
6	Les modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide -solide	47
7	Les hypothèses des modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide-solide	48
8	Résultats de l'analyse spectrophotomètre uv-visible des solutions de phénol	54
9	Les paramètres du modèle pseudo second ordre de type 1	62
10	Les résultats de l'influence de la quantité de l'adsorbant sur les isothermes d'adsorption	67
11	Les paramètres de langmuir et freundlich	68
12	Représente une comparaison concernant les conditions expérimentales de la cinétique d'adsorption	72
13	Les paramètres thermodynamiques d'adsorption	75

# Sommaire

---

## Sommaire

Introduction.....	15
-------------------	----

### Chapitre I : synthèse bibliographique

<b>I.1. Phénol.....</b>	<b>18</b>
I.1.1 Définition .....	18
I.1.2 Propriétés physiques .....	18
I.1.3 Propriétés chimiques .....	19
I.1.4 Utilisation du phénol .....	19
I.1.5 Pollution des eaux par le phénol .....	20
I.1.6 Impact des phénols sur l'environnement .....	20
I.1.7 Toxicité .....	20
I.1.7.1 Toxicité chez l'homme .....	21
I.1.7.2 Toxicité chez l'animal .....	21
I.1.8 Traitement des eaux phénoliques .....	22
I.1.8.1 Les techniques destructives .....	22
I.1.8.2 Les méthodes permettant de récupérer .....	22
I.1.9 L'adsorption du phénol et de ses dérivés sur charbon actif.....	23
<b>I.2. Adsorption .....</b>	<b>24</b>
I.2.1 Généralités .....	24
I.2.2 Définition de l'adsorption .....	24
I.2.3 Types d'adsorption .....	24
I.2.3.1 Adsorption chimique ou chimisorption .....	25
I.2.3.1 Adsorption physique ou physisorption .....	25
I.2.4 Description du mécanisme d'adsorption .....	26
I.2.5 Facteurs influençant l'adsorption .....	27

## Sommaire

---

I.2.5.1 Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant .....	27
I.2.5.2 Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat .....	27
I.2.5.3 Les propriétés physico-chimiques du milieu .....	28
I.2.6 Cinétique d'adsorption .....	28
I.2.7 Les isothermes d'adsorption .....	29
I.2.7.1 Définition .....	29
I.2.7.2 Classification des isothermes d'adsorption .....	30
<b>I.3 Le charbon actif</b> .....	<b>32</b>
I.3.1 Principe et définition .....	32
I.3.2 Différents types de charbon actif .....	33
I.3.2.1 Charbon Actif en Grain (CAG) .....	33
III.2.2 Charbon actif en poudre (CAP) .....	34
I.3.3 Structure du charbon actif .....	34
I.3.3.1 Texture .....	34
I.3.3.2 Propriétés superficielles .....	35
I.3.4 Utilisation industrielle du charbon actif .....	36
I.3.4.1 Traitement des eaux par charbon actif .....	36
I.3.4.1.1 Traitement préliminaire .....	36
I.3.4.1.2 Traitement primaire .....	37
I.3.4.1.3 Traitement secondaire (biologique) .....	38
I.3.4.1.4 filtration sur charbon actif .....	39
I.3.5 Régénération du charbon actif .....	40
I.3.5.1 Régénération à la vapeur .....	40
I.3.5.2 Régénération thermique .....	40
I.3.5.3 Régénération chimique .....	40
I.3.5.4 Régénération biologique .....	40

## Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1 Matériels .....	42
II.1.1 Petits matériels .....	42
II.1.2 Appareillages.....	42
II.1.3 Produits .....	42
II.1.3.1 Les caractéristiques du charbon actif .....	43
II.1.3.1.1 La granulométrie .....	43
II.1.3.1.2 Humidité .....	44
II.2 Méthodes .....	44
II.2.1 Protocoles expérimentaux .....	44
II.2.1.1 Conditionnement de la verrerie .....	44
II.2.1.2 Préparation et étalonnage de la solution du phénol .....	44
II.2.1.2.1 Préparation de la solution mère.....	44
II.2.1.2.2 Préparation des solutions filles et la gamme étalon.....	45
II.2.2 Spectrophotométrie UV- Visible .....	45
II.2.3 Principe de la loi de Beer Lambert .....	46
II.2.4 Mode opératoire des essais en batch .....	46
II.2.5 Equilibre d'adsorption .....	47
II.2.6 Influence de quelques paramètres sur la capacité de l'adsorption .....	48
II.2.6.1 Influence de l'agitation .....	48
II.2.6.2 Influence de la granulométrie .....	48
II.2.6.3 Influence de la concentration .....	48
II.2.6.4 Influence de la température .....	48
II.2.6.5 Influence de la quantité d'adsorbant .....	48
II.2.7 Cinétique d'adsorption .....	49

## Sommaire

---

II.2.8 Isothermes d'adsorption .....	49
II.2.8.1 Variation de la quantité de l'adsorbant .....	49
II.2.8.2 Variation de la température .....	50
II.2.8.3 Variation du pH .....	50
II.2.9 Modélisation de l'adsorption .....	50
II.2.9.1 Validation des modèles de cinétique d'adsorption.....	54
II.2.9.2 Validation des modèles d'isothermes d'adsorption .....	54
II.2.10 Thermodynamique d'adsorption (Aspect énergétique).....	55

### Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Les caractéristiques du charbon actif .....	58
III.1.1 Granulométrie .....	58
III.1.2 Humidité .....	58
III.2 La courbe d'étalonnage du phénol .....	58
III.3 Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption.....	60
III.3.1 Influence de l'agitation sur l'adsorption du phénol .....	60
III.3.2 Influence de granulométrie sur l'adsorption du phénol.....	61
III.3.3 Influence de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption du phénol .....	61
III.3.4 Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol .....	62
III.3.5 Influence de la température sur l'adsorption du phénol.....	63
III.4 Etude de la cinétique d'adsorption du phénol .....	64
III.4.1 Cinétique d'adsorption .....	64
III.4.2 Modélisation de la cinétique .....	66
III.5 Isothermes d'adsorption .....	68
III.5.1 Influence des paramètres sur l'adsorption .....	69
III.5.1.1 Influence du pH sur l'adsorption .....	69

## Sommaire

---

III.5.1.2 Influence de la température sur l'adsorption .....	71
III.5.1.3 Influence de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption.....	71
III.5.1.4 Modélisation des isothermes .....	72
III.6 Comparaison entre l'isotherme expérimentale avec celui de Freundlich et Langmuir ...	75
III.7 Comparaison .....	76
III.7.1 Comparaison avec d'autres adsorbats .....	76
III.7.2 Comparaison par rapport à l'adsorbant .....	78
III.8 Etude Thermodynamique .....	80
Conclusion .....	82
Références bibliographiques.....	85
Annexes.....	91
Résumé	

# Introduction

## Introduction

La pollution des eaux est devenue une réalité incontestable, le problème est mondial, dans certains secteurs, il est devenu suffisamment aigu pour que les autorités prennent des mesures contraignantes. Cette situation est une conséquence directe de l'industrialisation du monde moderne, du développement des cultures intensive dans le domaine agricole et du boom démographique du vingtième siècle.

En effet, les effluents rejetés par les usines et l'utilisation à grande échelle de pesticides, d'engrais et de carburants constituent des sources multiples de la pollution de l'eau. En plus de cela, l'eau est de plus en plus rare à cause des sécheresses répétées liées directement au réchauffement de l'atmosphère. (BEKKOUCHE, 2012)

Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique. (DJEBAR, 2013) A titre d'exemple, les phénols constituent une importante source de pollution.(HADJ-MAHAMMED *et al.*, 2005)

Les composés phénoliques sont considérés comme des polluants majeurs pour l'environnement d'après EPA'S, ils ont des effets toxiques et cancérigènes, à cause de leur bioaccumulation. Ces composés sont stables et ont une solubilité significative dans l'eau, leur élimination jusqu' un seuil non nocif, c'est-à-dire jusqu' un intervalle compris entre 0.1 et 1.0 mg/l, n'est pas aisée (BEKKOUCHE , 2012)

Différentes méthodes d'élimination de ces molécule organique on été développées. il est actuellement admis que l'adsorption sur charbon actif est une méthode de choix. En effet le nombre de publication sur l'adsorption de composées organique sur charbon actif est très important (GREGORIO *et* PIERRE-MARIE , 2007)

Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement a sa grande surface spécifique (DJEBAR , 2013) ,résistance aux haute température avec une capacité d'adsorption qu'est défini par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent a la surface (IBANEZ , 2002) .

De nos jours la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières non classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Elaborer des charbons activés à partir des déchets végétaux est intéressant du point de vue économique car c'est à partir de transformations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base. (HADJ-MAHAMMED *et al.*, 2005)

Nous nous somme intéressées aux propriétés absorbantes du charbon actif qui pourraient être utilisé dans le traitement des rejets. L'utilisation de ce dernier qu'est préparé a base de noyau d'olive s'inscrirait dans un cadre de développement durable, par l'aspect environnementale et sociétale ; mais il faut aussi tenir compte de l'aspect économique.

# Introduction

---

L'objectif d'intérêt général à long terme est triple :

- diminuer la pollution
- valoriser un déchet
- recycler des eaux

Afin de répondre à notre problématique nous avons examiné par des méthodes expérimentales menées au laboratoire de l'ENSSMAL. le pouvoir de rétention du charbon actif en grain vis-à-vis du phénol en vue de son élimination.

Les objectifs scientifiques plus précis de notre travail se résument en ces points :

- ✓ déterminer l'influence de la température, de pH, de la masse d'adsorbant, de la concentration de l'adsorbé et en fin l'équilibre d'adsorption.
- ✓ Comprendre la cinétique d'adsorption du phénol par le CAG à base de noyau d'olive.
- ✓ Etablir et modéliser les isothermes d'adsorption du phénol à fin de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.

Ce travail est articulé autour de 03 chapitres principaux :

- ❖ Une première partie intitulée « synthèse bibliographique » qui représente une généralité sur le phénol qui regroupe l'ensemble des caractères physiques et chimiques de ce dernier, son impact sur l'environnement et sa toxicité, ainsi son traitement, une étude détaillée du phénomène de l'adsorption qui fera l'objet d'une approche qualitative et quantitative et une description des principaux facteurs influençant l'adsorption, ainsi qu'un aperçu général sur le charbon actif
- ❖ Une deuxième partie intitulée « matériels et méthodes » où sont décrits le matériel utilisé au laboratoire, les protocoles expérimentaux et aux essais en batch ainsi qu'aux techniques d'analyse par spectrophotométrie UV
- ❖ Une troisième partie intitulée « Résultats et discussions », dans laquelle sont présentés les résultats relatifs à :
  - ✓ La caractérisation du charbon actif utilisé.
  - ✓ La cinétique d'adsorption.
  - ✓ Les isothermes d'adsorption.
  - ✓ L'influence de la variation de la masse.
  - ✓ L'influence de la concentration initial de l'adsorbé
  - ✓ L'influence de la variation du pH des solutions utilisées.
  - ✓ L'influence de la variation de la température.
  - ✓ L'étude thermodynamique.
  - ✓ Et une comparaison avec d'autre adsorbé et d'autre adsorbant

Nous concluons ce travail par une discussion des résultats, une conclusion où sont citées quelques perspectives concernant l'adsorbant utilisée dans le domaine de dépollution.

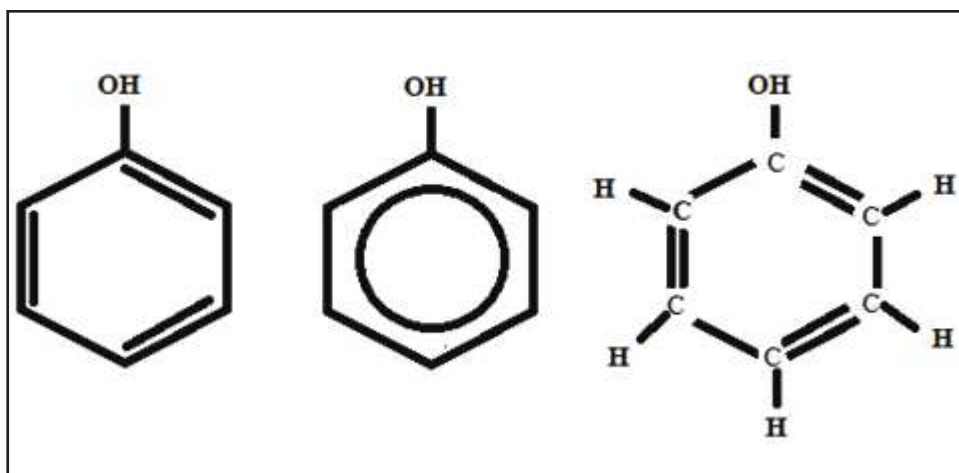
# Synthèse bibliographique

## I.1 Phénol

### I.1.1 Définition :

Le terme "phénol "désigne habituellement un ensemble de composés aromatiques avec un ou plusieurs groupes d'hydroxyles fixés directement sur le noyau du benzène.

Les composés phénoliques comprennent le phénol et ses dérivés substitués tels que les chlorophénols, les nitrophénols, les crésols, les diméthylphénols ou xylols (MESSROUK, 2011)



**Figure 1:** structure de phénol (La molécule de phénol ou hydroxybenzène C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)

### I.1.2 Propriétés physiques :

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguille incolore, hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois acre et douceâtre (limite olfactive=0.05 ppm)

En présence d'impureté, d'eau ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge.

À 25°C, le phénol est modérément soluble dans l'eau (environ 80 g /l) ; il est en toute proportion à partir de 65°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle. (DJEBAR, 2013)

## Synthèse bibliographique

Ses principes caractéristiques physiques sont les suivantes :

**Tableau 1:** les caractéristiques physiques du phénol (PELLIEUX, 2008)

A25°C et 101 KPa, 1ppm=3,91mg/m<sup>2</sup>

Masse molaire	94,11
Point de fusion	40,9°C
Point d'ébullition	181,8° C
Densité (D)	1,07
Viscosité dynamique	3,44 mPa.s
Pression de vapeur (aire=1)	3,24
Pression de vapeur	0,2hPa à20°C 3,5hPa à50°C 54hPa à100°C
Coefficient de partage :log Pow	1,47
Point d'éclair en coupelle fermée	79°C
Température d'auto-inflammation	715°C
Limite d'explosivité dans l'air(%en volume)	1,7%
Limite inférieure	8,6%
Limite supérieur	

### I.1.3 Propriétés chimiques :

- Le phénol peut réagir vivement avec les oxydants puissants.
- La réaction entre le phénol et de nombreuses substances (formaldéhyde, chlorure d'aluminium, nitrobenzène, nitrate de sodium, 1,3-butadiène.....)Peut être violente.
- À chaud, le phénol liquide attaque certains métaux (plomb, zinc, aluminium....) ainsi que certains plastiques, notamment le polyéthylène.
- pH : environ 5 pour une solution aqueuse à 50 g/l (20°C)
- La réduction du phénol en présence du zinc conduit au benzène (DJEBAR, 2013)

### I.1.4 Utilisation du phénol :

Le phénol est utilisé dans plusieurs domaines : (KANOURI, 2013)

- Industries des matières plastiques (phénolplastés).
- Industries des fibres synthétiques (polymides).

- Raffinage de pétroles.
- Industries pharmaceutiques.
- Fabrication de détergents, pesticides, colorants, additifs pour huiles, etc.....

### **I.1.5 Pollution des eaux par le phénol :**

Les sources de pollution possibles de la contamination par les composés phénoliques sont les suivantes :

- Les usines pétrochimiques.
- Les eaux résiduaires de raffineries.
- la dégradation des pesticides, fongicides et herbicides.
- Papeteries matières plastiques.
- les cokeries, les distilleries de goudron. (HIND, 2013)

### **I.1.6 Impact des phénols sur l'environnement :**

Le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie 3. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, il est nécessaire de traiter les solutions aqueuses de phénol, avant de les rejeter dans le milieu naturel (MANOLE-CREANCA, 2007).

- Certains dérivés du phénol sont cancérigènes (les chlorophénols).
- 3 à 5 mg/l est une dose mortelle pour les poissons.
- 0.1 à 0.2 mg /l ils deviennent impropres à la consommation.
- La norme de rejet du phénol est de 0.1 µg /l selon L'O.M.S.
- Le phénol est 17<sup>ème</sup> parmi les 50 matières polluantes les plus fréquentes (HIND, 2013)

### **I.1.7 Toxicité :**

Le phénol est adsorbé facilement par ingestion, par inhalation ou à travers la peau. Le phénol est éliminé rapidement, essentiellement dans l'urine, sous forme de dérivé sulfoconugué. La conjugaison intervient dans le foie et dans le tractus gastrointestinal. Une étude réalisée chez l'homme a montré qu'après 8 heures d'exposition à des vapeurs de phénol (6 à 20 mg/l). les sujets éliminent en 24 heures la totalité de la dose absorbée ; que l'adsorption ait eu lieu par inhalation

### **I.1.7.1 Toxicité chez l'homme :**

#### **a) Aigue :**

Les intoxications aiguës professionnelles sont rares et interviennent essentiellement par voie cutanée (produit répandu sur la peau), la surface exposée devient blanche, la douleur due à la brûlure ne se manifestant qu'avec retard en raison de l'action analgésique de produit.

La faible volatilité du phénol limitant des risques d'inhalation de concentration importante. 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 et de la susceptibilité individuelle du sujet (O.M.S, 2004)

Les symptômes apparaissent très rapidement (en 15 à 20 minutes) : maux de tête, faiblesse musculaire, troubles de la vision, respiration rapide et irrégulière.

Les projections sur l'œil de phénol ou de solutions concentrées provoquent une irritation sévère qui peut aller jusqu'à la destruction de la cornée s'il n'y a pas de décontamination immédiate (LAMY, 2005)

#### **b) Chronique :**

L'intoxication chronique se caractérise par des troubles digestifs (vomissements, difficulté à avaler, diarrhée), des troubles nerveux (maux de tête, vertiges) et des troubles cutanés (eczémas). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Dans les cas sévères, on note une atteinte hépatique et rénale (O.M.S, 2004)

### **I.1.7.2 Toxicité chez l'animal :**

Le phénol réduit l'activité enzymatique, des concentrations variant de 5 à 25 mg sont mortelles pour les poissons.

Parmi les effets sensibles observés chez les animaux de laboratoire, des transformations histopathologiques du foie et du thymus, la réduction du nombre de certaines cellules du sang, la suppression de la réaction immunitaire et des effets sur le système nerveux. (BOUAZZA, 2012; AYARI, 2004).

### **I.1.8 Traitement des eaux phénoliques :**

Comme le phénol et ses dérivés sont des produits toxiques et qu'ils ne sont pas biodégradables, ils présentent un réel problème pour les eaux polluées. Plusieurs sociétés environnementales considèrent les phénols comme des polluants à traiter prioritairement, car ils sont nocifs à faible concentration pour les organismes et sont des polluants dangereux en raison de leurs effets nocifs potentiels pour la santé humaine. (MOUAMER EMTASH, 2011)

Pour protéger la santé humaine et les écosystèmes de la haute toxicité de ces produits, un traitement efficace des eaux chargées en phénol doit être réalisé. C'est d'ailleurs une des priorités environnementales de tous les pays industrialisés.

Actuellement les effluents aqueux contenant du phénol, peuvent être traités par deux types de procédés. Au cours du traitement, le phénol peut être détruit, ou récupéré.

#### **I.1.8.1 Les techniques destructives :**

Les techniques les plus utilisées sont les réactions photocatalytiques (RAPHAËL HUCHON, 2006), les réactions d'oxydation (LEVINH HOANG, 2006), les réactions biologiques (AMROUCHE *et al.*, 2011).

#### **I.1.8.2 Les méthodes permettant de récupérer :**

le phénol sont l'adsorption (ADAK *et* PAL, 2006), les séparations par membrane telles que la pervaporation (HAO *et al.*, 2009), l'ultrafiltration (LAZAROVA *et* BOYADZHIEVA, 2004; ZENG *et al.*, 2008), l'extraction par membrane liquide (JUANG *et* HUANG, 2008).

### I.1.9 L'adsorption du phénol et de ses dérivés sur charbon actif :

Globalement, trois mécanismes ont été proposés pour expliquer l'adsorption du phénol sur charbon actif :

- les interactions dites  $\pi$ - $\pi$ ,
- la formation d'un complexe donneur - accepteur
- l'effet de solvant.

La présence de substituants supplémentaires sur le cycle du phénol aura une influence sur les capacités d'adsorption du charbon. La plupart des auteurs mettent en évidence l'influence de quatre paramètres qui peuvent présenter des effets antagonistes : la solubilité de la molécule, son hydrophobicité (pour les solutions aqueuses), l'influence des substituants sur la densité électronique du noyau aromatique et le pH de la solution. Les Interactions «  $\pi$ - $\pi$  » ont lieu entre les électrons  $\pi$  du noyau aromatique et les électrons  $\pi$  en surface du charbon actif, elles sont influencées par la nature des groupements fonctionnels en surface du charbon actif (donneur ou attracteur d'électrons) (AYRAL, 2009)

- Pour certains auteurs, la longueur de chaîne du substituant a aussi son importance. Ils ont conclu que l'adsorption augmente avec la longueur de chaîne et le nombre des substituants dans la molécule, mais n'ont proposé aucun lien avec la solubilité.
- Enfin, la place du substituant joue aussi un rôle important sur la capacité d'adsorption.

On a expliqué la meilleure capacité d'adsorption de la molécule de paranitrophénol comparé aux isomères méta- et ortho- par son encombrement stérique plus réduit : l'arrangement des molécules adsorbées peut alors être plus dense . (MANOLE-CREANCA, 2007)

Dans le mécanisme de formation d'un complexe donneur – accepteur, seuls les groupements carbonyles peuvent former un complexe donneur – accepteur. Le noyau aromatique du phénol, déficitaire en électrons, forme un complexe donneur - accepteur avec ces groupements C=O présents à la surface du charbon actif. L'oxygène est dans ce mécanisme donneur de paires d'électrons. Ce mécanisme permet d'expliquer pourquoi la présence de fonctions carbonyles sur un charbon favorise l'adsorption alors que les groupements de type carboxyliques et hydroxyles ont tendance à la diminuer (AYRAL, 2009)

## I.2 Adsorption

### I.2.1 Généralités :

Du fait du développement de différentes activités humaines, le secteur de l'eau demeure caractérisé par de nombreux problèmes, notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources eaux.

Dans ce contexte de nombreux procédés de traitement ont été élaborés, dont l'adsorption qui est bien adaptée pour éliminer une très grande variété de composés toxique dans notre environnement

### I.2.2 Définition de l'adsorption :

Le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois par KAYSER en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. (ERRAIS, 2011)  
Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs :

**Selon EDELINE, 1992** : « l'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide. »  
**ROBEL en 1989** a défini l'adsorption comme étant un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide/solide) ou (gaz/solide) on parlera donc du couple (adsorbat/adsorbant)  
Le solide est appelé alors adsorbant et la substance qui s'adsorbe l'adsorbat qui est appelée plus couramment soluté, afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

### I.2.3 Types d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature chimique ou physique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption. (BARKA, 2008).

## I.2.3.1 Adsorption chimique ou chimisorption :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques, covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est souvent irréversible, elle génère de fortes énergies d'adsorption, est favorisée par les températures élevées.

## I.2.3.2 Adsorption physique ou physisorption :

Contrairement à la chimisorption, la physisorption est prédominante à basses températures, et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals.

**Tableau 2:** différence entre adsorption chimique et adsorption physique (EL BAKOURI, 2006)

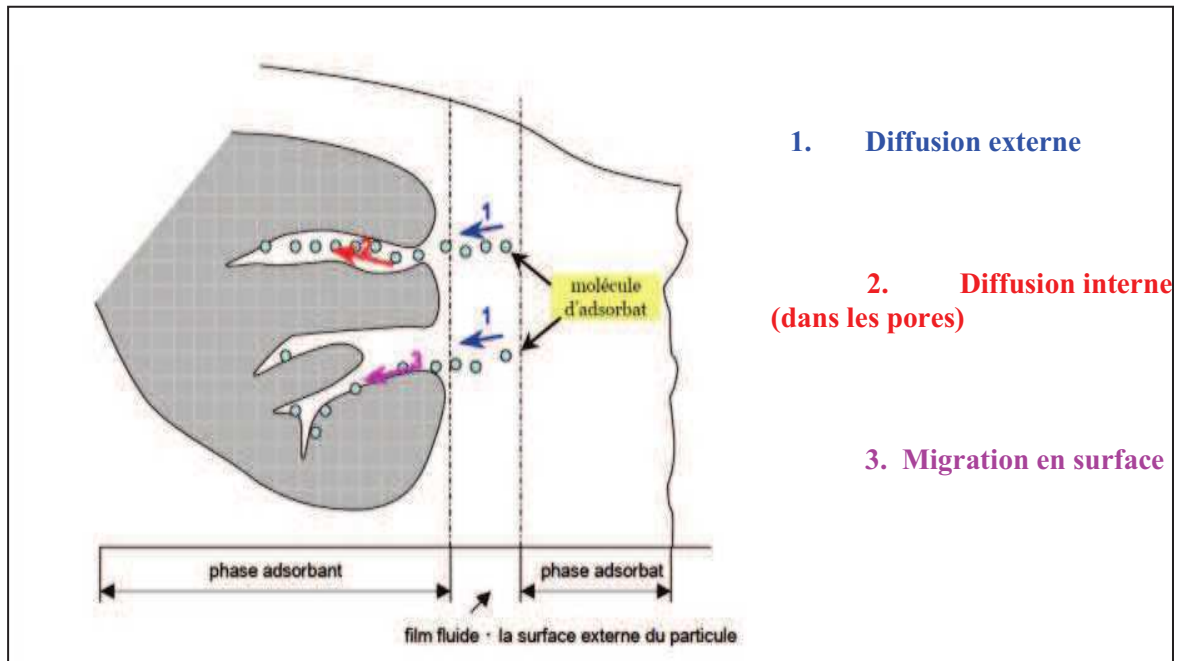
	<b>Adsorption chimique</b>	<b>Adsorption physique</b>
<b>Nature des interactions</b>	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant / adsorbat)	Liaisons faibles (Van de Waals)
<b>Quantité adsorbée</b>	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
<b>Caractère de la surface</b>	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
<b>Caractéristique du phénomène</b>	Spécifique	Non spécifique
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Ne dépasse pas 50 KJ/mol	De 100 à 1000 KJ/mol
<b>Vitesse d'adsorption</b>	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
<b>Réversibilité du phénomène</b>	Limitée	Très marquée
<b>Mobilité des espèces adsorbées</b>	Limitée	Très grande
<b>Influence de l'élévation de la température</b>	Faible et parfois favorable suite à l'activation de surface	Diminue avec l'augmentation de la température

## I.2.4 Description du mécanisme d'adsorption :

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes : (YAHIAOUI, 2012)

- Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules .le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide sur un lit d'adsorbant
- Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

Le mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide est donné par la figure :



**Figure 2** : mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide (KANOURI, 2013)

### **I.2.5 Facteurs influençant l'adsorption :**

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

#### **I.2.5.1 Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant :**

##### **❖ La surface spécifique :**

L'adsorption lui est proportionnelle. (EDELIN, 1992). Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption.

##### **❖ La porosité :**

La connaissance des dimensions et des volumes des pores présents dans un matériau est essentielle pour la compréhension des propriétés microscopiques de ces matériaux. En effet la porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption des composés organique aromatiques. Le charbon macroporeux a une meilleure capacité d'adsorption que le charbon mésoporeux dans le cas des macromolécules.

#### **I.2.5.2 Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat :**

##### **❖ La solubilité :**

D'après la règle de LUNDENIUS, moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. (TCHOBANOGLIOUS *et al*, 2002 in ERRAIS, 2011)

##### **❖ La polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant le plus polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine.

### I.2.5.3 Les propriétés physico-chimiques du milieu :

#### ❖ La température :

L'adsorption physique s'effectue à de basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer ma température du processus dès le départ.

En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle de 5-20°C (CARDOT, 2005)

#### ❖ L'humidité :

L'influence de l'humidité est considérée comme une compétition entre la molécule d'eau et le composé adsorbé.

#### ❖ Le pH :

Il influe sur la mobilité des métaux, il peut également déterminer la charge de surface des particules solides.

### I.2.6 Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption substances étudiées dans une phase liquide en fonction du temps. Repose sur la détermination des concentrations des Cette étude permet de fournir des informations relatives aux mécanismes et aux modes de transfert de solutés de la phase liquide à la phase solide.

Afin de représenter graphiquement une cinétique d'adsorption, il est nécessaire de calculer la quantité adsorbée  $Q_e$  à un temps  $t$ .

La quantité adsorbée est déterminée par l'équation suivante : (BAGHRICHE, 2008)

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad \dots\dots\dots (1)$$

Avec :

$Q_e$ : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

$C_0$  : Concentration initiale du colorant (mg/l) à  $t=0$ .

$C_t$  : Concentration du colorant (mg/g) à l'instant  $t$  du processus d'adsorption.

$V$  : Volume de la solution (substrat) (litre).

$m$  : Masse du support (g).

Le rendement de fixation ( $F$ ), est donné par l'équation suivante :

$$F (\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] * 100 \dots\dots\dots (2)$$

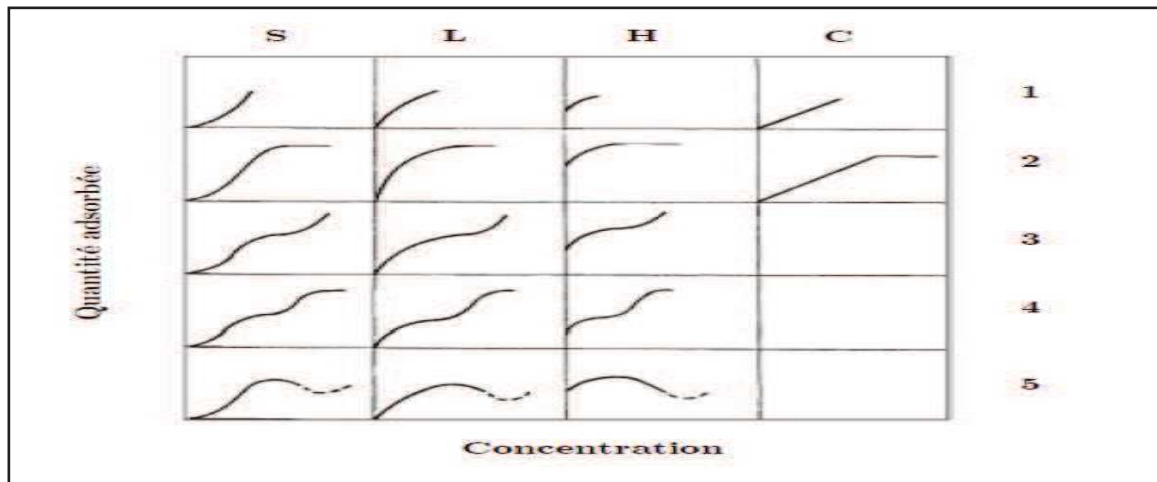
### **I.2.7 Les isothermes d'adsorption :**

#### **I.2.7.1 Définition :**

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

### I.2.7.2 Classification des isothermes d'adsorption :

Selon la classification de Giles (GILES *et al*, 1974), dans le cas de l'adsorption en phase liquide pour les solutions de faibles concentrations, quatre classes regroupant différentes formes d'isothermes peuvent être distinguées.



**Figure 3:** classification des isothermes d'adsorption selon Giles (GILES *et al*, 1974), dans le cas de l'adsorption en phase liquide pour les solutions de faibles concentrations

Ces types d'isothermes sont généralement associés aux propriétés physiques de l'adsorbant.

#### ➤ L'isotherme de type S :

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est obtenu lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable, donc le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide. L'effet coopératif explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'exemple typique est les composés organiques non polaires qui ont une faible affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbés facilement (LIMOUSIN, 2007).

### ➤ L'isotherme de type L :

La courbe est concave, on distingue généralement deux sous groupes avec ou sans plateau strict de saturation .Celle de Langmuir est la plus fréquente. Il est obtenu lorsque l'adsorption du solvant est facile et que les molécules adsorbées forment des plages à la surface de l'adsorbant. Dans ce cas la saturation progressive du solide rend l'adsorption difficile.

### ➤ L'isotherme de type H :

Ou l'isotherme à haute affinité. Représente un cas extrême du type L, où la pente d'origine est trop élevée, (car le composé à une si grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie semble thermodynamiquement impossible.) (HINZ ,2001 *in* LIMOUSIN, 2007). Elle est obtenue dans le cas où :

- Le soluté subit une adsorption chimique.
- Dans certains cas d'échanges d'ions.
- Dans l'adsorption des macromolécules.
- Lorsque les molécules s'agglomèrent en micelles ioniques.

### ➤ L'isotherme de type C :

La courbe est une droite passant par l'origine, caractérisée par un partage linéaire du soluté entre la phase liquide et la phase solide. Cela signifie que le rapport entre la concentration du composé retenu sur la phase solide et subsistant dans la solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution) ou (coefficient de partage) :  $K_d$  ou  $K_p$  (L. kg<sup>-1</sup>) (LIMOUSIN, 2007).

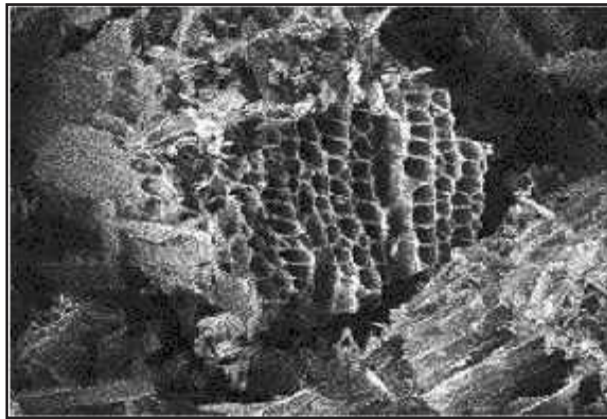
## I.3 Le charbon actif

### I.3.1 Principe et définition :

Le charbon actif fait parti d'une gamme de substances présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante de l'ordre de 500 à 1500 m<sup>2</sup> par gamme de charbon. Ces qualités confèrent au charbon actif un grand pouvoir d'adsorption. Ce processus physico-chimique est utilisé dans les filières d'eau potable pour fixer les substances impossibles à éliminer par un traitement classique. Les composés retenus sont les adsorbats et le charbon l'adsorbant. (CARDOT, 2005)

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, (BAGHRICHE, 2008) ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers (OMLIN *et al*, 2010)

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres (MELJAC, 2004) comme représenté sur la figure 4.



**Figure 4:** structure du charbon actif vu sous un microscope électronique (OMLIN *et al*, 2010)

### I.3.2 Différents types de charbon actif

#### I.3.2.1 Charbon Actif en Grain (CAG)

➤ **Définition :**

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption. (GUERRADI *et al.*, 2013)

➤ **Utilisation et buts :**

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique, est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Les pesticides sont les principaux micropolluants organiques.

L'efficacité d'un charbon dépend de :

- Sa nature,
- Des caractéristiques du micropolluant (taille, solubilité),
- Des conditions hydrauliques de filtration,

Il existe des compétitions inter polluants, comme par exemple entre les pesticides et le COT. La capacité d'adsorption pour un pesticide peut chuter d'un facteur 40 en cas d'eau à forte concentration en COT. Le phénomène de fixation étant réversible, la désorption des solutés adsorbés a lieu en cas de baisse de la concentration en micropolluants, ou d'augmentation en COT de l'eau à traiter.

L'élimination de la matière organique sous forme de carbone organique dissous biodégradable (CODB) fait appel aux phénomènes d'adsorption et de biodégradation. Cette bioélimination est rendue possible par la présence d'une biomasse colonisatrice de la surface du charbon. La colonisation du filtre demande 1 à 2 mois. On trouve des bactéries hétérotrophes de morphologie bacillaire gram- comme *pseudomonas* et *acinetobacter*, des bâtonnets gram+ de la famille de *bacillus*, quelque coque gram+ mais jamais de bactérie anaérobie strictes. (CARDOT, 2005)

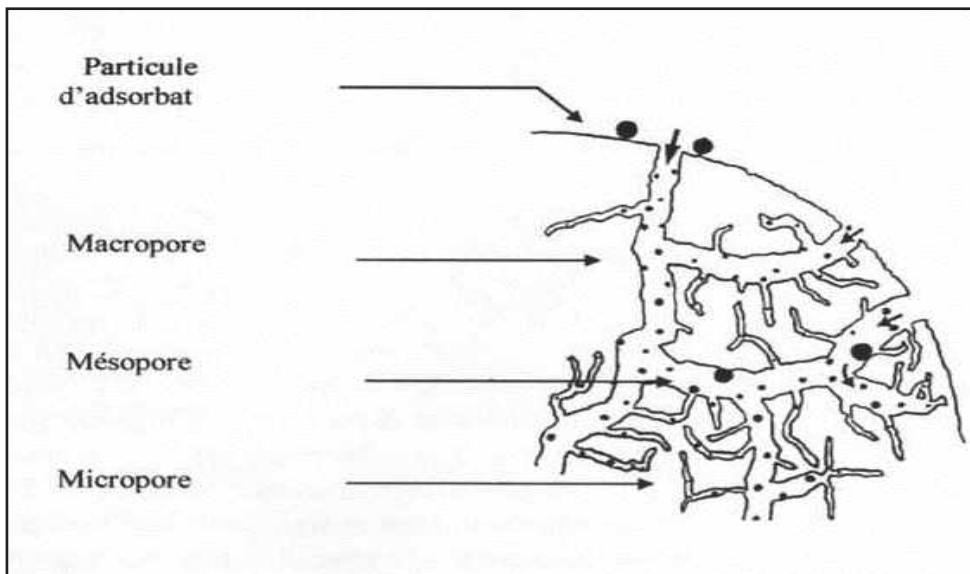
## I.3.2.2 Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide. (YAHIAOUI, 2012).

## I.3.3 Structure du charbon actif :

### I.3.3.1 Texture :

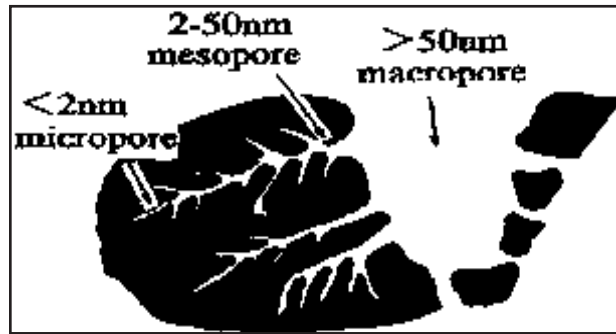
La texture du charbon actif est voisine de celle du graphite. Elle se présente sous la forme d'un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers. Cette structure définit des pores à l'intérieur de la particule de charbon. DUBININ à classé les pores en trois catégories différentes. (CARDOT, 2005)



**Figure 5:** Schématisation de la structure de charbon actif (CARDOT, 2005)

**Tableau 3:** classement et caractéristiques des pores. (CARDOT, 2005).

	Macropore	Mésopore	Micropore
Rayon en nm	50 - 100	1,8 - 2	< 1,8
Volume en ml .g <sup>-1</sup>	0,2 - 0,8	0,02 - 0,1	0,15 - 0,5
Surface massique en m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	0,5 - 2	25 - 75	95% surface totale



**Figure 6:** Structure des pores du charbon actif (GUERRADI, 2013)

La surface spécifique est la caractéristique essentielle pour permettre l'adsorption des solutés. En conséquence, Les macropores n'ont aucun rôle dans ce processus.

Les micropores représentant jusqu'à 95 % de la surface totale du charbon, sont les lieux d'adsorption. La taille des bactéries ne leur permettent pas de pénétrer à l'intérieur du charbon. Elles se développent en surface et forment un biofilm. (CARDOT, 2005).

### I.3.3.2 Propriétés superficielles

Les procédés de fabrication créent à la surface du charbon des groupements fonctionnels. On distingue des fonctions acides telles que RCOOH et ROH où R est un noyau aromatique de type benzénique. La nature des groupements basiques est peu connue. Ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et la potentielle électrocinétique du charbon actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires. (CARDOT, 2005)

### **I.3.4 Utilisation industrielle du charbon actif**

Le charbon actif est d'un très grand intérêt industriel vu son utilisation pour la gestion et le contrôle des déchets polluants aqueux et gazeux (ELABED, 2007). Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nanomètres (nm) tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures. (GUERRADI, 2013)

#### **I.3.4.1 Traitement des eaux par charbon actif**

Les eaux usées sont constituées d'eau, de matières de vidange, de déchets organiques et de détergents. En général, le traitement des eaux usées se fait en plusieurs étapes, ce traitement a pour objectif de débarrasser l'eau de certaines matières organiques, matières solides, nutriments, organismes pathogènes et autres polluants.

Les eaux usées peuvent subir trois traitements :

##### **I.3.4.1.1 Traitement préliminaire**

La première étape consiste à retirer les débris et les déchets grossiers de l'eau dès qu'elle entre dans l'usine, c'est-à-dire du bois, des vêtements, du plastique, du verre, du métal, du sable ou du gravier.

Cette étape de traitement ne permet d'éliminer que 10 à 15 % de la pollution initiale des eaux usées selon les trois étapes suivantes :

###### **a. Dégrillage**

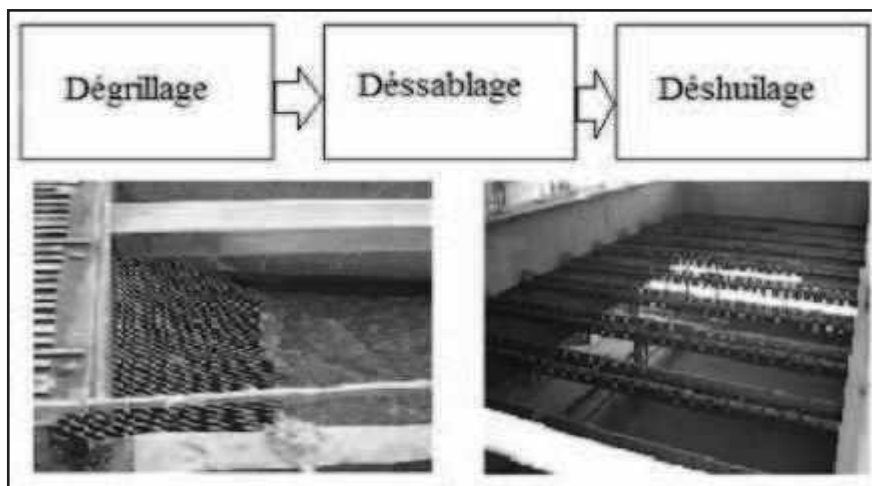
À l'arrivée dans la station, les eaux usées passent à travers des grilles dont les barreaux retiennent les déchets solides les plus grossiers (papiers, matières plastiques...). Il s'agit d'une simple étape de séparation physique

### b. Dessablage

Les sables et graviers susceptibles d'endommager les installations en aval (ensablement des conduites, des bassins, usure des pompes et autres organes métalliques...) se déposent au fond de bassins conçus à cet effet. Ils sont récupérés de différentes façons.

### c. Déshuilage et dégraissage

Il se fait par injection de fines bulles d'air qui permettent de faire remonter les huiles et les graisses en surface d'où elles sont éliminées



**Figure 7:** les étapes du prétraitement (GUERRADI, 2013) .

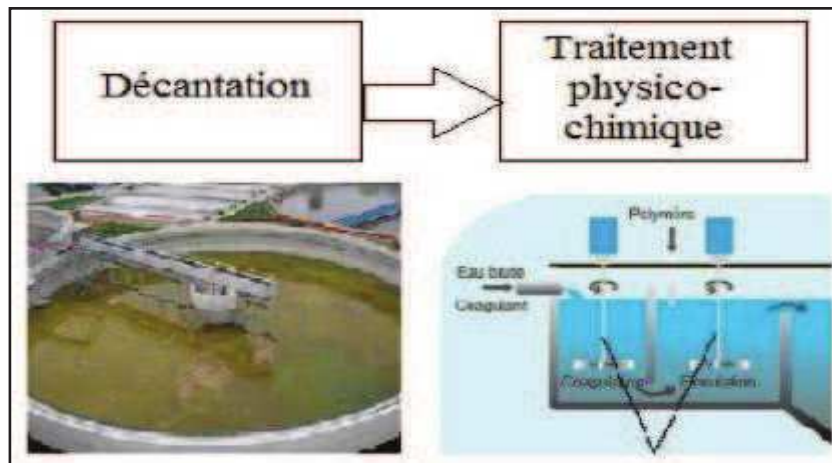
### I.3.4.1.2 Traitement primaire (physicochimique)

Les eaux usées entrent dans un bassin de décantation, le plus souvent de forme cycloniques et y restent pendant plusieurs heures, pour que les matières solides puissent se déposer dans le fond ; l'accumulation de ces matières entraîne la formation d'une couche de boues dite boues primaires.

Les matières solides plus légères, comme les matières grasses, les huiles et les graisses, restent à la surface pour former un chapeau de boue .

Les performances de la décantation peuvent être améliorées par l'adjonction de produits chimiques ou coagulants (sulfate d'alumine, chlorure ferrique) qui provoquent le regroupement ou bien l'agglomération des particules encore présentes en flocons. Ceux-ci s'agglomèrent et se déposent au fond du bassin par décantation (GUERRADI., *et al* 2013),

comme le résume la figure :



**Figure 8:** les étapes de décantation et la coagulation-floculation (GUERRADI, 2013) .

### I.3.4.1.3 Traitement secondaire (biologique)

Après décantation, l'effluent est introduit dans des bassins équipés de dispositifs d'aération (turbines, insufflation d'air...) où des microorganismes naturellement présents dans l'effluent qui décomposent les contaminants organiques.

Ces microorganismes exercent également un effet physique de rétention de la pollution par leur propension à se rassembler en films ou flocons.

Les techniques de traitements biologiques les plus couramment employées sont :

- Les boues activées
- Les lits bactériens (bactéries fixées)
- Les biofiltres
- Les procédés membranaires sont utilisés depuis quelques années
- Les procédés membranaires sont utilisés depuis quelques années

### **I.3.4.1.4 Filtration sur charbon actif**

Après les traitements préliminaires, primaires et secondaires, l'eau subit une filtration. Le système de filtration est composé de filtres avec des tailles différentes qui se composent de gravier ou sable et la plupart du temps de charbon actif.

Les filtres à charbon actif retiennent les matières en suspension (MES) et les micropolluants comme les pesticides et leurs sous-produits, les composés à l'origine des goûts et des odeurs.

Cette filtration sur charbon actif peut avoir lieu après la désinfection également car ils retiennent également les sous-produits de désinfection .

Afin d'assurer la filtration sur charbon actif, il existe des paniers de rétention qui sont conçus entièrement en acier inoxydable et sont d'une construction de haute qualité.

Ils sont facilement rechargeables avec des agents de sorption (charbon actif).

### **I.3.5 Régénération du charbon actif :**

Le charbon actif est un produit relativement coûteux, c'est pour cela qu'il est très souvent régénère, il existe quatre méthodes de régénération :

#### **I.3.5.1 Régénération à la vapeur**

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbés des produits très volatiles. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon.

#### **I.3.5.2 Régénération thermique**

Cette opération est réaliser par pyrolyse ou en brulant les matières organique adsorbées par les charbons actifs dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée.

C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant elle à quelques désavantages :

Très couteuse avec l'achat de plusieurs fours, il y à une perte de charbons de l'ordre 7-10%. L'utilisation des fours électriques réduit ces pertes.

#### **I.3.5.3 Régénération chimique :**

Procédé utilisant un solvant à une température de 100°C et avec un pH important. L'utilisation de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération.

#### **I.3.5.4 Régénération biologique :**

Bien que le procédé de la régénération biologique soit remis en question, le fait expérimental demeure : en condition aérobies, les bactéries sont capables de minéraliser la matière organique de charbon. (BAGHRICHE, 2008)

# Matériels et Méthodes

### II.1 Matériels

#### II.1.1 Petits matériels :

Les manipulations au laboratoire dans le cadre de notre étude ont nécessité la verrerie Suivantes :

- Erlenmeyers de 100ml, 250ml
- Eprouvettes de 10ml, 50ml
- Fioles jaugées de 1000ml ; 100ml ; 500ml ;
- Pro pipette ;
- Pipettes de 2ml, 5ml, 10ml ;
- Les autres matériels sont présentés dans le tableau 1 en annexe1

#### II.1.2 Appareillages :

Afin d'effectuer les expériences indispensables à la compréhension du phénomène d'adsorption, plusieurs appareils et systèmes de mesures sont utilisés.

- Un spectrophotomètre UV-VISIBLE + Cuvette en quartz
- L'étuve MEMMERT
- Bain thermostaté de marque MEMMERT SV 1422 muni d'un agitateur mécanique MEMMERT
- Les autres appareillages sont présentés dans le tableau 2 en annexe2 ; et les photos du matériel dans l'annexe 3

#### II.1.3 Produits :

Les produits consommables utilisés durant ce travail sont les suivants :

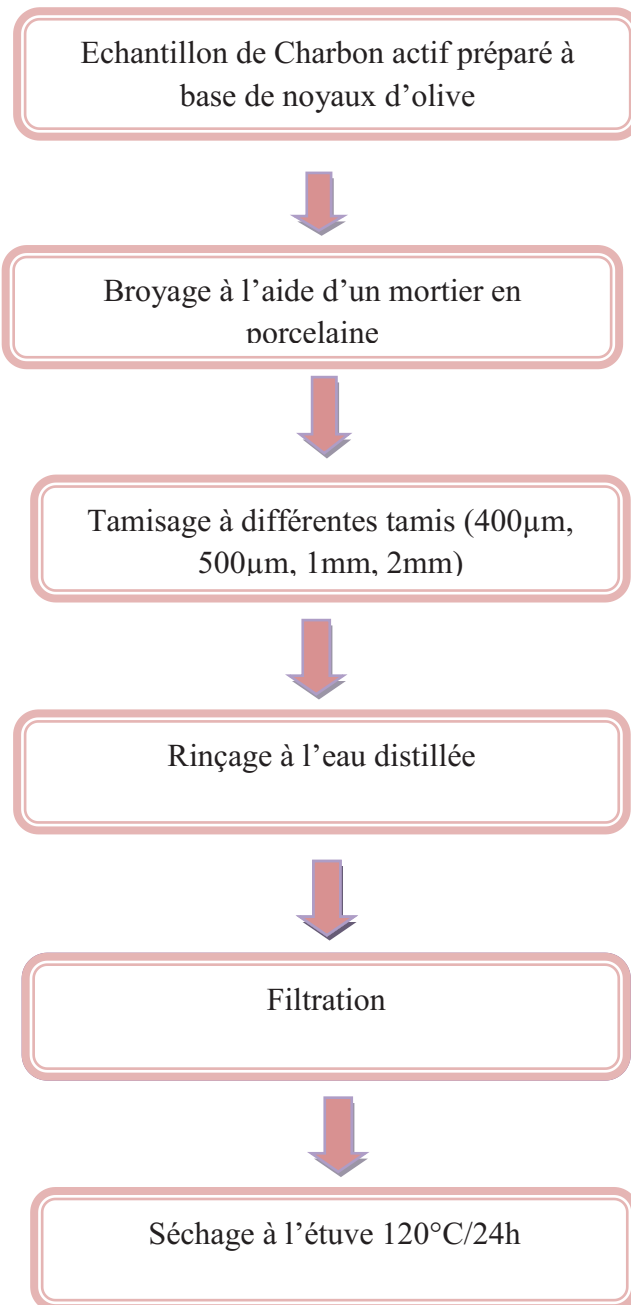
- Charbon actif à base de noyaux d'olive
- Phénol
- Acide chlorhydrique HCl (fabriquant Panreac,  $M_r = 36,46\text{g/mol}$  et de pureté 37%)
- Hydroxyde de sodium NaOH (fabriquant MERCK ,et de pureté 27%)
- pH= 7 (solution étalon) ; fabriquant HANNA instruments de pureté $\pm 0,01(25^\circ\text{C})$
- pH= 4 (solution étalon) ; fabriquant HANNA instruments de pureté $\pm 0,01(25^\circ\text{C})$
- les propriétés du phénol sont présentées dans le tableau 3 en annexe2

### II.1.3.1 Les caractéristiques du charbon actif :

Les caractéristiques texturales de l'adsorbant utiliser durant notre travail peuvent se résumer à :

#### II.1.3.1.1 La granulométrie :

Le choix de la granulométrie de charbon actif à base de noyau d'olive à nécessiter de passer par les étapes suivantes



**Figure 9:** Représentation diagonale des étapes de choix de la granulométrie.

**Nb** : lors de manipulation il est nécessaire de respecter un certain nombre de règles qui visent à faire un flaconnage correct et un étiquetage précis afin d'assurer une conservation des produits .

### **II.1.3.1.2 Humidité :**

La détermination de l'humidité permet de quantifier l'eau contenue dans une masse et de déduire son poids sec. En chauffant une masse de CAG à 120°C/24h.

Le taux d'humidité H (%) est calculé selon cette relation :

$$H(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad \text{.....(3)}$$

Où

$m_1$ : la masse avant le séchage

$m_2$  : la masse après le séchage

## **II.2 Méthodes**

### **II.2.1 Protocoles expérimentaux :**

#### **II.2.1.1 Conditionnement de la verrerie :**

Avant commencer l'analyse il convient de nettoyer le matériel avec le détergent et l'eau de robinet puis l'eau distillée afin de réduire au minimum le risque de contamination et enfin les sèches dans l'étuve à 70°C pendant quelques heures.

#### **II.2.1.2 Préparation et étalonnage de la solution du phénol**

Nous avons préparé une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilution successives, une série de solution filles de concentration bien déterminées.

##### **II.2.1.2.1 Préparation de la solution mère :**

Dans un premier temps, on Pesé 1g de phénol, que l'on dissoudre dans un bécher, ensuite on le met dans une fiole de 1litre, et enfin on ajoute l'eau distillée jusqu'à trait de jauge avec agitation à l'aide d'une Ultrason, la solution est couverte avec papier aluminium et conservée à l'abri de la lumière.

### II.2.1.2.2 Préparation de la solution fille et la gamme étalon :

A partir de la solution mère, on prépare les solutions par dilution, le tableau 1 représente les concentrations et les volumes prélevés :

**Tableau4:** les concentrations et les volumes prélevés.

	Solution mère (S.M)	Solution fille	Solution G1	Solution G 2	Solution G3	Solution G4	Solution G 5
Volume(ml)	1000	1000	100	100	100	100	100
Volume prélevé de S.M (ml)	0	1	2	3	4	5	6
Concentration(mg /l)	1000	100	2	3	4	5	6

Le spectre d'absorption d'une solution de phénol obtenu par un balayage spectral entre 200 et 600 nm montre que le maximum d'absorption de ce polluant se situe à une longueur d'onde de 270 nm réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type mecasyse communiquer avec logiciel Optizenview et une cuve en quartz de 1 cm de largeur.

L'absorbance est ensuite mesurée pour chaque solution fille en utilisant le spectrophotomètre UV-Visible avec une longueur d'onde  $\lambda=270$  nm afin de pouvoir tracer la courbe d'étalonnage  $A=f(Ce)$ .

### II.2.2 Spectrophotométrie UV- Visible :

L'analyse spectrophotométrie UV- Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu, en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert. (équations 4 et 5)

### II.2.3 Principe de la loi de Beer Lambert :

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration  $C$  contenue dans un cuve de face parallèle sur une longueur  $L$  (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu (WILLIAMS *et al.*, 1973 in BOUAZZA, 2012).

Le spectrophotomètre UV-Visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage

qui vérifie la loi de Beer-Lambert, et ainsi déterminer la quantité de phénol fixé par gramme d'étalonnage :

$$A = DO = \log(I_0/I) = \epsilon L \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$A = C . L . \epsilon \quad \dots\dots\dots(5)$$

Avec:

$A$  : Densité optique ou Absorbance

$I_0$  : Intensité de l'énergie lumineuse transmise;

$I$  : Intensité de l'énergie lumineuse émise ;

$C$  : Concentration de l'élément à doser ;

$L$  :Longueur de trajet ;

$\epsilon$  : coefficient d'adsorption atomique.

### II.2.4 Mode opératoire des essais en batch :

Une série de petits Erlenmeyers, en verre de 100ml, est utilisée durant tous les essais en batch, et dans lesquels est introduite une masse ( $m$ ) de charbon actif à laquelle est ajouté 50ml de solution polluante de concentration initiale ( $C_0$ ) connue. Afin d'éviter toute éventuelle contamination externe, et/ou perte par évaporation de la solution sous l'effet de la température et de l'agitation, les Erlenmeyers sont fermés avec du papier film transparent,



**Figure 10:** Dispositif à multipostes muni d'un agitateur (modèle Memmert SV 1422) les différents temps d'essais sont: 15,30,60,120,180,240,300,360

Ensuite placés à l'intérieur du dispositif à multipostes muni d'un agitateur (modèle Memmert SV 1422) à oscillation horizontale, fixé à une agitation modérée, et dont le bain thermostaté est préalablement rempli avec de l'eau distillée pour éviter tout effet de corrosion et programmé à l'avance à température précise ( $^{\circ}\text{C}$ ), ceci pendant un temps de contact donné.

Après agitation, le contenu des Erlenmeyers est filtré sur papier filtre plissé et récupéré dans des flacons en polyéthylène ou en verre préalablement conditionnés. Le filtrat est ensuite analysé par spectrophotomètre, dont les résultats sont considérés comme étant les concentrations à l'équilibre ( $C_e$ ). (Tableau 6 en annexe 8)

### **II.2.5 Equilibre d'adsorption :**

L'équilibre d'adsorption dépend des interactions adsorbant-adsorbé ainsi que des propriétés de ces derniers. Les données expérimentales obtenues sous les conditions d'équilibre peuvent être utilisées pour déduire les isothermes d'adsorption, représentées par les courbes liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption. L'étude de leurs allures est représentative du mode d'adsorption et des mécanismes mis en jeu.

## **II.2.6 Influence de quelques paramètres sur la capacité de l'adsorption :**

### **II.2.6.1 Influence de l'agitation :**

L'influence de l'agitation sur la capacité d'adsorption a été étudiée en mettant en contact 8 erlenmeyers avec une solution de phénol non agité dans le 1<sup>er</sup> temps et ensuite on a refait l'expérience avec une solution de phénol agité pendant 20min par agitateur ultrason .et ce dans les conditions suivantes : une concentration de phénol 100mg/l, masse de charbon 0,2g, une température 20°C, agitation modère et un temps de contact 360min

### **II.2.6.2 Influence de la granulométrie :**

Pour évaluer l'Influence de la granulométrie sur l'adsorption du phénol, et déterminer la granulométrie optimale, l'adsorption a été réalisée en système en batch et ce dans les conditions suivantes : une concentration de phénol 100mg/l, masse de charbon 0,2g, une température 20°C, agitation modéré et un temps de contact 360min , les granulométries utilisées sont 0,4mm et 1mm.

### **II.2.6.3 Influence de la concentration :**

L'effet de la concentration initiale du phénol a été étudiée avec un volume de 50 ml de solution et au pH de 4,6, mélangé avec 0,2 g de CAG et à une température 20°C, nous agitons à l'aide d'un agitateur avec une vitesse d'agitation modéré. Après un temps on prélève le surnagent et les mesures par spectrophotomètre UV- Visible les concentrations choisies sont : 100, 200, 300 mg/l.

### **II.2.6.4 Influence de la température :**

Nous effectuons la même procédure en système en batch. L'influence de la température a été étudiée avec de solution de phénol de concentration égale à 100mg /l , un volume de 50 ml et au pH de la solution 4, 6. Nous ajoutons une mase de l'adsorbant 0,2 g et nous agitons à l'aide d'un agitateur avec une vitesse d'agitation modérer. Après un temps on a prélevée le surnagent et les mesures par spectrophotomètre UV- Visible. Nous avons étudiée l'adsorption aux températures suivantes : 20, 30, et 40°C.

### **II.2.6.5 Influence de la quantité de l'adsorbant :**

L'effet de masse d'adsorbant a été étudié au pH de la solution 4,6 et une concentration initiale de 100mg/l, avec une température ambiante 20°C, nous agitons à l'aide d agitateur avec une vitesse d'agitation modéré. Les masses de charbon utilisées sont 0,2, 0,3g.

### **II.2.7 Cinétique d'adsorption :**

La cinétique d'adsorption sur le charbon actif, est réalisée en mettant en contact, par une agitation continue dans un bain thermostaté, pendant des temps variables, dans différents erlenmeyers de 100ml, des masses identiques des adsorbants avec un volume constant d'une solution du phénol de concentration connue. Le surnageant est récupéré après une filtration pour séparer la phase liquide de la phase solide, ensuite analysé le résiduel par la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.

La cinétique exprime alors la concentration éliminée par le matériau ou la concentration résiduelle de l'élément ou encore le pourcentage de l'élément éliminé en fonction du temps. (AIT GOUGAM *et al.*, 2011)

La cinétique d'adsorption sur le charbon actif testé à été réalisées dans bain thermostaté à une température (20°C) en mettant les solutions dans des erlenmeyers fermés par papier de prafilm et contenant 50 ml de solution du phénol d'une concentration initiale de 100 mg/l. La masse de l'adsorbant utilisé 200 mg, avec une agitation modérée de 120 tr/min.

Les différents temps d'essais sont : 15min, 30min, 60min, 120min, 180min, 240 min, 300 min, 360 min, La température est fixée à 20°C ; Le pH des solutions utilisées est de 5 ; Les essais sont répétés pour les solutions phénoliques utilisées.

### **II.2.8 Isothermes d'adsorption :**

L'isotherme d'adsorption est un rapport entre la concentration dans la phase liquide et la quantité adsorbée par les adsorbants à une température et pH donné. Donc, elle consiste à mettre en contact pendant le temps d'équilibre déterminé par la cinétique, dans différents erlenmeyers, des concentrations croissantes de la solution phénolique dans un volume constant, et avec une masse constante du matériau.

Dans notre étude, les équilibres d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyers contenant 50 ml de la solution avec des concentrations qui sont respectivement de 100, 150, 200, 300, 400 et 500 mg/l, avec une masse de 200mg pour l' adsorbant de charbon actif.

#### **II.2.8.1 Variation de la quantité de l'adsorbant :**

Pour une série Erlenmeyers, les concentrations initiales qui sont respectivement de 100, 150, 200, 300, 400 et 500 mg/l, avec des masse de 100 mg, 150 mg, et 200mg pour l' adsorbant de charbon actif. La température est fixée à 20°C ; Le pH des solutions utilisées est de 4,6 ; et une durée du temps fixe 1h.

### **II.2.8.2 Variation de la température :**

Pour une série de 8 Erlenmeyers, les concentrations initiales qui sont respectivement de 100, 150, 200, 300, 400 et 500 mg/l, et avec différentes températures 20°C, 40°C, Pour une gamme de masse de l'adsorbant utilisé de 200 mg, et pendant un temps fixe 1h.

### **II.2.8.3 Variation du pH :**

Pour une série Erlenmeyers, le ratio liquide/solide pour chacun est de 1/2, les concentrations initiales sont toutes identiques (100mg/l), tandis que le pH pour chaque échantillon est différent. La gamme des pH utilisés est : 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8.

A l'aide d'un pH-mètre de paillasse calibré, le pH des solutions est ajusté en début d'expérience par titrage avec des solutions d'hydroxyde de Sodium (NaOH) à 1N et d'acide chlorhydrique (HCl) 1N. La température fixée pour cette expérience est de 20°C.

### **II.2.9 Modélisation de l'adsorption :**

Parmi les nombreux modèles qui ont été développés, ceux à deux paramètres sont les plus souvent rencontrés dans la littérature (tableaux suivants ; 5,6 et 7).

**Tableau 5:** les modèles les plus utilisés dans la modélisation de la cinétique d'adsorption en phase liquide-solide

modèle	équation	Equation linéaire	paramètres	Domaines d'application et hypothèses	références	
Elovich	$Qt = \beta * \ln(\alpha * \beta * t)$	$Qt = \beta * \ln(\alpha * \beta) + \beta * \ln(t)$	$\alpha$ (mg/g.min) ; $\beta$ (g/l).	Decrit l'adsorption de type chimique	KHAMBHATY <i>et al.</i> , 2009 in a	
Pouvoir fractionnel	$Qt = k * t^v$	$\ln Qt = \ln(k) + v * \ln(t)$	$v$ $K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	-	KHAMBHATY <i>et al.</i> , 2009 in a	
Ordre zero	$Qt = Q_e - k_0 * t$	$Qt = Q_e - k_0 * t$	$Q_e$ (mg/g) ; $K$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	-	KHAMBHATY <i>et al.</i> , 2009 in A	
1er ordre	$Qt = Q_e * \exp(-k_1 * t)$	$Qt = Q_e - k_0 * t$	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	-	KHAMBHATY <i>et al.</i> , 2009 in A	
Pseudo 1er ordre (equation de Lagergren)	$Qt = Q_e [1 - \exp(-k_{1p} * t)]$	$\ln(Q_e - Qt) = \ln(Q_e) - k_{1p} * t$	$K_1$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Decrit les phénomènes ayant lieu des 1 <sup>ères</sup> minutes du processus d'adsorption (20 à 30 premières min)	LAGERGRN <i>et al.</i> , 1898	
Second ordre	$Qt = Q_e / (1 + Q_e * K_2 * t)$	$1/Qt = (1/Q_e) - k_2 * t$	$Q_e$ (mg/g) ; $K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	-	KHAMBHATY <i>et al.</i> , 2009 in A	
Peudo 2 <sup>nd</sup> ordre équation de Ho et McKay	Type 1	$Q_T = k_{2p} * Q_e^2 * t / (1 + k_{2p} * Q_e * t)$	$t/Q_t = (1/k_{2p} * Q_e^2) + (t/Q_e^2)$	Applicable à un Une molécule de soluté réagit avec deux sites d'adsorption. Decrit l'adsorption de type chimique. H (mg.g.min), Vitesse initiale d'adsorption : h = K Qe (R, Facteur d'approche à l'équilibre : R représentant les caractéristiques de la courbe cinétique d'un système d'adsorption, la plus longue durée basée sur les expériences de cinétique d'un système d'adsorption.	HO <i>et</i> MCKAY 1999 in B	
	Type 2					$t/Q_t = (1/k_{2p} * Q_e^2) * (1/t) + (t/Q_e)$
	Type 3					$Q_t = Q_e * 1/k_{2p} * Q_e * (Q_t/t)$
	Type 4					$Q_t/t = k_{2p} * Q_e^2 - k_{2p} * Q_e * Q_t$
Diffusion de matière interne(MI)	Weber et morris, 1963	$Q_e = k_e * t^{0.5}$	$Q_e = k_e * t^{0.5}$	Appliqué lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire (lorsque la droite passe par l'origine) et ce tant que la capacité d'adsorption reste < 20% de la capacité maximale. <u>Hypothèses :</u> • La distribution initiale dans la surface est constante ; • La concentration à la surface = la concentration initiale pour t>0 ; • La concentration du soluté à l'intérieur de la particule est nulle à t <sub>0</sub> avec $K = (12 Q_e / d_p) (D_w / \pi)^{1/2}$ $D_w$ : coefficient de diffusion intra-particulaire (m <sup>2</sup> /s) $d_p$ : diamètre de la particule adsorbante (m)	OLGIN <i>et al.</i> , 2009 in A	
	Urano et Tachiwaka		$-\ln[1 - (Q_t/Q_e)^2] = (4\pi^2 * D_u / 2,3 * d_p^2) * t$	$D_u$ (m <sup>2</sup> /s) : coefficient de diffusion intra-particulaire pour un temps plus long	URANO <i>et</i> TACHIKAWA, 1991	

$\alpha, k, k_0, k_1, k_{1p}, k_2$  et  $k_{2p}$  : Constantes de vitesse d'adsorption

$Q_e$  et  $Q_t$  : Quantités d'ions adsorbés à l'équilibre et au temps t

t : Temps de contact

A : BEHNAMFARD ET SALARIRD, 2009

B : JOSEPH, 2009

**Tableau 6:** les modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide -solide

	modèle	Equation	Equation linéaire	paramètres	références	
Modèles à deux paramètres	Freundlich	$Q_e = k_F * (C_e)^{1/n}$	$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + (\ln(C_e)/n)$	$K_f$ (mg/g) :constante de Frenlich 1/n(equivalent de $b_f$ ) :exposant de frandlich,mesure l'intensité de l'adsorption ou l'hétérogénéité de surface.	LI <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i> KHAMBHATY <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i>	
	langmuir	Type 1	$Q_e = (k_L * Q_m * C_e)/(1 + K_L * C_e)$	$Q_e = k_F * (C_e)^{1/n}$	$Q_m$ (mg/g) capacité maximale d'adsorption. $k_L$ (L/mol) :constante de Temkin	ELNEMR,2009 <i>in A</i>
		Type 2		$Q_e = k_F * (C_e)^{1/n}$		
		Type 3		$Q_e = k_F * (C_e)^{1/n}$		
		Type 4		$Q_e = k_F * (C_e)^{1/n}$		
	Temkin	$Q_e = Q_m * \ln(K_T * C_e)$	$Q_e = Q_m * \ln(K_T) + Q_m * \ln(L_T)$	$Q_m$ (mg/g) capacité maximale d'adsorption $D$ (mol <sup>2</sup> .K.J <sup>-2</sup> )	KHAMBHATY <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i>	
Duminin-Radushkevich	$Q_e = Q_m \cdot \exp(-D * [R * T * \ln(1 + 1/C_e)]^2)$	$Q_e = \ln(Q_m) - D * [R * T * \ln(1 + 1/C_e)]^2$	$Q_m$ (mg/g) capacité maximale d'adsorption $D$ (mol <sup>2</sup> .K.J <sup>-2</sup> )	HAMEED <i>et al.</i> , 2008 <i>in A</i> ; KHAMBHATY <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i>		

$Q_e$  et  $C_e$  : représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) et la concentration résiduelle de l'élément à l'équilibre (mg/l)

**Tableau7:** les hypothèses des modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide-solide

	Modèle	Hypothèses	Références
Modèles à deux paramètres	Freundlich	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption en multicouche ;</li> <li>• Sites de sorption énergétiquement hétérogènes ;</li> <li>• Limitation au milieu dilué ;</li> <li>• Distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption ;</li> <li>• Pas de capacité max d'adsorption ;</li> <li>• Interactions adsorbat-adsorbat prises en compte ;</li> <li>• N'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations (car pas de limite supérieure pour les fortes concentrations) ;</li> <li>• Les sites d'adsorption les plus forts vont être occupés les 1<sup>ers</sup> et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.</li> </ul>	LI <i>et al.</i> , 2009 in A KHAMBHATY <i>et al.</i> , 2009 in A
	Langmuir	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sites de sorption énergétiquement homogènes ;</li> <li>• Une seule molécule fixée par site ;</li> <li>• Adsorption en monocouche ;</li> <li>• Interactions adsorbat-adsorbat négligées ;</li> <li>• Taux de désorption indépendant de l'occupation des sites avoisinants ;</li> <li>• S'applique bien à l'adsorption chimique ainsi qu'à l'adsorption physique lorsque le système est proche de l'équilibre.</li> </ul>	EL NEMR, 2009 in A
	Temkin	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison ;</li> <li>• Existence d'interactions indirectes adsorbat- adsorbat qui causent une baisse linéaire de la chaleur d'adsorption des molécules avec le recouvrement de surface.</li> </ul>	KHAMBHATY <i>et al.</i> , 2009 in A
	Duninin-Radushkevich	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La quantité adsorbée de n'importe quelle concentration de l'adsorbat est une fonction gaussienne du potentiel de Polanyi.</li> </ul>	HAMEED <i>et al.</i> , 2008 in A KHAMBHATY <i>et al.</i> , 2009 in A
Modèles à trois paramètres	Redlich-Peterson	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption mono-composée</li> <li>• Décrit l'équilibre d'adsorption sur une large gamme de concentrations.</li> </ul>	LI <i>et al.</i> , 2009 in A
	Koble-Corrigan	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption mono-composée ;</li> <li>• Souvent utilisé avec les surfaces d'adsorption hétérogènes</li> </ul>	LI <i>et al.</i> , 2009 in A

### II.2.9.1 Validation des modèles de cinétique d'adsorption

L'applicabilité d'un modèle de cinétique pour décrire le processus d'adsorption a été déterminée selon le coefficient de corrélation  $R^2$ , mais aussi par la NSD (Normalized Standard Deviation) et l'ARE (Average Relative Error). Ces erreurs ont été calculées comme suit :

$$NSD = 100 \sqrt{\left( \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(q_e^{exp} - q_e^{cal})}{q_e^{exp}} \right]_i^2 \right)} \dots\dots\dots(6)$$

$$ARE = 100/N \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(q_e^{exp} - q_e^{cal})}{q_e^{exp}} \right]_i \dots\dots\dots(7)$$

Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ; N : nombre de mesures effectuées.

Plus la valeur de ces erreurs est petite, plus l'estimation des quantités adsorbées à l'équilibre (Qe) est précise (KUMAR *et al.*, 2008 in BEHNAMFARD, 2009).

### II.2.9.2 Validation des modèles d'isothermes d'adsorption :

En plus du coefficient de corrélation qui est un très bon indicateur de l'efficacité d'un modèle à représenter le phénomène d'adsorption, la MPSD (Marquardt's Percent Standard Deviation) et l'HYBRID (Hybrid error function) ont été calculées comme suit :

$$MPSD = 100 \sqrt{\left( \frac{1}{N - P_m} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(q_{ei}^{exp} - q_{ei}^{cal})}{q_{ei}^{exp}} \right]_i^2 \right)} \dots\dots\dots (8)$$

$$HYBRID = 100/(N - P_m) \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(q_e^{exp} - q_e^{cal})^2}{q_e^{exp}} \right]_i \dots\dots\dots(9)$$

$q_{ei}^{exp}$  et  $q_{ei}^{cal}$  : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ;

N :le nombre de mesures effectuées ;  $P_m$  :le nombre de paramètres du modèle de régression

De la même manière, plus cas erreurs sont petites, plus l'estimation des  $Q_e$  est précis (HAMEED *et al.* , 2008, *in* BEHNAMFARD, 2009). Les autres erreurs sont présentées dans le (tableau 4 en annexe4).

### II.2.10 Thermodynamique d'adsorption (Aspect énergétique) :

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des propriétés macroscopiques représentant des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface et elle atteint un minimum à une certaine distance de la surface près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle, caractérisé par l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G_a^\circ$ ):

$$\Delta G_a^\circ \text{ (kJ/mol)} = \Delta H_a^\circ - T\Delta S_a^\circ \quad \dots\dots\dots(10)$$

$\Delta H_a^\circ$  (kJ/mol) correspond à l'enthalpie et  $\Delta S_a^\circ$  (J/mol/K) à l'entropie de la réaction. Par ailleurs, les molécules adsorbées ont moins de degrés de liberté par rapport aux molécules dans la phase liquide et l'entropie  $\Delta S_a^\circ$  du système diminue. Ainsi, en s'aidant de la modélisation des isothermes d'adsorption, le calcul de ces paramètres est rendu possible. En effet, Langmuir a établi une relation entre la constante  $K_d$ , et les grandeurs thermodynamiques:

$$\Delta G_a^\circ = - RT \ln (K_d) \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\ln (K_d) = (\Delta S_a^\circ / R) - (\Delta H_a^\circ / RT) \quad \dots\dots\dots(12)$$

R : Constante des gaz parfaits [8,314 kJ/ (mol K)] et T la température en Kelvin.

$K_d$  : Coefficient de distribution, peut être calculé par l'équation (13) :

$$K_d = Q_e / C_e \quad \dots\dots\dots(13)$$

$Q_e$  : représente la quantité adsorbée par masse d'adsorbant (mg/g)

$C_e$  : la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/l).

Les valeurs de  $\Delta H_a^0$  et  $\Delta S_a^0$  peuvent être calculées respectivement à partir de la pente et de l'intersection de la droite  $\ln(K_d) = f(1/t)$ .

D'une façon générale, l'enthalpie de la chimisorption est beaucoup plus importante que celle de la physisorption (200 kJ/mol et 20 kJ/mol respectivement). À l'exception de quelques cas, la chimisorption est exothermique. Si la valeur de l'enthalpie est plus petite que -25 kJ/mole, c'est une physisorption alors que si elle est plus petite que -40 kJ/mole, c'est une chimisorption. (KELESOGLU, 2007).

# Résultats et Discussion

### III.1 Les caractéristiques du charbon actif :

#### III.1.1 Granulométrie

Après broyage avec mortier en porcelaine et tamisage du charbon actif à l'aide des tamis de type Afnor de différentes mailles, nous avons obtenu trois granulométries différentes (1 mm, 0,5 mm, 0,4 mm).

Dans notre étude nous avons utilisé le charbon actif à granulométrie 1mm (de point de vue de la quantité disponible pour effectuer la suite de travail et son performance d'adsorption).

#### III.1.2 Humidité :

Après séchage à l'étuve à 120°C pendant 24 heures, on a pesé de nouveau le charbon actif qui a donné  $m_2=11,077g$ , alors que  $m_1$  pesé avant le séchage ( $m_1= 12,434g$ )

Le taux d'humidité H (%) est calculé par l'équation 1(dans chapitre matériels et méthodes)

$$H (\%) = 10,913$$

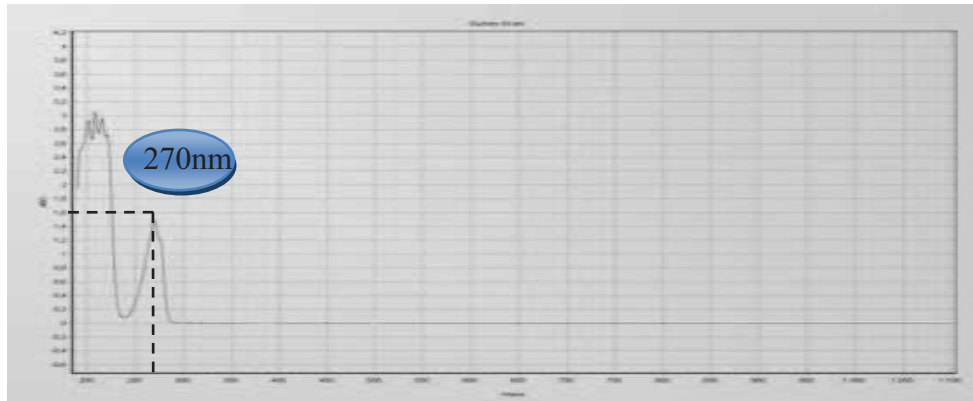
L'humidité doit être inférieure à 5% pour le charbon actif commercial mais dans notre cas nous avons trouvé qu'il est d'environ 11%.dans l'adsorption plus l'humidité est faible, meilleure est la capacité d'adsorption.

### III.2 La courbe d'étalonnage du phénol :

En premier lieu, le spectrophotomètre est calibré avec le blanc (l'eau distillée) on a pris un volume de solution mère de concentration de 1000mg/l dans un cuve en quartz, placé dans le spectrophotomètre UV- Visible communiqué avec un logiciel (OPTIZENEVIEW), La longueur d'onde a été réglée de 200 jusqu'à 600nm, on a obtenu la courbe (figure12) qui permet d'obtenir la longueur d'onde optimal à l'adsorption du phénol .

## Résultats et Discussion

On a remarqué un pique nette à une longueur d'onde de 270nm.

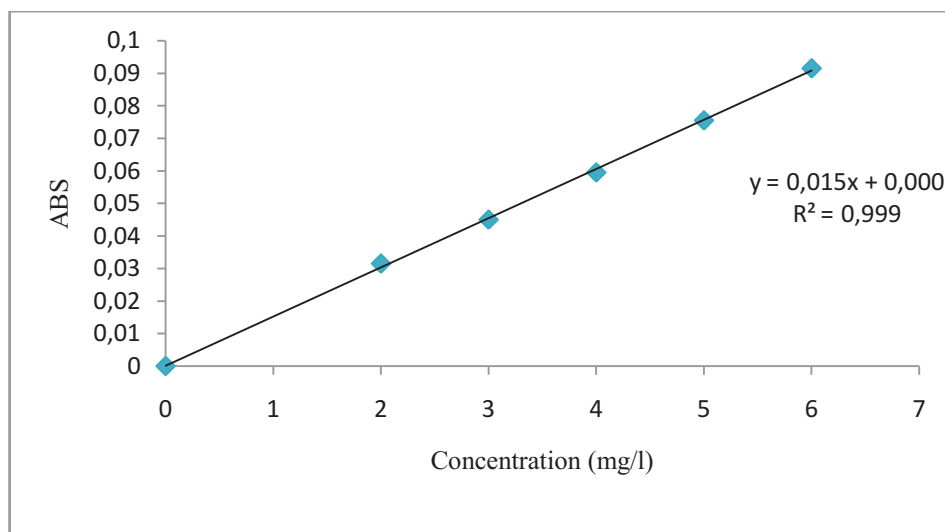


**Figure11:** Représentation graphique d'un balayage d'une solution phénolique obtenue par SURVYSKAN (logiciel communiqué avec spectrophotomètre UV- Visible)

Ainsi, les absorbances des solutions de phénol précédemment préparées sont mesurées à 270 nm. Le tableau N°08 illustre les résultats de cette mesure qui permet de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure N°12.

**Tableau8:** Résultats de l'analyse Spectrophotométrique UV-Visible des solutions de phénol

Concentration (mg/l)	2	3	4	5	6
absorbance	0,032	0,048	0,06	0,083	0,094



**Figure 12:** Représentation graphique de la courbe d'étalonnage

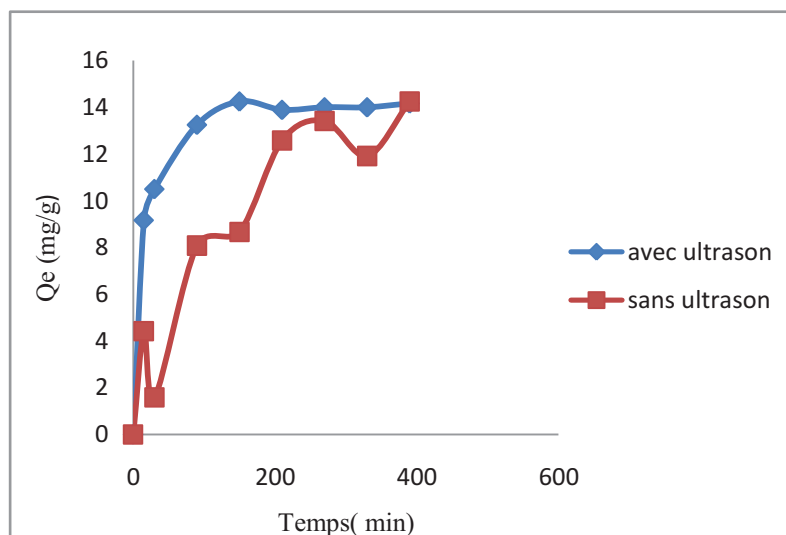
### III.3 Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption :

#### III.3.1 Influence de l'agitation sur l'adsorption du phénol :

Cette figure montre l'influence de l'agitation de la solution phénolique utilisée sur le processus d'adsorption. Pour ce faire nous avons utilisé un agitateur doté d'ultrason

On remarque :

- Que la courbe qui est représentée sans ultrason (sans agitation) montre une déstabilisation de la quantité d'adsorption au cours du temps. Par contre celle représentée avec ultrason montre bien le phénomène d'adsorption ; l'apparition deux phases d'adsorptions (phase rapide et le plier).



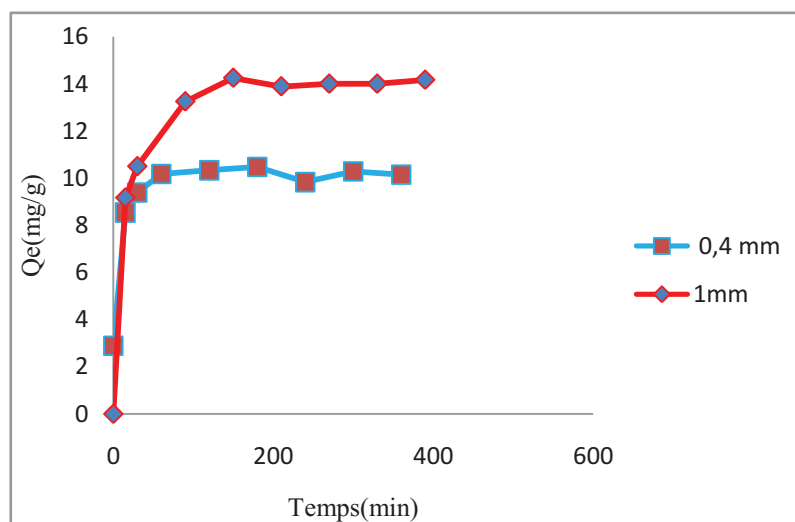
**Figure13** : Représentation graphique de l'effet de l'agitation sur la cinétique d'adsorption

Dans la première courbe la déstabilisation est due à l'hétérogénéité de la quantité du phénol et dans la seconde courbe l'agitation de la solution phénolique utilisée avec l'ultrason permettra une meilleure homogénéité de la quantité du phénol et qui nous permet de mieux suivre le processus d'adsorption.

### III.3.2 Influence de granulométrie sur l'adsorption du phénol :

L'élimination du phénol par adsorption dépend fortement de la granulométrie de l'adsorbant, pour étudier l'influence de granulométrie sur l'adsorption du phénol, nous avons mené une série d'expérience à différentes granulométries comprises entre 0,4 mm, et 1mm.

La figure nous a permet de choisir la granulométrie optimale qui est de (1mm) qui va servir la suite de notre travail. Car elle permet d'adsorber une quantité importante du phénol (13,25mg/g) au bout de 60 min, par contre celle de 0,4mm elle adsorbe moins (10mg/g) au bout de 60 min.



**Figure14 :** Représentation graphique montre l'effet de la granulométrie sur la cinétique d'adsorption

### III.3.3 Influence de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption du phénol :

L'effet du rapport Solide/Liquide sur la capacité d'adsorption du phénol est étudié en faisant varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant la concentration de l'adsorbat constant en solution 100mg/l.

La figure(16) représente les résultats obtenus au cours de ces expériences.

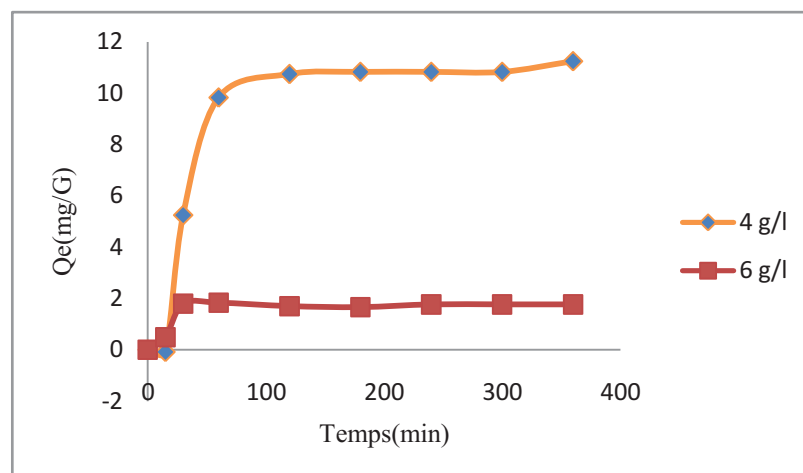
On constate bien que les quantités retenues sont maximales pour les faibles rapports et diminuent avec l'augmentation de ce rapport pour se stabiliser à grandes valeurs; l'apparition d'un palier (pour 4g/l,  $Q_m = 10\text{mg/g}$  et pour 6g/l,  $Q_m = 2\text{mg/g}$ )

Ainsi que l'augmentation de la masse du support a entraîné un accroissement sensible de la vitesse de l'apparition d'un palier (on atteint le palier pour 6g/l à 30 min de contact par contre pour 4g/l il apparaît à 60min).

En effet, une très grande quantité de l'adsorbant crée une agrégation des particules résultant de la diminution de la surface d'échange et une augmentation de la durée de la diffusion ce qui peut contribuer à la diminution de la quantité adsorbée par unité de masse (SHUKLA et *al.*, 2002).

Cette variation est due à une augmentation de l'air superficielle libre des grains du charbon actif pour les faibles rapports. En effet, la diminution de la concentration de la suspension du charbon actif, entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse.

Par conséquent, les surfaces adsorbants seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres du support aux molécules.

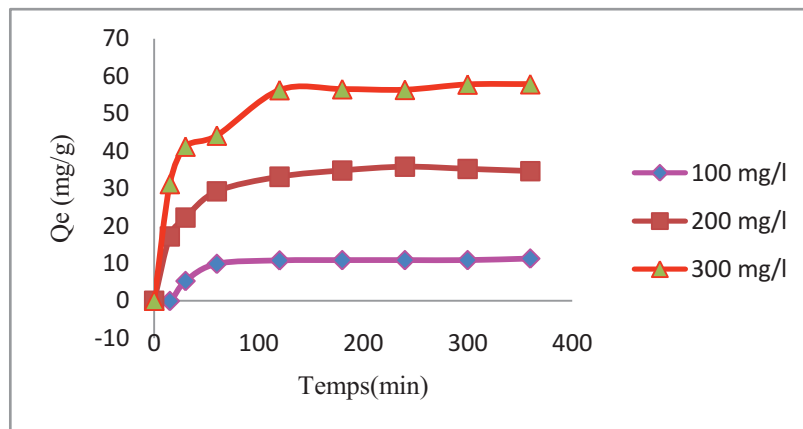


**Figure15:**représentation graphique de l'influence de la masse d'adsorbant sur la cinétique d'adsorption

### III.3.4 Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol :

A fin de voir l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption les quantités adsorbées à l'équilibre (mg/g) ont été portées sur un graphe en fonction du temps (min) à différentes concentrations (la masse du support étant fixée à 0,2g) (figure17)

On constate que celle-ci croît en même temps que la concentration. Ceci signifie que notre charbon actif pourrait adsorber des quantités du phénol plus important.



**Figure16:** Représentation graphique de l'influence de la concentration initiale sur la cinétique d'adsorption

### III.3.5 Influence de la température sur l'adsorption du phénol :

A fin de mieux comprendre l'impact de la variation de la température sur le phénomène d'adsorption, les quantités adsorbées à l'équilibre (mg/g) ont été portées sur un graphe en fonction du temps(min) à différentes températures (figure17)

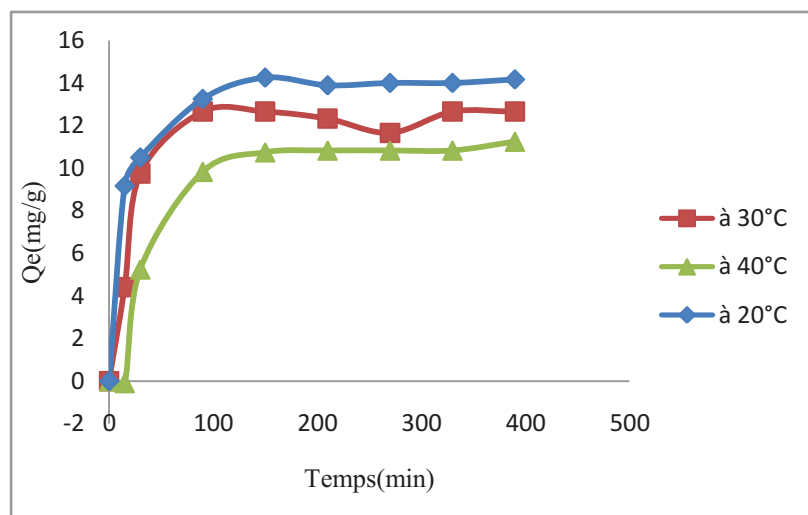


Figure 17 : Représentation graphique de l'influence de la température sur la cinétique d'adsorption

---

## Résultats et Discussion

---

Nous constatons que l'augmentation de la température de 20,30 et 40°C induit une diminution de la capacité d'adsorption (13,25, 12,66, 9,83mg/g). Cette différence peut être due à la nature des interactions entre le phénol et les particules du Charbon actif en grain.

L'élévation de la température aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques mise en jeu (la diminution de la viscosité) de la solution. Nous pouvons conclure, qu'il y a une valeur de température optimale pour favoriser l'adsorption qui est de 20°C.

L'augmentation de l'adsorption du phénol avec la diminution de la température indique que l'adsorption est exothermique. L'augmentation de la température favoriserait la mobilité des molécules.

À températures basses, l'adsorbant contribuerait à l'adsorption du phénol, puisque la diffusion est un processus exothermique.

Il est connu que, la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est principalement due à l'affaiblissement des forces adsorptives entre les sites actifs sur le charbon et les molécules du phénol; et aussi entre les molécules du phénol adjacentes sur la phase adsorbée.

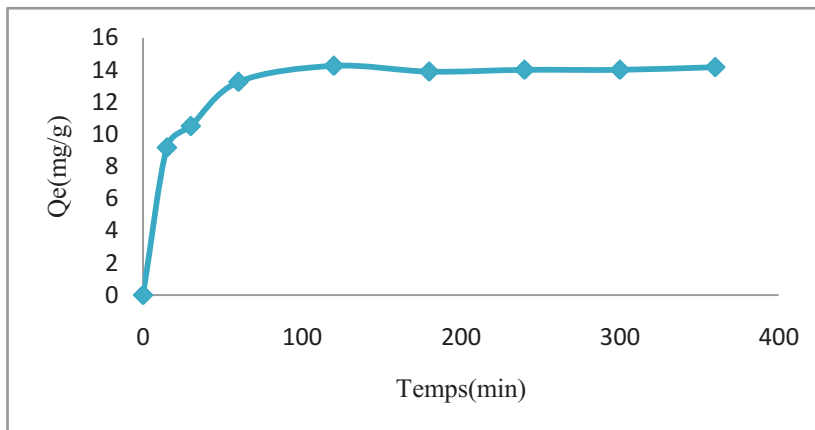
### **III.4 Etude de la cinétique d'adsorption du phénol :**

#### **III.4.1 Cinétique d'adsorption :**

La cinétique de fixation du phénol sur le charbon actif à base de noyaux d'olive, à 20°C et à une concentration de 100 mg/l ainsi un pH de solution de 4,6 obtenu permet la détermination des conditions opératoires optimales, et en particulier le temps de contact.

L'importance de la détermination du temps de contact réside dans le fait qu'il correspond à l'équilibre d'adsorption ou un état de saturation du support par le substrat, et qui permet de déterminer les isothermes à l'équilibre, essentiels pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption, et pour l'identification du type d'adsorption devant ce produit en mono ou en multicouche (BAGHRICHE *et al.*, 2008).

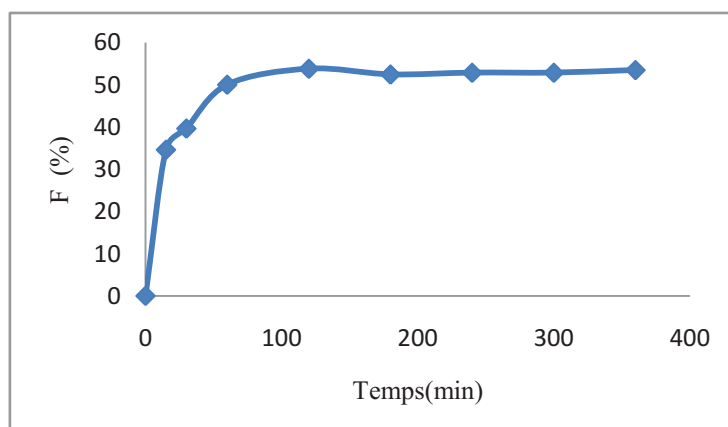
## Résultats et Discussion



**Figure18:** représentation graphique de la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain à 20°C et 100mg/l, pH=4,6, 0,2g de CAG pour V=50ml

La courbe obtenue présente :

Deux phases dans le processus d'adsorption. La première phase (la phase courte et rapide) est caractérisée par une forte adsorption du phénol lors des premiers temps de contact solution/charbon (à environ 60 minutes), pour atteindre un palier pratiquement horizontal. Ce plateau représente la deuxième phase (phase longue) où l'adsorption du soluté est maximale. Elle correspond à l'établissement d'un équilibre physico-chimique entre la phase liquide et la phase solide (GOURDON, 1991). Cet équilibre est atteint au bout de 60min environ 13,25mg/g de quantité adsorbée du phénol par le charbon actif correspond à 50% de polluant adsorbée.



**Figure 19 :** Représentation graphique de l'évolution du rendement dans le temps

A la lumière de résultat obtenu du rendement de fixation du phénol Calculer par l'équation N°2 dans le chapitre (synthèse bibliographique), ce temps de contact ne correspond pas à une élimination complète de polluant, puisqu'il n'est que de 50%. L'extension de ce temps jusqu'à 360min ne conduit pas à une amélioration significative de pourcentage d'élimination, en considération les valeurs maximales du rendement de fixation au-delà de 60 min. Ce qui justifie bien, la prise en compte de ce temps de contact pour la modélisation du phénomène d'adsorption.

Cette évolution peut être expliquée par l'existence d'une première étape d'adsorption du phénol sur des sites facilement accessibles suivie d'une diffusion moléculaire de celui-ci vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

La fixation rapide pourrait s'expliquer par la grande affinité(ou fortes interactions des forces de Van Der Waal) du support à la rétention du phénol, par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ce adsorbant. (BAGHRICHE *et al.*,2008)

### III.4.2 Modélisation de la cinétique :

Pour la modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption plusieurs modèles, (qui sont décrits dans le chapitre matériels et méthodes Tableau 5) ont été testés afin de déterminer le modèle le plus représentatif et qui décrit le mieux le phénomène étudié.

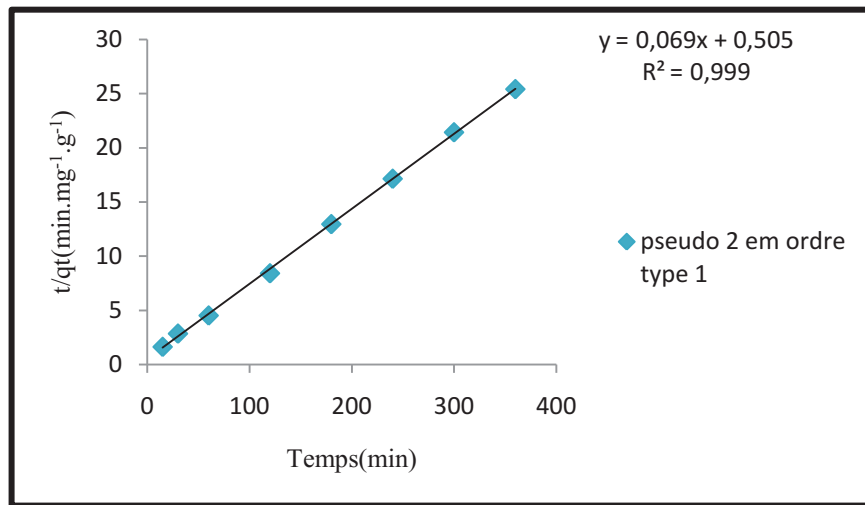
L'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux

ont été déterminés en se basant d'une part sur les coefficients de corrélations  $R^2$ (plus il est proche de 1 plus le modèle est convenable) et d'autre part sur les pourcentages de déviation de l'erreur NSD (Normalisation Standard Déviation) et ARE (Average Relative Error) calculés respectivement par les équations 6 et 7 (plus NSD et ARE sont faibles plus le modèle est représentatif) (Voir Tab.4 en Annexe 4).

D'après les résultats obtenus indiqués dans le tableau 9, nous remarquons que le modèle du pseudo-seconde ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorptions du phénol sur CAG puisque le coefficient de corrélation est le plus élevé ( $R^2 = 0,999$ ).

La représentation graphique de ce modèle est présentée dans la figure 21 Celles des autres modèles sont présentées dans la Figure 10 en Annexe 8

## Résultats et Discussion



**Figure20:** Représentation graphique du modèle pseudo second ordre de type 1

De même, et d'après les valeurs de  $Q_e$  citées dans le tableau 9, nous remarquons que cette valeur calculée (14,49mg/g) par le modèle de pseudo-second ordre est très proche de celle déterminée expérimentalement (13,25mg/g).

Ceci justifie encore que la cinétique d'adsorption du phénol par CAG peut être modélisée par le modèle du pseudo seconde ordre

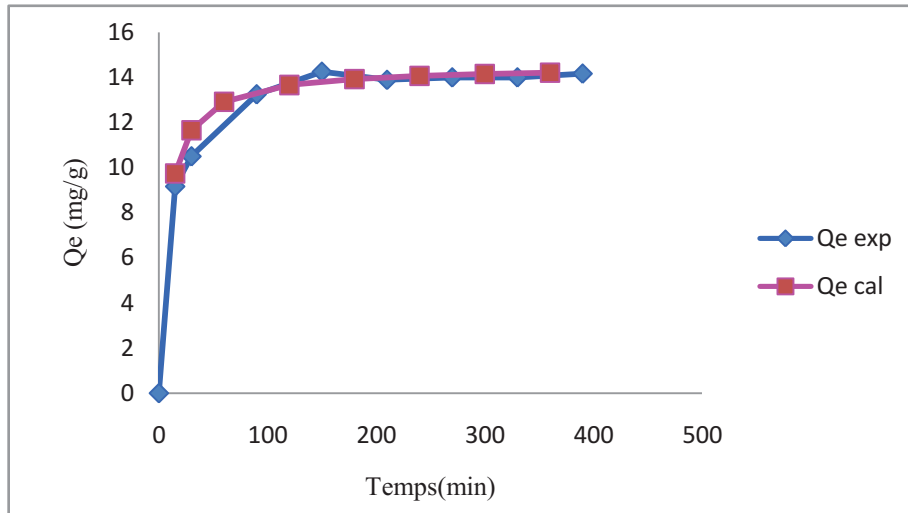
Les valeurs de  $R_w$  sont très proche de zéro ce qui indique que l'adsorption est très rapproché de l'équilibre (FENG *et al* ., 2009) Selon le même auteur plus la taille des particules des adsorbants est grande plus il sera difficile d'atteindre l'équilibre d'adsorption cela est clair dans notre étude car le temps de contact CAG (particule plus grosse 1mm) est de 60 min.

**Tableau9 :** les paramètres du modèle pseudo second ordre de type 1

Modèle pseudo second ordre type 1							
Equation linéaire	R <sup>2</sup>	Erreurs		Paramètre			
		NSD	ARE	Q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>2p</sub> (mg/g.min <sup>-1</sup> )	H (mg/g..mi <sup>n-1</sup> )	R <sub>w</sub>
Y=0,069x + 0,505	0,999	5,12	-1,57	14,49	415,92	87359,92	4,6E-07

## Résultats et Discussion

A partir des équations linéaires obtenues dans le tableau 9 les capacités théoriques d'adsorption ont été calculées et superposées aux capacités d'adsorption expérimentales.



**Figure 21:** Représentation graphique de la cinétique expérimentale et cinétique calculé par le modèle du pseudo second ordre de type 1

Le modèle du pseudo-second ordre présenté par (HO *et* MCKAY., 1998 *in* JOSEPH., 2009) permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Pour cela deux paramètres ont été identifiés respectivement ; la vitesse initiale d'adsorption ( $H$ ) en  $(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$  et le facteur d'approche à l'équilibre ( $R_w$ ) (Voir Tab 7 en Annexe 8).

Certains auteurs montrent, en outre, que le modèle de pseudo-second ordre est beaucoup plus adapté que le modèle du pseudo-premier ordre.

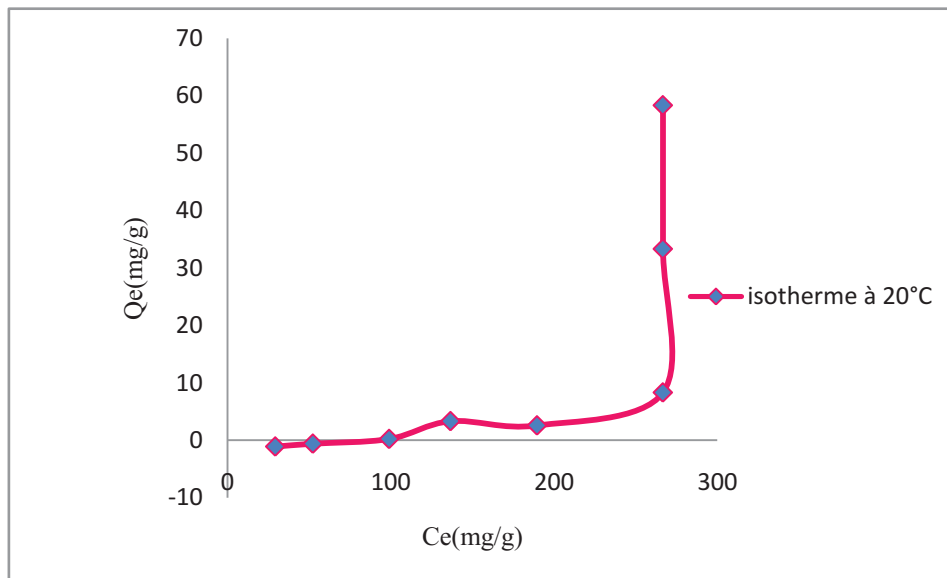
### III.5 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximaux et dans l'identification du type d'adsorption.

Elles sont obtenues d'abord, par connaissance du temps de contact qu'est 60 min et ensuite, par la représentation graphique de  $Q_e=f(C_e)$  où  $Q_e$  et  $C_e$  sont respectivement la quantité du phénol adsorbé par g de charbon actif et la concentration à l'équilibre du phénol

## Résultats et Discussion

Les isothermes d'adsorption obtenues dans ce cas sont représentées dans la figure 22 qui a été réalisée en utilisant différentes concentrations du phénol pour une masse de charbon de 0,2 g à pH=4,6 et à température 20°C



**Figure22:**Représentation graphique des isothermes à différentes concentrations 20°C

Les isothermes d'adsorption montrent les mêmes allures et que la quantité du phénol adsorbée est très peu significative pour de faible concentration. Au fur et à mesure que cette concentration augmente la quantité adsorbée augmente fortement.

En se référant à la classification de GILES *et al* (1960), cette isotherme correspond à celui de type S, ce type d'isothermes résulte de l'adsorption coopérative, l'effet coopératif explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît.

### III.5.1 Influence des paramètres sur l'adsorption :

#### III.5.1.1 L'influence du pH sur l'adsorption

L'influence de ce paramètre sur l'adsorption du phénol a été étudiée expérimentalement en ajustant la solution aux valeurs désirées du pH par HCl 1N et NaOH 1N, tout en gardant constantes : la concentration (100mg/l en phénol), la température (20°C), volume (50ml), la masse de charbon 0,2g et enfin à une vitesse d'agitation modérée.

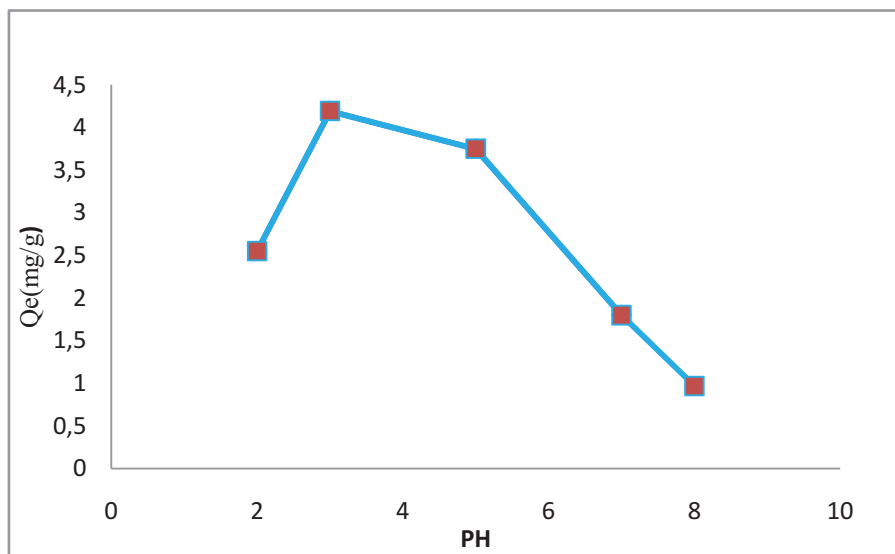
---

## Résultats et Discussion

---

A la lumière des résultats obtenus nous pouvons conclure que le pH peut représenter un paramètre fondamental dans la fixation du phénol sur le CAG.

En effet la quantité du phénol adsorbée sur le CAG croît avec la diminution graduelle de l'acidité puisque elle passe de 2,5mg/g (pH=2) à 4mg/g (pH=3), jusqu'à un seuil à pH=3 où elle commence à décroître. L'adsorption est minimale à pH basique, s'améliore à chaque fois que le pH décroît (fig.23).



**Figure 23:** Représentation graphique de l'influence du pH sur l'adsorption

Les meilleurs rendements sont obtenus à pH acides, ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi une attraction électrostatique sensiblement élevée entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives de l'adsorbat (HASNAIN *et al.*, 2007 et YUE *et al.*, 2007., in ERRAIS., 2011).

A pH basique malgré la présence des ions  $\text{OH}^-$ , nous constatons que la capacité est inférieure par rapport à pH neutre, donc nous pouvons dire qu'il existe toujours une attraction entre le phénol et l'adsorbant.

### III.5.1.2 Influence de la température sur l'adsorption :

A fin de déterminer les mécanismes impliqués dans l'adsorption du phénol sur le CAG, ainsi que les paramètres d'adsorption, nous avons établi les isothermes d'adsorption du phénol à partir des données expérimental d'équilibre d'adsorption qui ont été obtenus en faisant varier la concentration du phénol à différentes températures (20°C, 40°C).

Les résultats obtenus indiquent que l'effet de la température sur l'adsorption du phénol par le CAG est très faible. Par ailleurs, on remarque que la concentration du phénol éliminée par le CAG augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

Nous avons représenté sur la figure 25 l'isotherme d'adsorption du phénol sur le CAG à 20°C

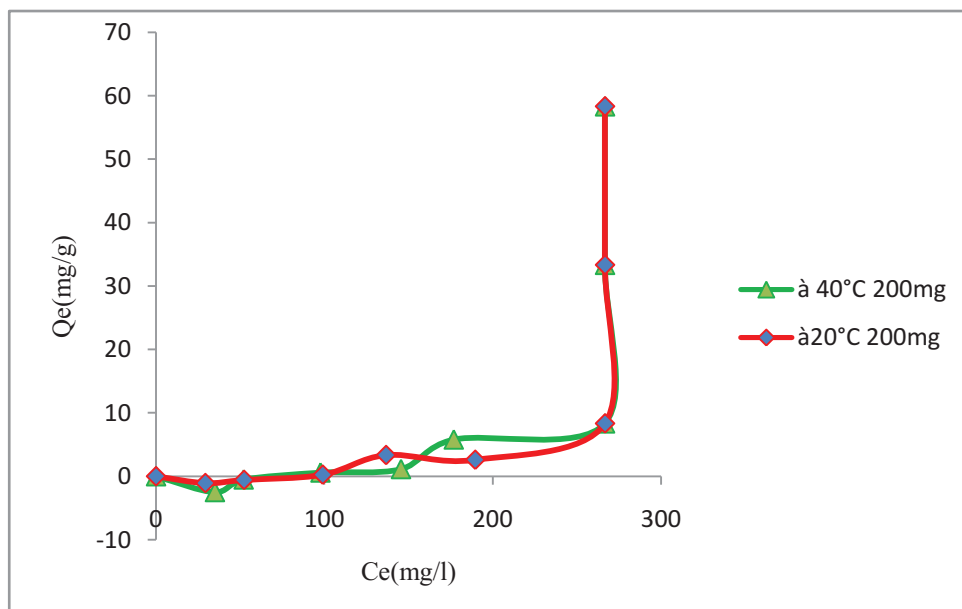


Figure 24: Représentation graphique de l'influence de température sur l'adsorption

### III.5.1.3 Influence de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption :

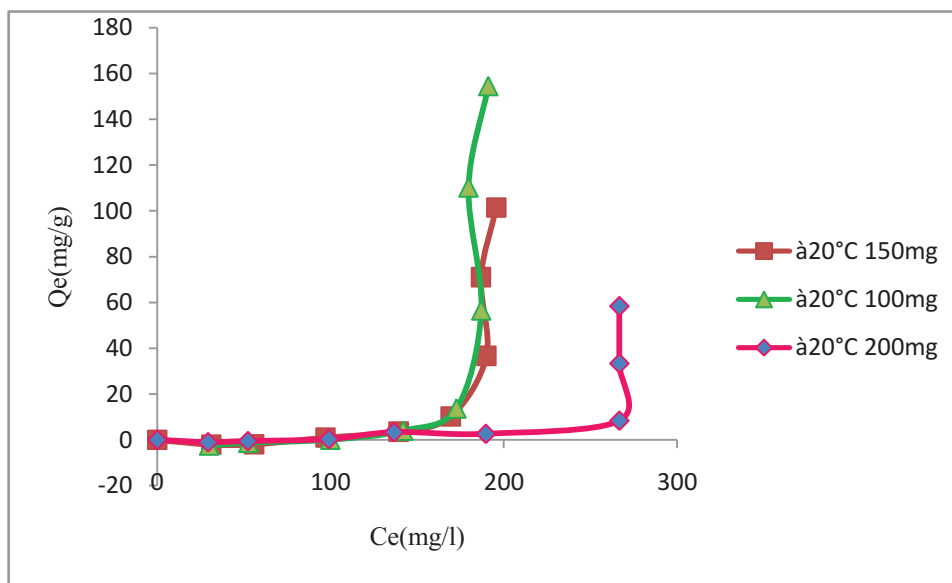
La quantité de l'adsorbant est l'un des paramètres importants dans les procédures d'adsorptions, car il permet de déterminer la quantité optimale en CAG pour éliminer le phénol. Nous avons opté pour la représentation des réponses en termes de capacité d'adsorption ( $Q_e$  mg/g).

## Résultats et Discussion

**Tableau 10:** les résultats de l'influence de la quantité de l'adsorbant sur les isothermes d'adsorption

$C_0$ (mg/l)	M à 100mg	M à 150mg	M à 200mg
	$Q_e$ (mg/g)		
100	0,06	1	0,24
150	4,03	3,59	3,34
200	13,68	10,22	2,6
300	56,53	36,70	8,33
400	110,21	71,07	33,33
500	154,51	101,47	58,33

On constatant d'après le tableau que la capacité maximale de l'adsorption du phénol par le CAG diminue avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant mise en solution.



**Figure 25:** Représentation graphique de l'effet de la quantité de l'adsorbant sur l'isotherme d'adsorption à 20°C

### III.5.1.4 Modélisation des isothermes:

La description des isothermes d'adsorptions du phénol sur le charbon a été réalisée en appliquant les modèles à deux paramètres de Freundlich, Temkin, Langmuir type 1, 2, 3, 4, Duninin-Radushkevich (Voir Tab 7 en matériels et méthodes).

## Résultats et Discussion

---

Comme pour la cinétique, ce large choix de modèles nous permet de sélectionner celui qui représente et décrit le mieux le type d'isotherme d'adsorption, et ce en se basant d'une part sur les coefficients de détermination ( $R^2$ ), et d'autre part sur les pourcentages de déviation des erreurs calculés.

Le tableau 4 dans l'annexe 4, présente l'ensemble des erreurs calculées et le tableau 6 dans le chapitre matériels et méthodes de différents modèles appliqués sur l' isotherme de 20°C et 40°C

Grâce à un ajustement par méthode des moindres carrés, nous avons obtenus pour chaque loi étudiée des droites avec des coefficients de corrélation satisfaisant, les diverses constantes déduites des équations de ces droites sont regroupées dans le tableau suivant :

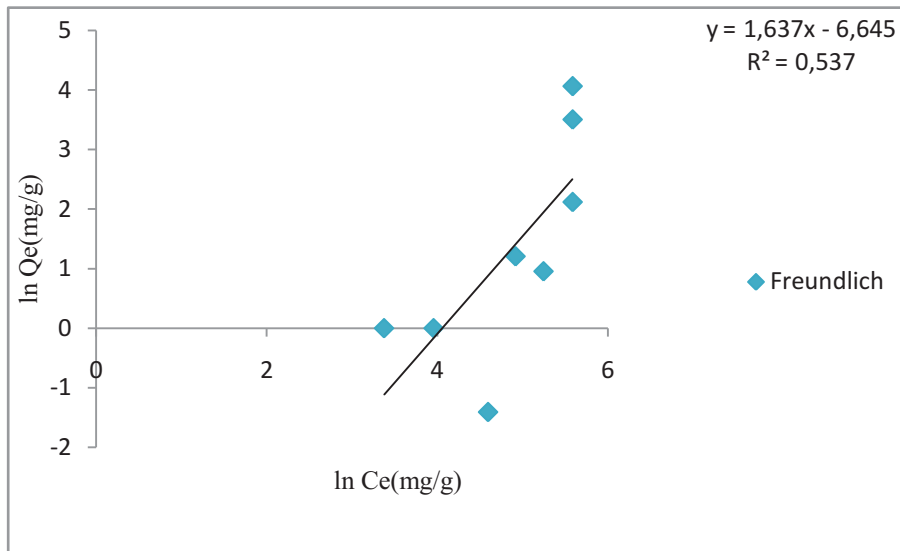
**Tableau11:**les paramètres de Langmuir et Freundlich

Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
$R^2$	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ (l/mol)	$R^2$	$K_f$ (mg/g)	n (équivalent de $b_F$ )
0,976	1,33	-0,003	0,537	0,0013	0,61

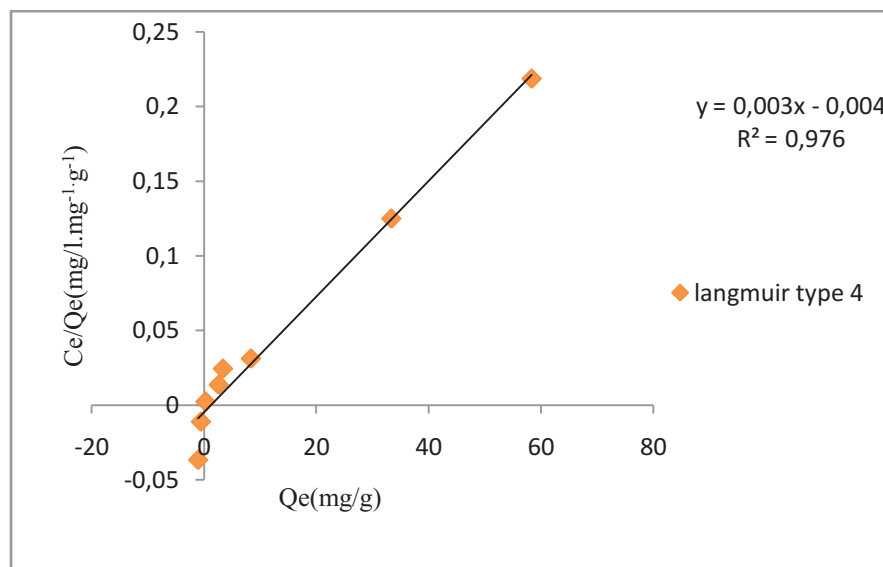
Nous remarquons que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus pour Langmuir est proches de 1 ce qui explique la concordance des résultats expérimentaux avec ce modèle par contre le coefficient de corrélation( $R^2$ ) de Freundlich n'est pas proche de 1.

## Résultats et Discussion

Les Résultats de la modélisation des isothermes selon le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir



**Figure 26** : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich



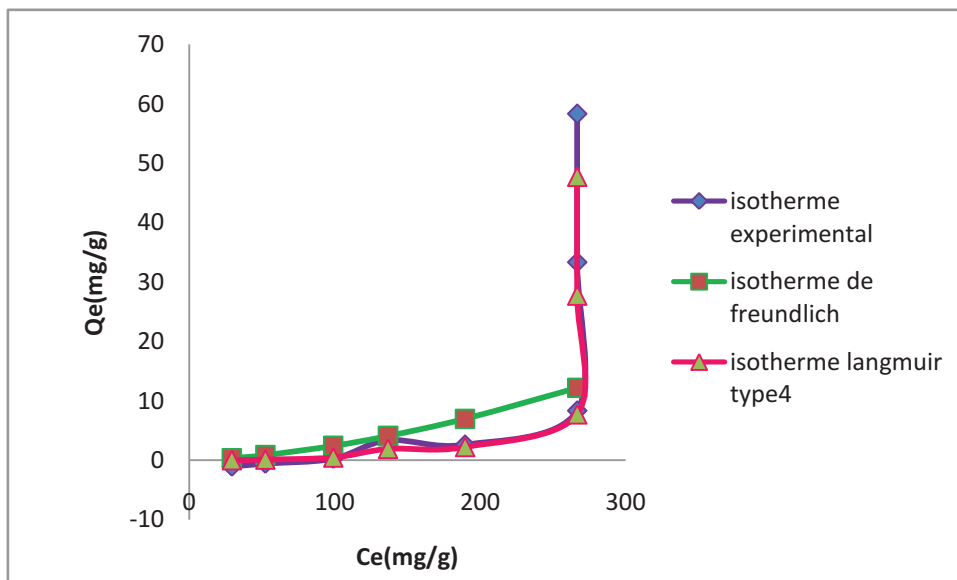
**Figure 27** : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir

## Résultats et Discussion

L'adsorption du phénol suit le modèle de Langmuir avec une quantité maximale d'adsorption de 1,33 mg/g

La valeur du facteur d'hétérogénéité(n) de Freundlich est inférieure à 1, le phénol est donc favorablement adsorbé par le charbon ( YAHIAOUI, 2012 ) et l'adsorption est plus importante pour les faibles concentrations (DWIVEDI *et al.*, 2008 in BERRACHED *et al.*, 2012 )

### III.6 Comparaison entre l'isotherme expérimentale avec celui de Freundlich et Langmuir



**Figure 28:** Représentation graphique comparaison entre les isothermes expérimentales et celui de Freundlich et Langmuir

Sur cette Figure on remarque une meilleure adéquation des  $Q_e$  théorique avec  $Q_e$  expérimentales du modèle de Langmuir que celui de Freundlich.

---

## Résultats et Discussion

---

Une autre caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes de facteur de séparation, constante adimensionnelle ou paramètre d'équilibre  $R_L$ , donné par l'équation suivante :

$$R_L = 1/[1 + (k_L * C_0)] \dots \dots \dots (14)$$

Ce paramètre divisé, selon sa valeur, les isothermes en quatre types :  $R_L > 1$  : Défavorable ;  $R_L = 1$  : Linéaire ;  $0 < R_L < 1$  : Favorable ;  $R_L = 0$  : Irréversible.

Les résultats de calcul de  $R_L$  en fonction de la concentration initiale en phénol sont représentés dans le tableau en annexe

Les valeurs de  $R_L$  oscillent entre 0 et 1 à différentes concentrations initiales du phénol et à différentes températures, ce qui explique que l'adsorption est favorable à différentes conditions.

Par conséquent, les éventuelles hypothèses liées à ce phénomène d'adsorption sont celles du modèle de Langmuir, à savoir une adsorption en monocouche et que l'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface ce qui explique le fait de compétition avec le solvant puisque l'adsorption du phénol se fait dans les micropores, confirmant ainsi l'allure des isothermes qui est de type S

### III.7 Comparaison :

#### III.7.1 Comparaison avec d'autres adsorbats :

Nous avons effectué une étude comparative des capacités d'élimination maximales prédites au moyen de la quantité maximale d'adsorption ( $Q_m$ ), temps d'équilibre ( $t_{eq}$ ) et le taux d'élimination à l'équilibre, avec un seul adsorbant CAG à base de noyaux d'olive qui prennent en compte le temps de référence et d'autres paramètres, entre le phénol et le bleu de méthylène, testés dans des conditions opératoires presque similaires, les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

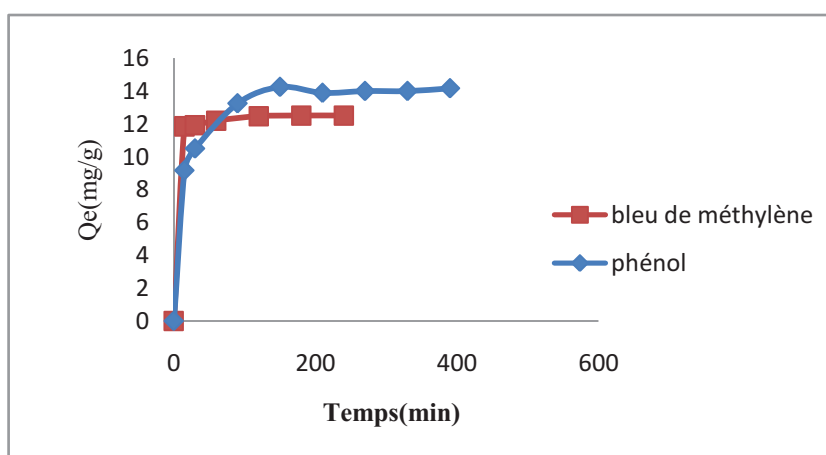
## Résultats et Discussion

**Tableau 12 :** Représente une comparaison concernant les conditions expérimentales de la cinétique d'adsorption

CAG à base de noyaux d'olive (m=0,2g)			
adsorbats	Phénol	Bleu de méthylène (référence)	
<b>Paramètres</b>			
<b>Quantité maximale (mg/g)</b>	13,25	11,68 (RABHI., 2014) 11,84 (présente étude)	
<b>Temps d'équilibre (min)</b>	60	60 (RABHI., 2014) 15 (présente étude)	
<b>Taux d'élimination à l'équilibre(%)</b>	50	95,56 (RABHI., 2014) 99,94 (présente étude)	
<b>Temps de référence</b>	360	480 (RABHI., 2014) 24 0 (présente étude)	
<b>Température (°C)</b>	20	25 (RABHI., 2014) 20 (présente étude)	
<b>pH</b>	4,6	7 (RABHI., 2014)	
<b>Concentration (mg/l)</b>	100	50 (RABHI., 2014) 100 (présente étude)	

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure qui marque une adsorption maximale de phénol à 13,25mg/g(dans un temps de contact de 60min) et 11,68mg/g pour le bleu méthylène à 15min avec un rendement de 50% pour phénol par contre un meilleur rendement d'adsorption pour le bleu de méthylène 94,79% .

Ceci explique une adsorption complète du bleu de méthylène ou contraire de l'adsorption du phénol



**Figure 29:** Représentation graphique de la comparaison de la cinétique d'adsorption du phénol et bleu de méthylène

### III.7.2 Comparaison par rapport à l'adsorbant :

Divers travaux ont été réalisés concernant l'extraction et la séparation de phénols et ses dérivés.

Dans le cadre de l'adsorption, plusieurs études ont porté sur l'adsorption du phénol sur différents adsorbants :

SHU *et* COLL (1997)., *in* MESSIKH, 2008. Ont montré que l'adsorption du phénol sur un adsorbant COIM fait apparaître des coefficients de l'isotherme  $1/n < 0$  et suggèrent une adsorption chimique.

BANAT *et* COLL (2000)., *in* MESSIKH, 2008. Ont conclu que l'adsorption sur la bentonite est fortement influencée par le solvant où se trouve le phénol. Les résultats montrent aussi que le temps d'équilibre est atteint pour une durée de 6 heures, le facteur de pH a une grande influence sur la quantité adsorbée : elle diminue avec l'augmentation du pH dans la solution aqueuse.

RIAZ *et* COLL (2002)., *in* MESSIKH, 2008. ont étudié l'adsorption du phénol, avec une concentration qui varie entre 200 et 400mg/l, sur le charbon actif. Ils ont constaté que le temps d'équilibre est atteint rapidement (5min). Ainsi, ils ont conclu que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, et que l'isotherme de Langmuir est en accord avec les données expérimentales en équilibre.

CASTILLO, 2004., *in* MESSIKH, 2008. a étudié l'adsorption du phénol dans du cyclohexane pour deux types de charbon ne différant que par leurs fonctions acides. Il a constaté que, contrairement au cas de solutions aqueuses, la quantité du phénol adsorbée sur le charbon le plus acide est plus élevée. Il a montré également que l'adsorption irréversible du phénol ne peut pas être éliminée par régénération thermique sous atmosphère inerte : au cours de ce traitement, d'autres polymères se forment réduisant ainsi la capacité d'adsorption du phénol.

## Résultats et Discussion

---

ZEKKOUR *et* COLL (2001)., *in* MESSIKH, 2008. Estimaient que l'ozonation couplée à une injection de l'eau oxygénée pouvait éliminer jusqu'à 75% des pesticides. Par ailleurs, ils ont montré que ce procédé peut aussi éliminer le phénol et le résorcinol et leurs métabolites formés lors d'une chloration préalable.

Les transformations lors de ce procédé sont à prendre avec autres les précautions, car l'oxydation par l'ozone de certains pesticides peut conduire à des produits de dégradations plus toxiques que les composés de départ.

Certaines études ont démontré que le charbon actif seul peut se comporter avec succès comme un vrai catalyseur pour l'oxydation de plusieurs composés à savoir le phénol, le o- crésol et le 2-chlorophénol.

la bentonite de Maghnia a été utilisée par KANOURI, (2013) pour l'élimination du phénol. qui a atteint un maximum d'adsorption de 51,9% au but de 150 min (pour une masse de 0,1g et de concentration de phénol de 30mg/g)

par contre YAHIAOUI, (2012) a constaté que l'utilisation de carbonate de calcium a donné un temps de l'équilibre de 7min pour un rendement de 10,7% ( pour 4g de  $\text{CaCO}_3$  et de concentration de 1,2g/l) et l'adsorption sur hydroxyapatite avec un temps de 10min pour un rendement de 31,6% (5g de hydroxyapatite et pour 1,2g/l de phénol) mais l'adsorption sur le charbon actif commercial permet l'élimination quasi-total de phénol, le meilleure taux d'adsorption est de 96% obtenu dans un temps de contact de 5min , donc il est considère comme un matériau de référence mais son coût important fait un obstacle,

mais BELKEBIR, (2007) a constaté que l'utilisation d'un charbon actif à base végétale comme Grinon d'olive qui a donné 60% de rendement en moins d'une heure par contre dans notre cas à une heure on a atteint 50% .

### III.8 Etude Thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être pris en considération afin de qualifier les processus d'adsorption sont l'énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre d'adsorption;  $\Delta G_a^\circ$  (kJ/mol) due au transfert d'une mole de soluté de la solution à l'interface solide/liquide, l'enthalpie d'adsorption;  $\Delta H_a^\circ$  (kJ/mol) ainsi que l'entropie d'adsorption ;  $\Delta S_a^\circ$  (J/mol/K). Ces grandeurs ont été calculées selon les équations (11 et 12 sont présentées dans le chapitre matériels et méthodes)

Le tracé de la droite  $\ln K = f(1/T)$  permet d'obtenir la valeur de  $\Delta H_a^\circ$  (pente de la droite) et  $\Delta S_a^\circ$  (ordonnée à l'origine) . Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau 13** : les paramètres thermodynamiques d'adsorption

T(K°)	K <sub>d</sub> (l /g)	$\Delta G_a^\circ$ (KJ/mol)*10 <sup>3</sup>	$\Delta H_a^\circ$ (KJ /mol)	$\Delta S_a^\circ$ (J/mol .k)	R <sup>2</sup>
150mg/g					
293 ,15	0,00246858	9,041996793	-66112,928	-254,2421	0,7952
303,15	0,02138951	9,690529272			
313,15	0,00425644	1,421350338			

Nous constatons que la variation de l'enthalpie  $\Delta H_a^\circ$  du système est négative, se qui indique que le processus est exothermique.

Les valeurs de  $\Delta G_a^\circ$  varie avec la température,  $\Delta G_a^\circ > 0$  se qui indique que le processus est non spontané

La variation d'entropie  $\Delta S_a^\circ$  est une mesure du désordre.les transformations spontanés vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas la valeur de l'entropie d'activation est négative, ce qui signifie que les molécules du phénol à l'interface solide-liquide sont plus organisées que celle de la phase liquide.

# Conclusion

### Conclusion

A l'heure où les pays du monde sont conscients de la nécessité impérieuse de protection de la qualité de l'environnement, de plus en plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver les solutions économiquement, socialement et environnementalement rentables.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte de gestion durable de l'environnement, d'une part parce qu'elle prétend dépolluer des eaux contaminées par le phénol et d'autre part parce qu'elle permet de valoriser un déchet abondamment disponible dans notre pays.

Au cours de cette étude nous avons testé le pouvoir adsorbant d'un charbon actif préparé à base de noyaux d'olive, une étude a été faite en se basant sur des données d'une série d'analyse préalablement effectués visant essentiellement l'étude de la cinétique et isotherme d'adsorption en mettant en évidence le rôle de la température, de la concentration initial, de pH et de la masse de l'adsorbant.

Ces études sont guidés par les essais d'adsorption en batch qui nous ont permis d'avoir les résultats suivantes :

- La cinétique de l'adsorption montre que la rétention du phénol atteint l'équilibre au bout de 60min ce temps est acceptable par rapport aux autres adsorbants et plus au moins élevé comparé aux autres charbons commerciaux avec un rendement de 50% et un taux d'adsorption 13,25 mg/g
- l'élimination maximale de phénol est meilleur aux pH acides de 4,6 à une agitation modéré ainsi qu'une valeur de température 20°C et a une masse de 0,2g
- l'amélioration du taux d'adsorption est positivement corrélée avec la diminution de la température ce qui nous amène à suspecter l'exothermie de la réaction d'adsorption
- l'augmentation de la masse décroît la quantité adsorbée.
- L'augmentation de la concentration initiale croît la quantité adsorbée.

## Conclusion

---

- Le modèle de pseudo second ordre de type (1) représente mieux la cinétique avec des coefficients de corrélation  $R^2=0,999$ . Cela montre une bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle qui suggère qu'une molécule de soluté réagit avec deux sites d'adsorption.
- L'examen de l'allure des courbes représentant les isothermes d'adsorption a montré qu'ils présentent une allure classique d'isotherme de type S selon la classification de Giles (1974), ce qui suggère que la courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est obtenu lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Concernant l'étude de la modélisation des isothermes, elle a démontré que c'est le modèle de Langmuir type 3 avec un  $R^2= 0,976$ , et avec un rapprochement le plus des données expérimentales, et faible d'erreurs. Ainsi en se conformant aux hypothèses de ce modèle, à savoir une adsorption en monocouche et que l'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.
- L'étude thermodynamique a mis en avant le caractère non **spontanée** ( $\Delta G^\circ > 0$ ), **irréversible** ( $\Delta S^\circ < 0$ ) et **exothermique** de la réaction ainsi que la nature **chimique** des liaisons ( $\Delta H^\circ < 0$ ). Ce qui confirme les hypothèses avancées tout au long du cheminement de l'étude.

Les essais d'adsorption du phénol sur notre charbon actif préparé à base de noyau d'olive nous relèvent que ce dernier est tout à fait adapté à la récupération d'importantes quantités de ce produit avant qu'il ne soit rejeté dans la nature. Toutefois, il reste à optimiser son efficacité au-delà de la concentration utilisée.

Pour conclure, il serait judicieux d'introduire ce matériau au niveau des stations de traitement des eaux Algériennes tout en ouvrant pour le respect de l'environnement avec une moindre empreinte écologique.

# Références Bibliographiques

**Références Bibliographiques**

**ADAK, A. et PAL, A. (2006).** Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies. Separation and Purification Technology Vol. 50, pp. 256-262.

**AIT GOUGAM, L. et BELGHIT, T. H. (2011).** Décoloration d'une eau par adsorption sur des matériaux à base de diatomite et de charbon. Mémoire de Master. USTHB. 70 p.

**AMROUCHE, et al. (2011).** Cinétique de biodégradation du phénol. Revue des énergies renouvelables Vol.14 N°3, pp.533-541.

**AYRAL, C. (2009).** Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat. L'Institut National Polytechnique de Toulouse.

**AYARI, F., SRASRAET, E. et TRABELSI-AYADI, M. (2004).** Application des modèles de langmuir et freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée, J.phys.IV France 122, Hammam-Lif, Tunisie.

**BAGHRICHE, O., DJEBBAR, K. et SEHILI, T. (2008).** Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. science et technologie A-N° 27 volume- B, pp. 57-62 . Université Mentouri de Constantine. Algérie.

**BARKA, N. (2008).** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse de Doctorat. Université Ibn Zohr. Agadir. Maroc.

**BEHNAMFARD, A. et SALARIRAD, M. M. (2009).** Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. Journal of Hazardous Materials.

**BEKKOUCHE, S. (2012).** Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO<sub>2</sub> P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons. Thèse de Doctorat . Alger

**BENAISSA, A. (2012).** Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire de Master en chimie. Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen.

**BELKEBIR, Z.(2007).** Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives. Thèse de Magister. Universté M'hamed Bougara, Boumerdes

**BOUAZZA, F. (2012).** Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Mémoire de Mgistère, université Abou Belkaid Telmcen. Alger. pp. 9-11.

**CARDOT, C. (2005).** Les traitements des eaux ; Procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus. Technosup (Les filières technologiques des enseignements supérieurs), France. Ellipses.

**DJEBAR, M. (2013).** Argile de maghnia purification et adsorption de polluants. Thèse de Doctorat en Science. Université d'Oran, Alger.

**EDELIN, F. (1992).** L'épuration physico-chimique des eaux. théorie et technologie. Edition Cebedoc. Sprl, Liège.

**EL BAKOURI, H. (2006).** Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des Substances Organiques Naturelles (S.O.N). Thèse de Doctorat. Université Abdelmalek Essaadi. Tanger. Maroc. 200 p.

**ELABED, A. (2007).** Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, Thèse de Doctorat, Université Mohamed V, Maroc.

**ERRAIS, E. (2011).** Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anionique, Thèse Doctorat. Université de Strasbourg.

**FENG, N., GUO, X. et LIANG, S. (2009).** Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 164, pp. 86-92.

**GILES, C.H., D'SILVA A.P, EASTON I.AJ. (1974).** A general classification of the solute adsorption isotherms II. *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 47, pp. 766-778.

**GREGORIO, C. et PIERRE-MARIE, B. (2007).** Traitement et épuration des eaux industrielles polluées.,. Franche-comité: Serlabo Technologie et Analytikjena.

**GUERRADI, I. et HECHACHNA, A. (2013).** L'utilisation industrielle du charbon actif, Mémoire de Licence. Université Amar Thladji de Laghouat. Alger.

**HADJ-MAHAMMED, M. et SEKIRIFA, M.L. (2005).** Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyau de dattes et un charbon actif commercial. *Science et technologie B-N°23*, Université de Ouargla. pp. 55-59 .

**HAO, X. PRITZKER, M. et FENG, X. (2009).** Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions. *Journal of Membrane Science* Vol. 335(1-2), pp 96-102,

**HIND, M. (2013).** Utilisation de deux types de réacteur (discontinu et semi-continu) pour l'élimination des composés phénolés par l'oxydation chimique au peroxyde d'hydrogène. the 4th international congress water, waste & environnement (EDE4) . Agadir, Morocco.

**HO, Y. S. et MCKAY. (1999).** The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Elsevier Science ; Wat. Res.* Vol. 34, No. 3, pp. 735-742.

**IBAÑEZ, E.F. (2002).** Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel. Faculté des Sciences. Suisse.

**JOSEPH, O. et al. (2007).** Utilisation de la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds. Ed. SFGP, Paris, France. Récents Progrès en Génie des Procédés. Vol. 96, p. 8

**JUANG, R-S. et HUANG, W-C. (2008).** Use of membrane contactors as two-phase bioreactors for the removal of phenol in saline and acidic solutions. *Journal of Membrane Science* Vol. 313(1-2), pp 207-216,

**KELEŞOĞLU, S. (2007).** Comparative adsorption studies of Heavy metal ions on chitin and Chitosan biopolymers. Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science, In Chemistry. Engineering and Science of Izmir Institute of Technology.

**KANOURI, R. (2013).** Adsorption du adsorption du phénol sur la bentonite de maghnia, Mémoire de Master. Université De Kasdi Merbah. Ouargla.p. 22.

**LAMY, I. et al. (2005).** Chap.21:Présence et impact des elements traces dans les soles. Dans Girard, M-C, walter,C , Rémy J-C, Berthelin, Morel,J-L. sols et environnement-cours, exercices et etudes de cas. Paris. Dunod.

**LEVINH, H. (2006).** Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organique par plusieurs procédés d'oxydation avances en milieu aqueuse.

**LIMOUSIN, G. et al (2007).** Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement – *Applied Geochemistry*, Vol. 22, pp. 249-275.

**MANOLE-CREANCA, C. (2007).** AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, L'institut National Polytechnique de Toulouse, France.

**MELJAC, L. (2004).** Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés, modélisation des interaction entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat. Université de Jean Monnet, St-Etienne.

**MESSIKH, N. (2008).** Application des réseaux de neurones pour predire le rendement de l'extraction liquide- liquide du phenol. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba.

**MESSROUK, H. (2011).** Contribution à l'évaluation et au traitement des eaux usées dans la région d'Ouargla: Cas des composés phénoliques. Mémoire de Magister en chimie organique. Université Kasdi Merbah Ouargla.

**O.M.S. (2004).** Guidelines for drinking-water quality.3<sup>rd</sup> ed, vol.1.

**OMLIN, J. et CHESAUX, L. (2010).** Evalaution de charbons actifs en poudre(CAP) pour l'elimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines,Ecole polytechnique.Fédérale de Lausanne.

**PELLIEUX, N. (2008).** Phénol. fiche toxicologique . Paris, Inrs.

**RAPHAEL ,H.(2006).** Activités photocatalitique de cataliseurs dépose sur différents support, Thèse de doctorat. Université Caude Brnard.,Lyon.

**SHUKLA, A. et al. (2002).** The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. Journal of Hazardous Materials Vol. 95, pp.137–152.

**YAHIAOUI, N. (2012).** Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite, et charbon actif. Mémoire de Magister. Université Mouloud Mammeri Tizi ousou., Alger.

# Annexes

# Annexe 1 :

## 1. Petits matériels

**Tableau 1:** inventaire des petits matériels utilisés au laboratoire

<b>Petites matériels</b>	<b>Contenance (ml)</b>	<b>erreur</b>
<b>Béchers</b>	100	–
	500	–
<b>Pipette</b>	1	± 0,01
	2	± 0,02
	5	± 0,015
	10	± 0,1
<b>Eprouvette</b>	50	± 0,75
	100	± 0,75
<b>Fioles Jaugée</b>	1000	± 0,8
	500	± 0,5
	100	± 0,2
<b>Erlenmeyers</b>	100	–
	250	–
<b>Entonnoirs</b>		–
<b>Micropipette</b>	5 $\mu$ l	–
<b>Spatule</b>	–	–
<b>Propipette</b>	–	–

## Annexe 2 :

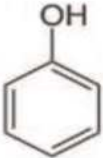
### 2. APPAREILLAGES :

Tableau 2: Ensemble d'appareillage et de systèmes de mesure utilisés au laboratoire

APPAREILLAGES	ERREUR	TYPES
Un spectrophotomètre UV-Visible + Cuvette en quartz	-	Mecasys
L'étuve		MEMMERT
Agitateur en batch	±0,1 ±1°C	MEMMERT
Thermomètre		HANNA
Ultrason	-	BRANSON 2522
pH mètre	±0,1	inolab
Agitateur + Barreaux magnétiques		STUART heat-stir CB 162
Balance de précision	±0,001g	KERN EW 220-3NM
Tamis de 1000µm, 500µm, 400µm		AFNOR

### 3. Propriété du phénol

Tableau 3: propriété du phénol

Nom	Phénol
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	94.11
Formule chimique	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Structure	
pKa	9,9
Solubilité (g.l <sup>-1</sup> )	87
Longueur d'onde (nm)	270



## Annexe 3 :



**Figure 2 :** photos du matériel utilisé dans laboratoire

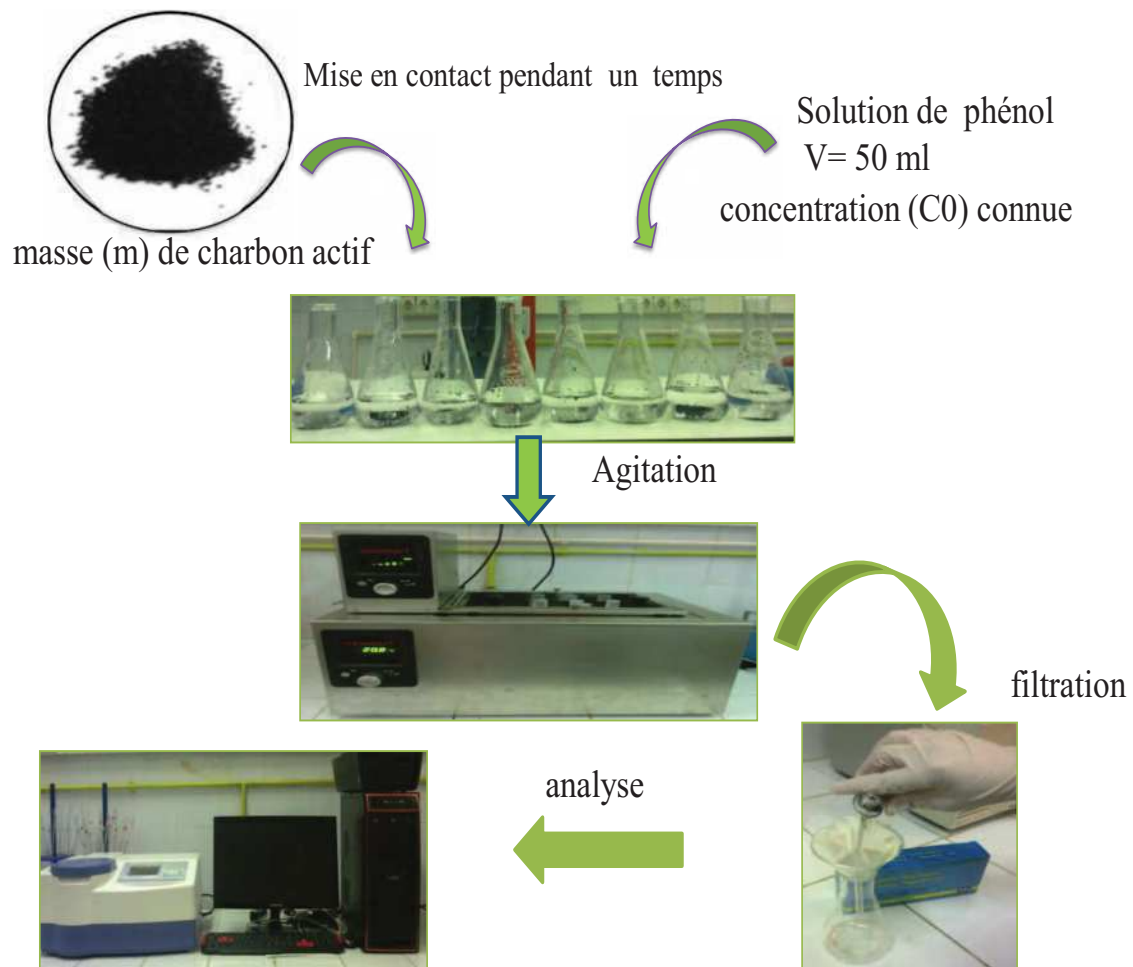
## Annexe 4 :

### 3. Validation des modèles de cinétique d'adsorption et isotherme d'adsorption :

**Tableau 4 :** Liste des fonctions d'erreurs ; avec  $q_{emes}$  : la quantité adsorbée expérimentales,  $q_{ecal}$  : quantité adsorbées obtenues par les différentes modèles,  $n$  : le nombre de mesures effectuées,  $p$  : nombre de paramètres

Fonction d'erreur	Abréviation	Expression
Hybridfractionalerror Fonction	HYBRID	$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{emes} - q_{ecal})^2}{q_{emes}} \right]$
Average Relative Error	ARE	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left  \frac{q_{ecal} - q_{emes}}{q_{emes}} \right $
Sum of AbsoluteError	EABS	$\sum_{i=1}^n  q_{ecal} - q_{emes} $
Marquardt's percent standard Deviation	MPSD	$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{q_{emes} - q_{ecal}}{q_{emes}} \right]^2}$
Coefficient and Standard deviation of relative errors	SRE	$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(q_{emes} - q_{ecal}) - ARE]^2}{n-1}}$
Non linear chi-square test	$\chi^2$	$\sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{ecal} - q_{emes})^2}{q_{emes}} \right]$
Normalized Standard Deviation	NSD	$100 \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{q_{emes} - q_{ecal}}{q_{emes}} \right]^2}$
Residual root Mean Square Erroe	RMSE	$\sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (q_{emes} - q_{ecal})^2}$

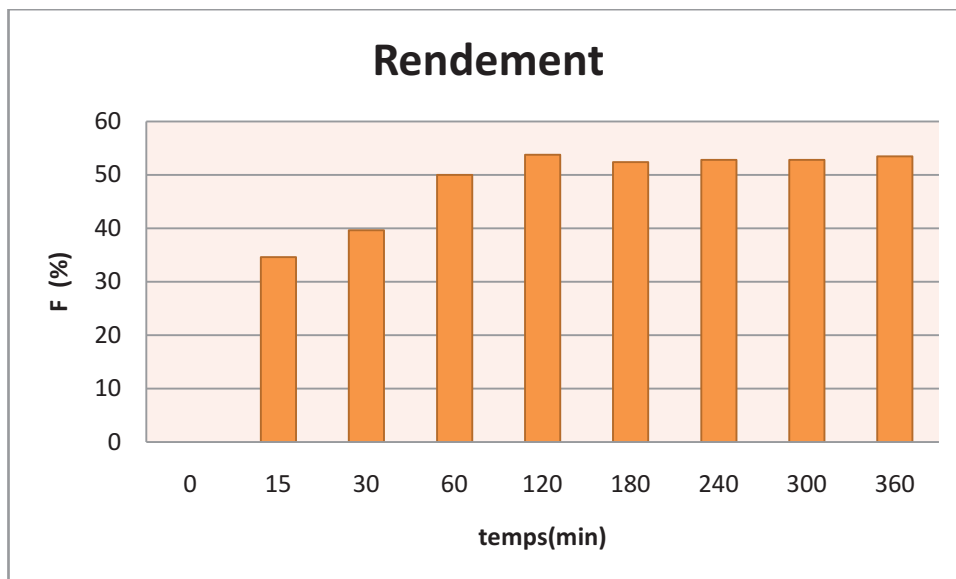
## Annexe 5 :



**Figure 3 : mode opératoire en batch**

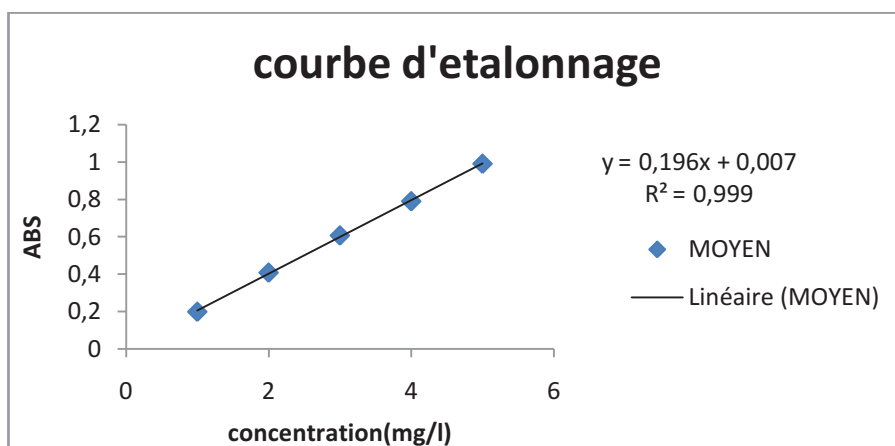
## Annexe 6 :

### 4. Les rendements d'adsorption du bleu de méthylène sur le CAG



**Figure 4:** Représentation graphique des rendements d'adsorption du phénol sur CAP  
T =20°C ; 0,2g de masse ; pH =4,6 ; temps de contact total 6h ; C0 = 100mg/l.

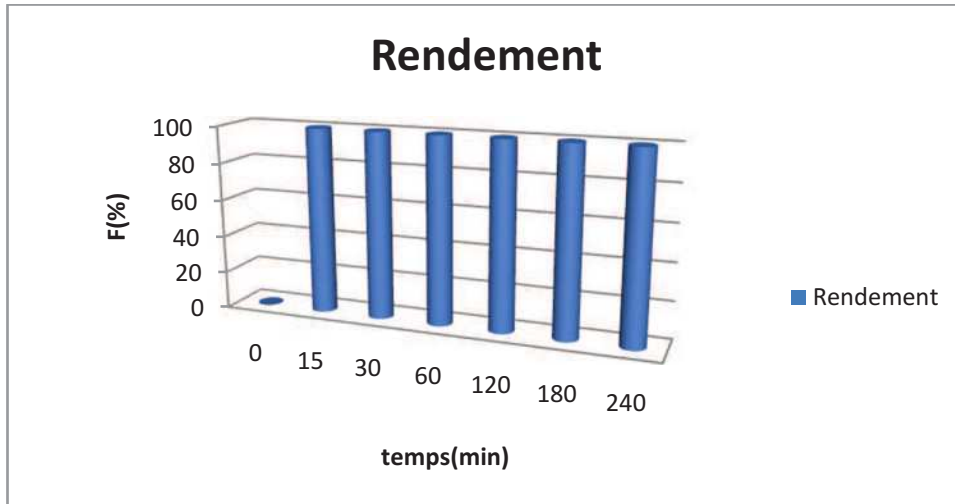
### 5. La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.



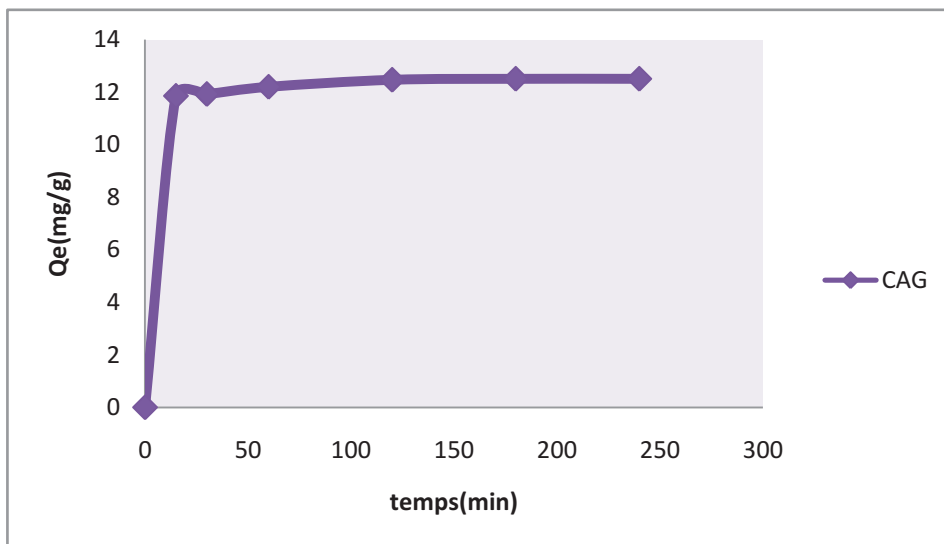
**Figure 5:** représentation graphique de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

## Annexe 7 :

### 6. Les rendements d'adsorption du bleu de méthylène sur le CAG.



**Figure 6:** Représentation graphique des rendements d'adsorption du bleu de méthylène sur CAG T =20°C ; 0,2g de masse ; temps de contact total 4h ; C0 = 100mg/l.



**Figure 7:** Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur CAG. T =20°C ; 0,2g de masse ; C0 = 100mg/l; temps de contact total 4h.

## Annexe 8 :

### 7. Résultats de calcul des capacités d'adsorption (Qt) et des concentrations(C) rendements de fixation (F) sur le CAG :

**Tableau 6 :** Résultats de calcul des Qt (mg/g) et des C(mg/l)et F (%) du phénol ; T = 20°C ; 0,2 g de masse ; pH = 4,6 ; temps de contact total 6h ; C0 = 100mg/l.

Temps(min)	0	15	30	60	120	180	240	300	360
ABS R1	0	0,104	0,096	0,079	0,074	0,085	0,075	0,074	0,071
ABS R2	0	0,104	0,096	0,08	0,073	0,085	0,075	0,076	0,079
MOYEN des ABS	0	0,104	0,096	0,0795	0,0735	0,085	0,075	0,075	0,075
C(mg/l)	0	69,3333333	64	53	49	50,44	50	50	49,3333332
Qe(mg/l)	0	9,16666667	10,5	13,25	14,25	13,89	14	14	14,1666667
F(%)	100	34,591195	39,6226415	50	53,7735849	52,4150943	52,8301887	52,8301887	53,4591196

# Annexe 9 :

## 8. Modélisation de l'adsorption :

**Tableau 7 :** Résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur la CAG par les modèles à 2 paramètres : Elovich ; Pouvoir fractionnel, Ordre zéro, 1 er ordre, Pseudo premier-ordre, Second ordre, Pseudo second-ordre type 2, 3 et 4, Weber et Moris et Urano et Tachikawa (T = 20°C ; 0,2g de mase ; pH = 4,6 ; temps de contact total 6h ; C0 = 100 mg/l

	R <sup>2</sup>	ARE	NSD	NSD	sre	NPSD	X <sup>2</sup>	RMSE	
<b>Elovich</b>	0,84	-0,41	6,16	6,16	0,89	6,65	0,032	0,84	
<b>Pouvoir fractionnel</b>	0,83	0,131	6,78	6,73	85,43	7,26	-0,009	0,94	
<b>Ordre zero</b>	0,53	1190,51	1287,50	11,82	1,81	12,77	0,09	1,44	
<b>Premier ordre</b>	0,514	0	0	37,79	12,56	40,82	-0,99	3,74	
<b>Pseudo premier ordre</b>	0,912	11,56	17,62	121,18	105,48	130,88	-9,063	17,11	
<b>Seconde ordre</b>	0,496	99,35	14,46	47,72	37,94	51,55	3,24	6,61	
<b>Pseudo seconde ordre</b>	Type 1	0,49	1,5	14,46	5,12	1,62	5,53	0,12	0,59
	Type 2	0,959	10,87	34,08	106,21	92,52	114,72	-7,94	14,95
	Type 3	0,93	-33,10	55,04	55,04	31,81	59,45	2,64	5,81
	Type 4	0,931	-1475,17	2052,72	51,71	7,21	55,85	1,64	7,78
<b>Weber et morris 1963</b>	0,654	49,67	56,71	49,34	41,42	53,29	3,55	6,91	
<b>Urano et tachiwaka</b>	0,199	84,88	91,14	91,14	79,15	106,38	-6,79	12,61	

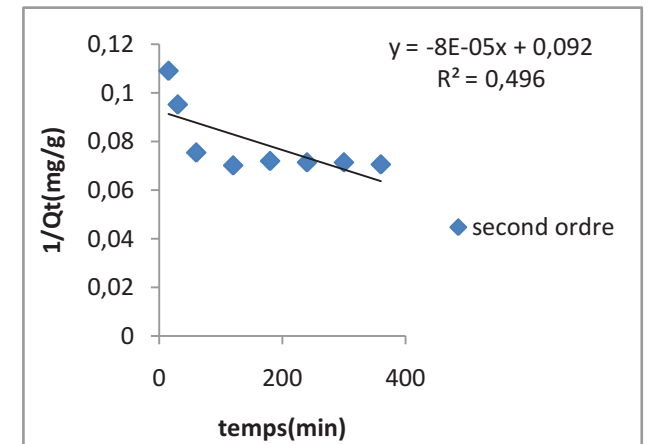
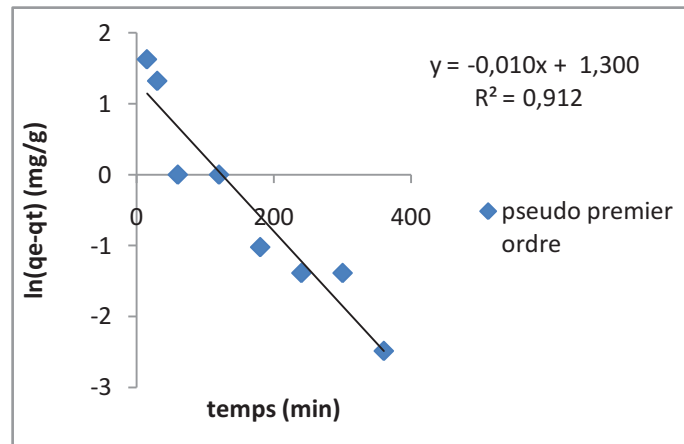
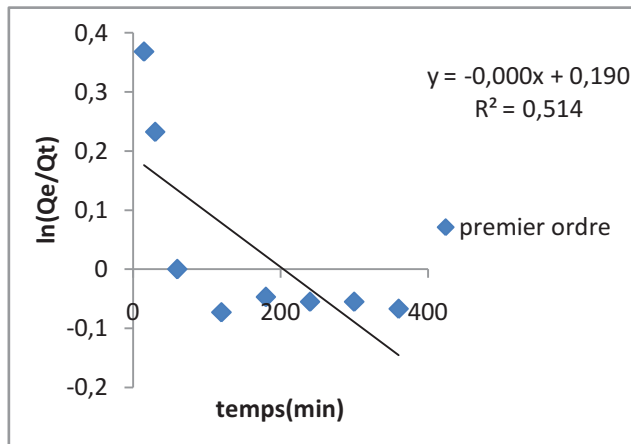
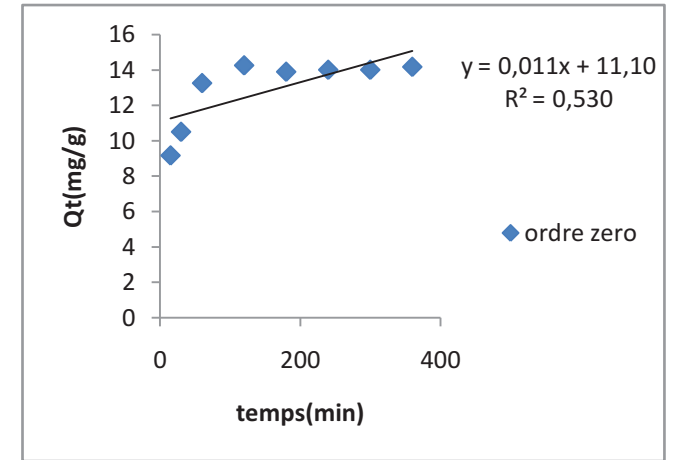
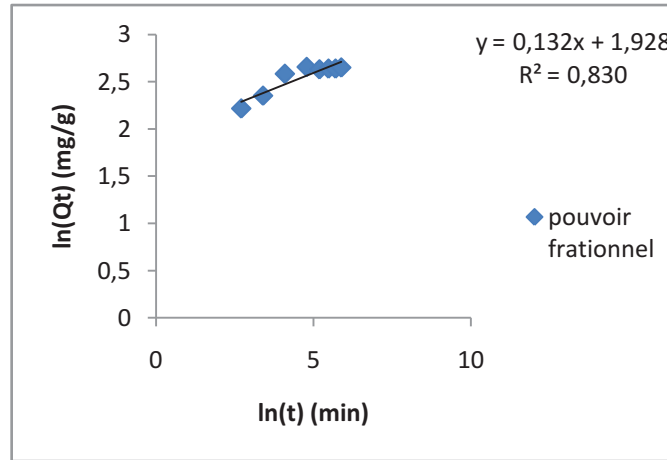
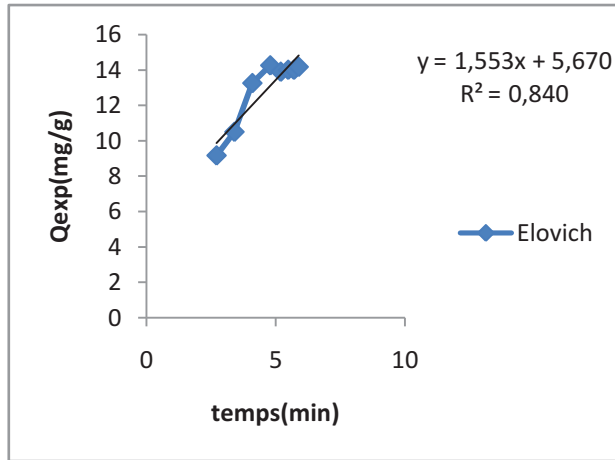
## Annexe 9 :

**Tableau 7 :** Résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur la CAG corrigé

Modèle	Paramètres				
	A(mg/g.min <sup>-1</sup> )		B(g/mg)		
Elovich	1,55		24,79		
Pouvoir Fractionnel	K(mg/g.min <sup>-1</sup> )		v		
	6,89		0,13		
Ordre zéro	K <sub>0</sub> (mg/g.min <sup>-1</sup> )		Q <sub>e</sub> (mg/g)		
	-0,01		11,1		
1 er ordre	K <sub>1</sub> (mg.g-1.min-1)				
	0				
Pseudo premier-ordre	K <sub>1p</sub> (mg.g-1.min-1)		Q <sub>e</sub> (mg/g)		
	-0,01		3,69		
Second ordre	-0,00008		1,09E+01		
Pseudo second-ordre	K <sub>2</sub> (mg.g-1.min-1)		Q <sub>e</sub> (mg/g)		
	Type1	-8,00E-05		1,09E+01	
	Type2	K <sub>2p</sub> (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (mg/g)	H (mg.g-1.min-1)	R <sub>w</sub>
		337,919	14,703	73077,61	5,59E-07
	Type3	-0,006	14,68	-337,41	2,46
Type4	-0,0066	14,85	-1,47	2,46	
Weber et moris	K <sub>w</sub> (mg.g-1.min-1)				
	0,58				
Urano et Tachikawa	D <sub>u</sub> (m <sup>2</sup> /s)				
	2,26E-11				

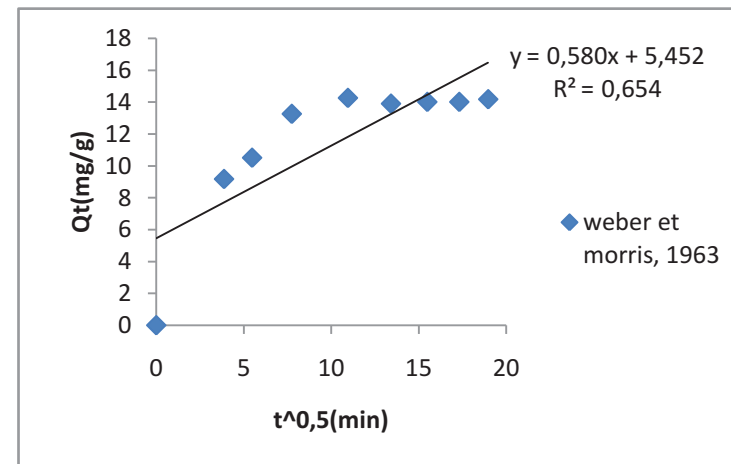
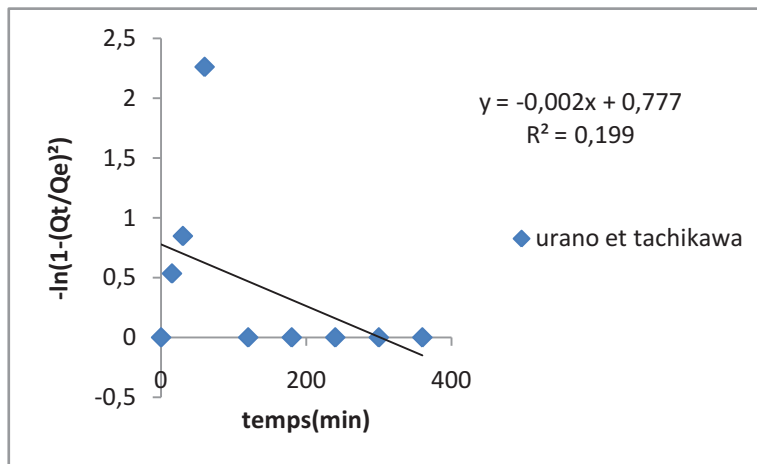
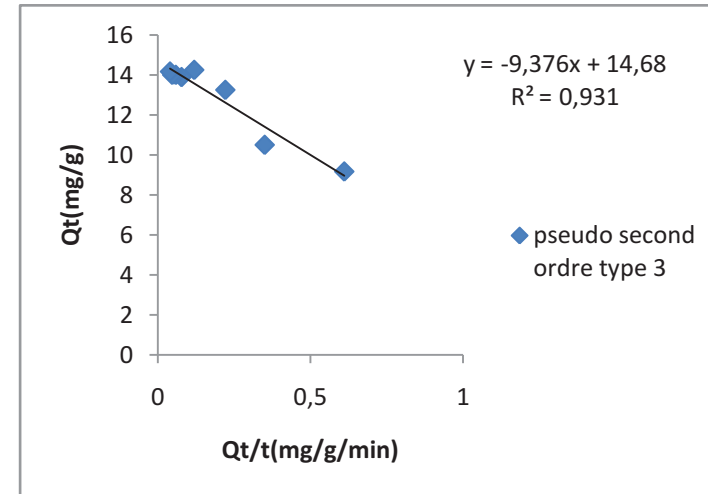
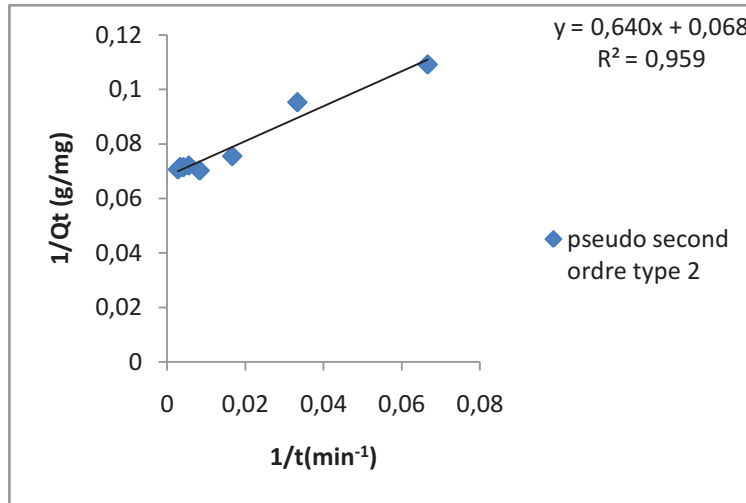
# Annexe 10:

**Figures 8 :** Modélisation de la cinétique d'adsorption : T = 20°C ; 0,2g de masse de CAG ; pH = 4,6 ; temps de contact total 6h ; C<sub>0</sub> = 100 mg/l).



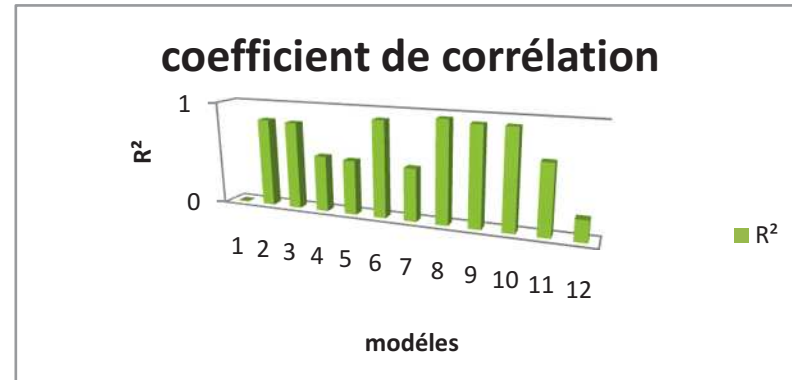
# Annexe 11 :

**Figures 9 :** Modélisation de la cinétique d'adsorption : T = 20°C ; 0,2g de masse de CAG ; pH = 4,6 ; temps de contact total 6h ; C<sub>0</sub> = 100 mg/l).



## Annexe 12 :

### 9. Coefficient de corrélation :



**Figure 10 :** Histogrammes représentant : les minimas des coefficients de corrélation des modèles d'isothermes utilisés (Voir Tab , en suivant l'ordre des modèles pour la numérotation).

# Annexe 13 :

**Tableaux 9 :** Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du phénol sur CAG à différentes température par les modèles à deux paramètres  
A 20°C

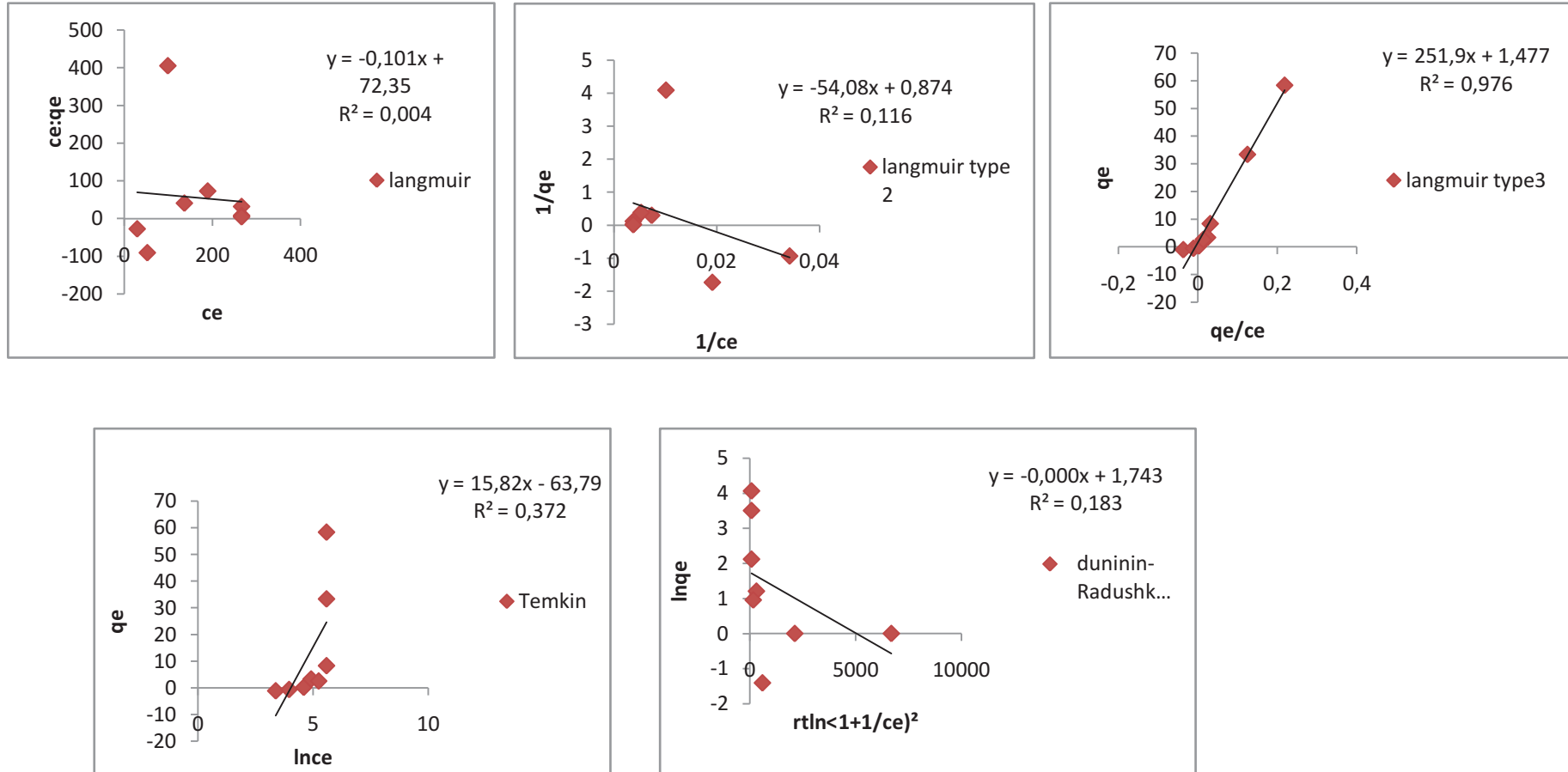
modèles		R <sup>2</sup>	NPSD	HYBRID	ARE	EARS	Sre	X <sup>2</sup>	NSD	RHSE
<b>Freundlich</b>		0,537	2772,05	1216,28	8,49E+01	-7,24E+00	4,97E+04	36,45	62570,13	81,78
<b>Langmuir</b>	Type1	0,004	2768,06	1221,82	8,78E+00	-2,58E+01	8,55E+02	26,12	27074,91	128,0
	Type2	0,116	6395,13	-63688,4	-1,72E+03	-1,42E+01	1,29E+04	-11618,48	666,36	1848,50
	Type3	0,976	2749,78	-342,90	-2,57E+02	-2,18E-02	7,66E+01	-20,57	70233,07	12,77
	Type4	0,976	2718,42	30,29	-2,87E+01	-1,66E+01	1,48E+02	1,81	2523,83	24,66
<b>Temkin</b>		0,372	3136,18	6986,36	6,98E+02	-2,54E-01	2,03E+03	419,18	971217,5	338,36
<b>Duninin-Radushkevich</b>		0,183	2869,54	2235,42	1,28E+02	-6,89E+01	1,16E+05	134,12	266509,4	601,64

A 40°C

Modèles		R <sup>2</sup>	NPSD	HYBRID	ARE	EARS	Sre	X <sup>2</sup>	NSD	RHSE
<b>Freundlich</b>		0,802	2735,950	847,94028	1,02E+01	7,03E+00	1,20E+03	29,61	6986,52	55,63
<b>Langmuir</b>	Type1	0,002	2775,12918	1321,15128	1,02E+01	-2,33E+01	1,08E+03	31,055	30425,0	137,36
	Type2	0,307	2775,28	2,98	-8,38E+01	-1,02E+02	9,95E+04	103,79	695,42	762,91
	Type3	0,939	2756,83	10,4191	7,81E+00	-3,08E-02	1,99E+02	0,62	73999,82	33,08
	Type4	0,939	2612,05	4884,63	8,16E+01	1,79E+02	1,31E+04	293,07	9403,64	2186,88
<b>Temkin</b>		0,413	2956,55	7613,31	5,92E+02	-3,49E-01	1,92E+03	456,79	507575,07	319,72
<b>Duninin-Radushkevich</b>		0,192	4214,34	-21575,306	-1,12E+02	9,20E+01	8,59E+04	-1294,58	504001	1016,28

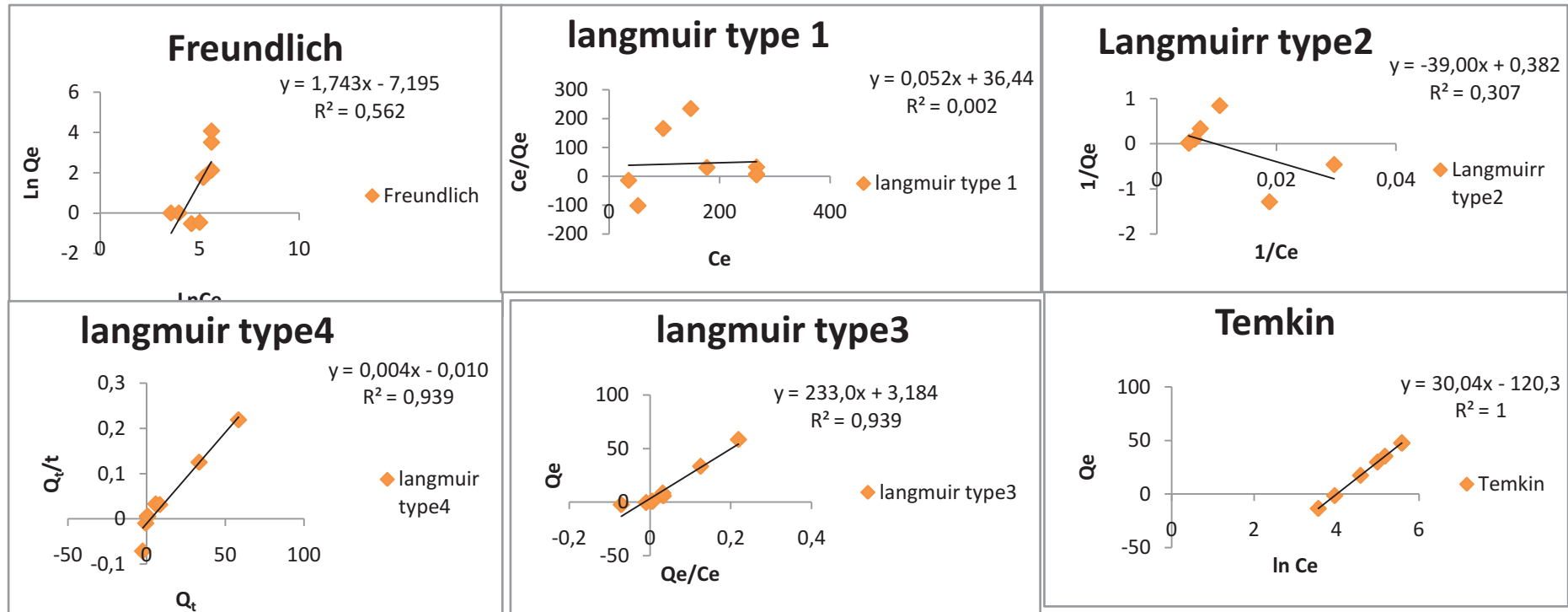
# Annexe 14 :

**Figures 11** : Représentations graphiques des modèles à deux paramètres utilisés des isothermes d'adsorption du phénol sur CAG (T = 20°C ; 0,2 g de masse ; pH =4,6 ; temps de contact total 1h ; C<sub>0</sub> = 100mg/l).



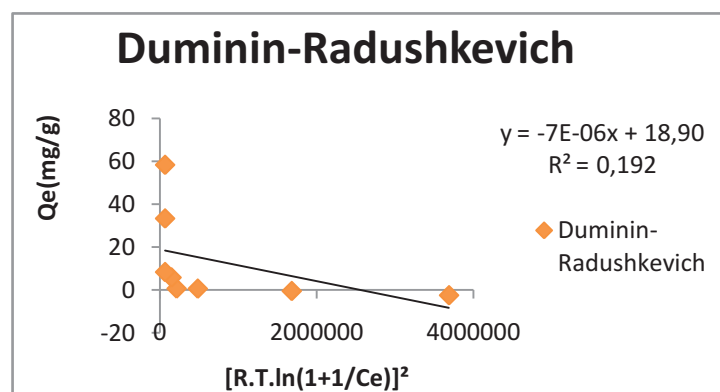
# Annexe 15 :

**Figures 12 :** Représentations graphiques des modèles à deux paramètres utilisés des isothermes d'adsorption du phénol sur CAG (T = 40°C ; 0,2 g de masse ; pH =4,6 ; temps de contact total 1h ; C0 = 100mg/l)



## Annexe 16 :

**Figure 13 :** Représentation graphique des modèles à deux paramètres utilisés des isothermes d'adsorption du phénol sur CAG (T= 40°C ; 0,2 g de masse ; pH =4,6 ; temps de contact total 1h ; C0 = 100mg/l).



**Tableau 10 :** résultat de calcul de facteur de séparation  $R_L$  de l'adsorption du phénol sur le CAG à 20° C et 40° C.

$C_0$ (mg/l)	$R_L$ 20°C(mg/mol)	$R_L$ 40°C(mg/mol)
100	0,76	0,66
150	0,68	0,57
200	0,62	0,5
300	0,52	0,4
400	0,45	0,33
500	0,4	0,28



## ملخص

من خلال هذا العمل ، قمنا بدراسة خصائص امتزاز الفينول على الفحم النشط ، وهذا بتغيير كمية الفحم النشط ، زمن الالتقاء (التفاعل) ودرجة حرارة المحلول.

الإزالة القصوى للفينول بلغت 50 بالمئة عند درجة الحموضة 4,6 مع كمية من الفحم النشط تقدر ب 0,2 غ

بالنسبة للفينول، تم تطبيق بعض النماذج الحرارية، وأظهرت النتائج أن نموذج لانغمير هو الامثل بالنسبة للمعطيات التجريبية بالمقارنة مع النماذج الأخرى.

لقد قمنا بتقييم المعطيات التجريبية لدراسة الحركية، وأظهرت نتائج التطبيقات أن معادلات الحركة من الدرجة الثانية هي الأنسب فيما يخص عملية امتزاز الفينول.

**الكلمات المفتاحية :** الفينول، الامتزاز، الفحم النشط، الحركية، النماذج الحرارية.

## Abstract

The objective of this work is thus to study the kinetics, thermodynamics and adsorption isotherms of phenol on a mesoporous material type activated carbon, At first, the study of the kinetics in each single solution was performed with respect to changes adsorbent dosage, contact time and temperature of the solution.

The maximum removal of phenol onto active carbon is 50% at pH 4,6 and exposure to 0,2g of active carbon. Several kinetic models (pseudo-first order, pseudo-second order) were used to determine the kinetic parameters of adsorption. Several adsorption models (Langmuir, Freundlich ) were also used to determine the thermodynamic parameters of adsorption isotherms. Thermodynamics of adsorption showed that the values obtained for our sample confirm well the interactions with phenol and carbon are chemical in nature. The adsorption of pollutants on our carbon is a no spontaneous and exothermic process.

**KEYWORDS:** Adsorption, kinetics, isotherm, activated carbon , Phenol.

## RESUME:

L'objectif de ce travail est ainsi d'étudier la cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption de phénol sur un matériau mesoporeux de type charbon actif préparé à base de noyaux d'olive, les caractéristiques de phénol sur le CAG à partir de la solution aqueuse ont été étudiées de la solution.

L'élimination maximale de phénol sur CAG est atteint 50% à pH 4,6 et avec une quantité de charbon actif 0,2 g. Plusieurs modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre) ont été utilisés afin de déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption. Plusieurs modèles d'adsorption (Langmuir, Freundlich) ont également été utilisés afin de déterminer les paramètres thermodynamiques des isothermes d'adsorption. La thermodynamique d'adsorption a montré que les valeurs obtenues pour notre échantillon confirment bien que les interactions avec le phénol et CAG sont de nature chimique. L'adsorption de nos polluants sur CAG est un processus non spontané et exothermique.

**MOTS-CLEFS:** Adsorption, cinétique, isotherme, charbon actif , Phénol