

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGÉNIEUR D'ETAT EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

MODÉLISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DANS LE
CAS DE : PHÉNOL ET DE BLEU DE MÉTHYLE SUR LE
CHARBON ACTIF EN GRAIN

Proposé et dirigé par :

- Mr. NAMANE Abdelkader

Réalisé par :

- Mr. BOUNOUR Issam

Soutenu devant le jury composé de :

Mme A. HELLAL
Mr A.NAMANE
Mr A. MAZIGHI
Mlle J. ARRAR

Professeur, (ENSP)
Docteur, (ENSP)
Chargé de cours, (ENSP)
Docteur, (ENSP)

Présidente de jury
Directeur de thèse
Examineur
Examinatrice

Promotion : Juin 2009

ENSP 10 Avenue Hacem Badi El-Harrach Alger

المُلخَص

فِي إِطَارِ هَذَا الْعَمَلِ نَهْتَمُ بِتَطْبِيقِ عِدَّةِ نَمَازِجٍ لِلْيُيُوتَرْمِ الْمُتَمَصِّصِ مِنْ بَيْنِ هَذِهِ النَمَازِجِ ،Languir, Elovich, Freundlich, Tempkin, Dubinin-Radechkevic. مِنْ أَجْلِ تَصْفِيَةِ الْمَاءِ مِنَ الْفِنُولِ وَازْرَقِ الْأَيْتِيلِ كَذَلِكَ بِتَأْثِيرِ الْحَرَارَةِ وَالتَّرْكَيزِ عَلَى مَخْتَلَفِ مَتَغْيِرَاتِ النَمَازِجِ. أَلْتَأَمَّجُ تَبِينُ أَنَّ النَمَازِجَ تَضْبُطُ الْأَنْظُمَةَ الْمَدْرُوسَةَ بِطَرِيقَةٍ صَحِيحَةٍ وَ أَنَّ الْمَوْشَرَاتِ الْمَدْرُوسَةَ تَتَطَوَّرُ وَفَقًا لِلنَّظَرِيَّاتِ الْمَدْرُوسَةِ سَابِقًا. **الكَلِمَاتُ الْمِفْتَاحِيَّةُ :** النَمَازِجِ ، التَّرْكَيزِ ، الْحَرَارَةِ ، الْفِنُولِ ، اَزْرَقِ الْأَيْتِيلِ.

Résumé

Dans le cadre de ce travail nous nous intéressons à l'application de divers modèles aux isothermes d'adsorption tel que celui de Langmuir, de Freundlich, d' Elivoch, de Tempkin et de Dubinin- Radushkevich.pour la dépollution de l'eau en l'éliminant le phénol et le colorant bleu de méthyle et à l'évolution des différents paramètres y intervenant en fonction de la température et de la concentration .

Les résultats montrent que les modèles ajustent correctement les systèmes étudiés et que les paramètres étudiés évoluent conformément à la théorie et à ce qui se fait par ailleurs.

Mots clés : modèle, concentration, température, phénol, bleu de méthyle .

Abstract

In this work we are interested in the application of various models to the adsorption isotherms such as Langmuir, Freundlich, of Elivoch of Tempkin and Dubinin-Radushkevich.for the de-pollution of water we must eliminate the blue of methyl and the phenol,end the evolution of the different parameters intervening, in relation to temperature and concentration.

The results show that the models correctly adjust the systems studied and that the parameters evolve according to the theory and what is done elsewhere.Abstract.

Key words : models, concentration, temperature, phenol, blue of methyl .

REMERCIEMENT

Je remercie DIEU tout puissant qui m'a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mr. NAMANE Abdelkader, qui m'a donné l'occasion de travailler sur un sujet si passionnant, et pour sa confiance, ses conseils et son aide précieuse.

Je remercie profondément Mme A. HELLAL de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Mes remerciements vont aussi à Mr A.MAZIGHI et Mlle J. ARRAR pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Je remercie aussi Melle HANK Dalila pour tout le soutien qu'elle m'a apportée lors de ce travail.

Ma profonde gratitude à toutes les personnes ayant contribué à ma formation.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Généralités sur le système adsorbant-adsorbé	3
1.1 Généralité sur L'adsorption	3
1.1.1 Introduction	3
1.1.2 Caractéristiques de l'adsorption :	4
1.1.3 Description du mécanisme d'adsorption :	5
1.1.4 Facteurs influençant l'adsorption :	6
1.1.5 Classification des isothermes d'adsorption :	6
1.1.6 Modélisation de l'équation d'adsorption :	7
1.2 Généralité sur l'adsorbant	13
1.2.1 Charbon actif :	13
1.2.2 Fabrication :	13
1.2.3 Propriétés :	14
1.2.4 Utilisation du charbon actif :	16
1.2.5 Les différents types de charbon actif :	16
1.3 Généralité sur les adsorbats	17
1.3.1 Généralité sur le phénol :	17
1.3.2 Généralité sur le bleu de méthyle :	20
2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL	21
2.1 Préparation des solutions :	21
2.2 Établissement de la courbe d'Étalonnage :	21
2.3 Cinétique de l'adsorption :	22
2.4 Mode opératoire et établissement des isothermes d'adsorption :	22

3	RÉSULTATS ET DISCUSSION	25
3.1	Cinétique de l'adsorption :	25
3.2	Isothermes d'adsorption :	26
3.2.1	Classification des isothermes :	26
3.3	Modélisation des isothermes :	28
3.3.1	Le modèle de Langmuir :	28
3.3.2	Le modèle de Freundlich :	31
3.3.3	Isotherme d'Elovich :	33
3.3.4	Isotherme de Tempkin :	35
3.3.5	Modèle de Dubinin-Radushkevich :	36
3.4	L'effet de la température :	38
3.4.1	cinétique d'adsorption :	38
3.4.2	Isothermes d'adsorption :	39
	Conclusion générale	43
A	Annexe	46
A.1	Les caractéristiques de charbon actif utilisé	46
A.2	Description de la technique de mesure	47
A.3	Dosage des adsorbats	48
A.4	Cinétique d'adsorption	50
A.5	Isotherme d'adsorption	51
B	Annexe	52
B.1	Modélisation des isothermes	52
B.1.1	Modèle de Langmuir	52
B.1.2	Modèle de Freundlich	53
B.1.3	Modèle d'Elovich	53
B.1.4	Modèle de Tempkin	54
B.1.5	Modèle de Dubinin-Radushkevich	54

Table des figures

1.1	Représentation schématique du phénomène d'adsorption	5
1.2	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll.[4]	7
1.3	représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif .	16
1.4	Structure du phénol	17
1.5	Structure du bleu de méthyle	20
2.1	Représentation de l'erreur d'approximation du filtre	23
2.2	Organigramme d'établissement des isothermes d'adsorption	24
3.1	Cinétique d'adsorption du phénol, $T = 21^{\circ}\text{C}, C_0 = 60\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	26
3.2	Cinétique d'adsorption du bleu de méthyle, $T = 21^{\circ}\text{C}, C_0 = 20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	26
3.3	Isotherme d'adsorption de phénol ($T = 21^{\circ}\text{C}; m=15\text{g}$)	27
3.4	Isotherme d'adsorption de bleu de méthyle ($T = 21^{\circ}\text{C}; m=15\text{g}$)	28
3.5	Isotherme d'adsorption du phénol selon le modèle de Langmuir $T=21^{\circ}\text{C}; m = 1, 5\text{g}$	29
3.6	Isotherme d'adsorption de bleu de méthyle selon le modèle de Langmuir $T=21^{\circ}\text{C};$ $m = 1, 5\text{g}$	29
3.7	Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale de phénol	30
3.8	Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale du bleu de méthyle	31
3.9	Isotherme d'adsorption du phénol selon le modèle de Freundlich $T = 21^{\circ}\text{C}; m =$ $1, 5\text{g}$	32
3.10	Isotherme d'adsorption de bleu de méthyle selon le modèle de Freundlich $T=21^{\circ}\text{C};$ $m = 1, 5\text{g}$	32
3.11	: paramètres de l'isotherme d'adsorption selon le modèle d'Elovich $T = 21^{\circ}\text{C}; m =$ $1, 5\text{g}$	33

3.12	Isotherme d'adsorption de bleu de méthyle selon le modèle d'Elovich $T=21^{\circ}\text{C}$; $m = 1,5g$	34
3.13	Isotherme d'adsorption du phénol selon le modèle de Tempkin $T = 21^{\circ}\text{C}$; $m = 1,5g$	35
3.14	Isotherme d'adsorption de bleu de méthyle selon le modèle de Tempkin $T=21^{\circ}\text{C}$; $m =$ $1,5g$	35
3.15	Isotherme d'adsorption du phénol selon le modèle de Dubinin-Radushkevich T $= 21^{\circ}\text{C}$; $m = 1,5g$	36
3.16	isotherme d'adsorption de bleu de méthyle selon le modèle de Dubinin-Radushkevich $T=21^{\circ}\text{C}$; $m = 1,5g$	37
3.17	Cinétique d'adsorption du phénol à différentes température $T= 21, 34$ et 40°C	38
3.18	Isotherme d'adsorption du phénol à différentes température $T= 21, 34$ et 40°C	39
3.19	Effet de la température de l'adsorption du phénol sur le CAG	43
A.1	La détermination de la longueur d'onde de la solution du phénol	48
A.2	la détermination de la longueur d'onde de la solution du bleu de méthyle	48
A.3	La courbe d'étalonnage de la solution de phénol	49
A.4	La courbe d'étalonnage de la solution de bleu de méthyle	50
B.1	Isotherme d'adsorption de phénol selon le modèle de langmuir à des différentes températures $T=21,34$ et 40°C	52
B.2	Isotherme d'adsorption de phénol selon le modèle de Freundlich à des différentes températures $T=21,34$ et 40°C	53
B.3	Isotherme d'adsorption de phénol selon le modèle d'Eliovoch à des différentes températures $T=21,34$ et 40°C	53
B.4	Isotherme d'adsorption de phénol selon le modèle Tempkin à des différentes températures $T=21,34$ et 40°C	54
B.5	Isotherme d'adsorption de phénol selon le modèle de Dubinin-Radushkevich à des différentes températures $T=21,34$ et 40°C	54

Liste des tableaux

1.1	comparaison entre la physiosorption et chimisorption[4]	4
1.2	Les différents types d'isothermes d'adsorption utilisées	8
1.3	Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif	17
3.1	Paramètres de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir $T=21^{\circ}\text{C}; m = 1,5g$	29
3.2	paramètres de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich $T=21^{\circ}\text{C}; m = 1,5g$	32
3.3	Paramètres de l'isotherme d'adsorption selon le modèle d'Elivoch	34
3.4	Paramètres de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Tempkin	36
3.5	paramètres de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Dubinin-Radushkevich $T=21^{\circ}\text{C}; m = 1,5g$	37
3.6	Modélisation des isothermes d'adsorption à des différentes températures	40
3.7	Paramètres thermodynamique obtenus par l'adsorption du phénol sur le charbon actif	43
A.1	Propriétés physico-chimiques du charbon actif utilisé	46
A.2	la variation de la densité optique du phénol en fonction de la concentration (courbe d'étalonnage)	49
A.3	La variation de la densité optique de bleu de méthyle en fonction de la concentration (courbe d'étalonnage)	49
A.4	cinétique de l'adsorption de la solution de phénol à la température ambiante $21^{\circ}\text{C} m = 15mg$	50
A.5	Cinétique de l'adsorption de la solution de phénol à la température ambiante $34^{\circ}\text{C} m = 15mg$	50
A.6	Cinétique de l'adsorption de la solution de phénol à la température ambiante $40^{\circ}\text{C} m = 15mg$	50

A.7	Densité optique de bleu méthyle en fonction du temps à la température ambiante 21°C. $m = 15mg$	51
A.8	la variation de quantité de l'adsorption en fonction de la concentration de phénol à la température ambiante 21°C $m = 1,5mg, V = 100ml$	51
A.9	La variation de quantité de l'adsorption en fonction de la concentration de phénol à la température ambiante 34°C $m = 1,5mg, V = 100ml$	51
A.10	La variation de quantité de l'adsorption en fonction de la concentration de phénol à la température ambiante 40°C $m = 1,5mg, V = 100ml$	51
A.11	La variation de quantité de l'adsorption en fonction de la concentration de bleu de méthyle à la température ambiante 21°C $m = 1,5mg, V = 100ml$	51

Introduction générale

L'un des problèmes majeurs du 21ème siècle est la pollution qui ravage notre environnement et menace notre propre existence. Cette dernière est causée principalement par une forte industrialisation qui rejette les polluants toxiques sans se soucier de leurs effets.

L'adsorption est l'un des procédés des plus usités pour réduire la concentration des divers polluants des effluents. Le charbon actif un des adsorbant couramment employé généralement sous forme poudre (CAP) ou de granulé (CAG)

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs liées à leurs porosités et à leurs surfaces spécifiques sont exploitées dans de nombreuses applications en phase liquide ou gazeuse. On en compte le traitement de l'eau potable, de nappes phréatiques, de la décoloration, de la rétention d'impureté, de la séparation de composés pharmaceutiques ou de composés miniers.[50, 51] Les applications en phase gazeuse sont toute aussi diverses : la récupération de solvants, la protection contre des polluants atmosphériques, la séparation de composés gazeux.

L'étude de l'adsorption de solutés en phase liquide ou gazeuse sur le charbon actif date du début du siècle, mais le sujet demande à être développé et précisé aussi bien sur le plan de l'étude expérimentale que sur le plan de l'exploitation et de la modélisation des résultats, pendant de nombreuses années et de nos jours, seules les représentation des isothermes de Langmuir ou de Freundlich sont couramment utilisées, par ailleurs, récemment, d'autres modèles utilisés dans

le domaine de l'adsorption des gaz sur les solides ou des liquides sur les solides.

Plusieurs modèles ont été élaborés permettant d'exprimer les données expérimentales des isothermes d'adsorption.

Dans le cadre de ce travail nous nous intéressons à l'application de différents modèles tel que celui de Langmuir, de Freundlich, d'Elivoch, de Tempkin et et Dubinin- Radushkevich. au calcul des différents paramètres y intervenants ainsi qu'à leur évolution avec conditions opératoires (concentration et température).

Ces modèles présentent plusieurs paramètres qui nous renseignent sur les types d'interaction du système adsorbant-adsorbat, et permettent de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption.

1

Généralités sur le système adsorbant-adsorbant

1.1 Généralité sur L'adsorption

1.1.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface qui se produit en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide).[1]

Son principe repose sur l'accumulation à la surface ou à l'intérieur de l'absorbant de molécules contenues dans la phase à traiter grâce à des interactions physiques et/ ou chimiques liées aux fonctions de surface. Le terme de surface doit s'étendre à la totalité de surface du solide poreux ou non poreux. L'efficacité de ces mécanismes dépendra donc du type d'adsorbant utilisé et de la nature des adsorbats.[2]

1.1.2 Caractéristiques de l'adsorption :

La nature des liens entre l'adsorbant et l'adsorbat, permet de distinguer deux types d'adsorption selon la grandeur de l'énergie mise en jeu[3] :

- Adsorption physique :

la nature des liaisons est de type " Van Der Waals ", de faible énergies, lesquelles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre un solide et un fluide deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de fluide entre elles, sans modification des charges chimiques. Une élévation de la température ou une diminution de la pression peut entraîner une désorption des molécules fixées c'est-à-dire que le phénomène est réversible.

- Adsorption chimique :

Elle correspond à la création de véritables liaisons chimiques à l'interface des deux phases. Ces liaisons sont de type covalent, mais elles peuvent être légèrement polarisées. Les énergies mises en jeu sont plus grandes que dans le cas de la physiosorption.

TAB. 1.1 – comparaison entre la physiosorption et chimisorption[4]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température	basse	élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	10 kcal/mol
Liaison	Physique	Covalente
Processus	Non spécifique	spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation	multicouches	monocouche

1.1.3 Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se déroule en plusieurs étapes[5] :

- Diffusion externe du soluté :

Déplacement du soluté vers l'interface par la suite les molécules traversent les couches limites entourant l'absorbant avant d'atteindre leur surface(étapes 1 et 2).

- diffusion interne dans la structure poreuse du solide :

cette deuxième étape implique la diffusion de l'adsorbat dans le système poreux de l'absorbant sous l'effet du gradient de concentration (étape 3).

- L'adsorption :

cette troisième étape est très rapide pour le système d'adsorption physique, c'est la fixation sur des sites dits actifs (étape4).

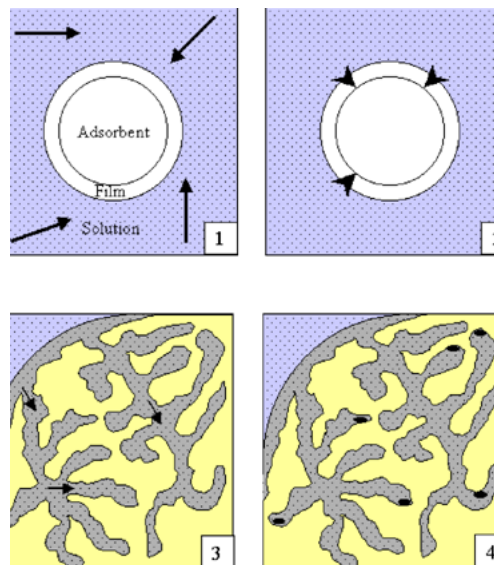


FIG. 1.1 – Représentation schématique du phénomène d'adsorption

1.1.4 Facteurs influençant l'adsorption :

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend d'un important nombre de paramètres dont les principaux sont[4] :

- les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles....
- les caractéristiques de l'adsorbât : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire...
- les paramètres physiques : température, pH

1.1.5 Classification des isothermes d'adsorption :

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbât-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll.[4] en quatre principales classes.

- Les courbes de type S s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Les isothermes de type L (dite Langmuir), sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbât sont orientées à plat.
- Les isothermes de type H (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté
- Les isothermes de type C sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

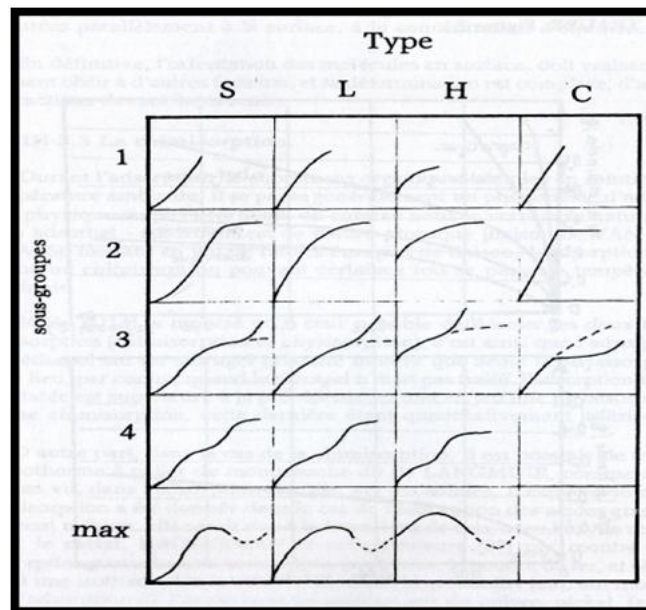


FIG. 1.2 – Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll.[4]

1.1.6 Modélisation de l'équation d'adsorption :

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbée (par unité de masse d'adsorbant) et la concentration en solution. Une telle courbe est obtenue à partir des résultats d'essais effectués au laboratoire, à une température constante.

Dans le cas du charbon actif en grain, Pour ce faire, on introduit des quantités connues dans des volumes de solution. Après un temps de contact donné (déterminé expérimentalement par une étude de cinétique d'adsorption), on détermine la concentration résiduelle. La quantité de soluté adsorbé est calculée selon la relation[6] :

$$Q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

C_0 =concentration initiale de la solution ($mg \cdot L^{-1}$)

C_e =concentration à l'équilibre($mg \cdot L^{-1}$)

V =volume de l'échantillon (L)

X : masse de soluté adsorbée (mg)

m : la masse de l'adsorbant

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de (X/m) en fonction de Ce.

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter cet équilibre d'adsorption.

TAB. 1.2 – Les différents types d'isothermes d'adsorption utilisées

Modèles	équations	Linéarisations	applications
Langmuir	$Q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$	Adsorptions physique et chimique
Freundlich	$Q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e$	Adsorptions physique et chimique
Elovich	$\frac{Q_e}{Q_m} = K \cdot C_e \cdot e^{-\frac{Q_e}{Q_m}}$	$\ln \frac{Q_e}{Q_m} = \ln K \cdot Q_m - \frac{Q_e}{Q_m}$	Adsorption physique et chimique (multicouches)
Tempkin	$Q_e = \left(\frac{R \cdot T}{b_T} \right) \ln A + \left(\frac{R \cdot T}{b_T} \right) \ln C_e$	$Q_e = B \cdot \ln A + B \cdot \ln C_e$	Adsorption physique et chimique
Dubinin Radushkevich	$Q_e = Q_m \exp \left[-K_{D.R} \left(R \cdot T \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2 \right]$	$\ln Q_e = \ln Q_m - K_{D.R} \cdot \epsilon^2$	Adsorption physique et chimique

Modèle de Langmuir :

C'est un modèle qui décrit l'adsorption en monocouche développé à la base pour modéliser l'adsorption chimique des gaz sur des surfaces solides homogènes. La relation classique de LANGMUIR repose sur certaines hypothèses qui sont :[13] :

- adsorption localisée sur un site bien définie (un site par molécule)
- pas d'interaction entre molécules ; L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique

A l'équilibre on a la relation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

Où :

Q_e :est la quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre en $(mg \cdot g^{-1})$.

Q_m :la capacité maximal d'adsorption de l'adsorbant en $(mg \cdot g^{-1})$.

b :constante d'équilibre de la réaction soluté/adsorbant,(affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant).

$\frac{1}{n}$: la constante de dissociation de l'adsorbat (constante de langmuir K_d).

C_e =concentration à l'équilibre($mg \cdot L^{-1}$).

En portant $\frac{C_e}{Q_e}$ en fonction de C_e on doit obtenir une droite de pente $\frac{1}{Q_m}$ et d'ordonnée $\frac{1}{K \cdot Q_m}$.

Modèle de Freundlich :

Ce modèle développé pour l'adsorption de gaz et adapté aux liquides, en remplaçant la pression partielle par la concentration.

La relation de Freundlich a été largement utilisée pour les synthèses hétérogènes et en particulier pour décrire les phénomènes d'adsorption de composés organiques sur le charbon actif.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, repose sur l'équation empirique suivante[6] :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

K_f et n sont des constantes de Freundlich caractéristiques d'un système et des conditions opératoires donnés.

K_f caractérise le pouvoir adsorbant et $\frac{1}{n}$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

Pour atteindre la capacité maximum théorique d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à une concentration initiale C_0 variable et m (la masse de charbon) constante, ou l'inverse. $\ln Q_m$ est la valeur à extrapolée de $\ln Q_e$ pour $C = C_0$. cette méthode est souvent utilisée sans justification théorique[7]. Le terme (n) est obtenu à partir de la pente de la droite. Si la concentration C_0 n'est pas constante, la masse m de charbon étant constante, on peut quand même obtenir K_f et $\frac{1}{n}$

L'équation de Freundlich est cependant utile sous la forme logarithmique suivant :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e$$

Modèle d'Elovich :

Diffère de celui de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption, le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en multicouches.[8]

L'isotherme d'adsorption d'Elovich, repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = K \cdot C_e \cdot e^{-\frac{Q_e}{Q_m}}$$

Sachant que :

K : constante de l'équilibre d'adsorption adsorbant-adsorbant d'Elovich.

La linéarisation de l'équation de l'ELOVICH :

$$\ln \frac{Q_e}{Q_m} = \ln K \cdot Q_m - \frac{Q_e}{Q_m}$$

Cette relation donne une droite de pente $\frac{1}{Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K \cdot Q_m)$. à partir de ces résultats on obtient la capacité maximale Q_m d'adsorption et la constante d'équilibre K .

modèle de Tempkin :

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que l'énergie de liaison décroît linéairement avec l'augmentation de saturation de la surface de l'adsorbant.

L'équation s'écrit :

$$Q_e = \left(\frac{R \cdot T}{b_T} \right) \ln A + \left(\frac{R \cdot T}{b_T} \right) \ln C_e$$

La linéarisation de l'équation s'écrit :

$$Q_e = B \cdot \ln A + B \cdot \ln C_e$$

Où :

T : la température (K)

R : constante des gaz parfaits ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

b_T : constante relative à la chaleur de l'adsorption ($J \cdot mol^{-1}$)

A = constante de l'isotherme de Tempkin ($L \cdot g^{-1}$).

Tempkin et pyzhev[9] ont suggéré en raison de l'existence des interactions d'adsorbant-adsorbant, que la chaleur d'adsorption devrait diminuer linéairement avec le taux de recouvrement, résultat corroboré par d'autres auteurs [10, 11, 12].

Modèle de Dubinin-Radushkevich :

le modèle du remplissage des micropores développés par Dubinin à contribué d'une façon considérable à la description de l'adsorption sur les solides microporeux. Cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi[14, 15] :

ce potentiel représente le changement d'énergie libre de Gibbs entre la phase liquide et l'état adsorbé.

l'isotherme de Dubinin-Radushkevich est plus générale que celle de Langmuir, car sa dérivation n'est pas basée sur des hypothèses idéales telles que des sites d'adsorption équipotentiels, l'absence d'encombrement stérique entre adsorbats en plus de l'homogénéité de la surface à l'échelle microscopique[16]

sous sa forme linéaire, l'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) s'écrit :

$$Q_e = Q_m \exp \left[-K_{D.R} \left(R \cdot T \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2 \right]$$

$$\varepsilon = R \cdot T \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

ε : est le potentiel de polanyi L'énergie moyenne de l'adsorption, $E(K \cdot J \cdot mol^{-1})$ est calculée par l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot K_{DR}}}$$

1.2 Généralité sur l'adsorbant

L'utilisation des adsorbants dans différents domaines, est due à leur structure et leur état de surface. La séparation et la purification par un procédé d'adsorption est ainsi une opération largement utilisée. Parmi les adsorbants les plus connus et utilisés ; le charbon actif[17].

1.2.1 Charbon actif :

Le conseil européen des fédérations de l'industrie chimique (CEFIC) a donné la définition suivante : produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une grande surface de contact interne .Ces matériaux issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances, c'est-à-dire, qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne, ils sont en conséquence appelés adsorbants[18].

Au début le charbon actif a été utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau en éliminant les matières organiques responsables du mauvais goût, des odeurs, ainsi que de la couleur. Avec l'accroissement de la pollution, son emploi s'est étendu à l'élimination de nombreux polluants tels que, les hydrocarbures, les pesticides, les détergents, les colorants, les solvants chlorés et même certains métaux lourds[19].

Dans le traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon actif comme adsorbant d'impuretés. C'est pourquoi une grande surface par unité de volume et une forme poreuse sont considérées comme des caractéristiques nécessaires d'un bon adsorbant[20].

1.2.2 Fabrication :

Il existe deux procédés de fabrication :

– physique :

les matériaux brut sont carbonisés à une température d'environ 600 °C pendant 6 à 8 h.

l'activation est une oxydation ménagée à haute température (700 à 1000 °C) en présence

d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72 h.

– chimique :

l'activation se fait en présence d'acide ou de chlorure à faible température suivi par une carbonisation entre 400 et 600 °C .La fabrication s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement[20]

1.2.3 Propriétés :

Un certain nombre de paramètres caractérise un charbon actif[21].

Le volume poreux et la taille des pores :

Selon l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée IUPAC [International Union of Pure and Applied Chemistry] les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm.
- les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

Le volume poreux et la distribution des tailles sont mesurés par adsorption d'azote à 77 K. Le volume poreux total des charbons actifs est de 0,5 à 1 $cm^3 \cdot g^{-1}$ (50 à 70% en volume).

La surface spécifique :

La surface spécifique d'un adsorbant est sa caractéristique la plus importante, c'est la surface offerte par les pores d'un gramme de solide[22].

C'est une mesure de la capacité d'adsorption de l'absorbant, elle est en générale exprimée en $m^2 \cdot g^{-1}$. La méthode la plus courante pour mesurer la surface est basée sur le phénomène d'adsorption[20]

La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz absorbé à basse température

(généralement de l'azote à 77 k) en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules. Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, et on déduit la surface d'adsorption[21].

La capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption est non seulement en fonction de la surface spécifique, mais également de la nature de la substance adsorbée et sa concentration. Elle augmente lorsque :

- la surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- la concentration du soluté augmente.
- le poids moléculaire du soluté augmente.
- la solubilité du soluté diminue.
- les particules ionisées sont plus difficilement adsorbées que les particules non ionisées.
- les molécules à chaîne ramifiée sont plus facilement adsorbées que celles non ramifiée mais de même dimension.
- les substances volatiles sont plus difficilement adsorbées que les moins volatiles

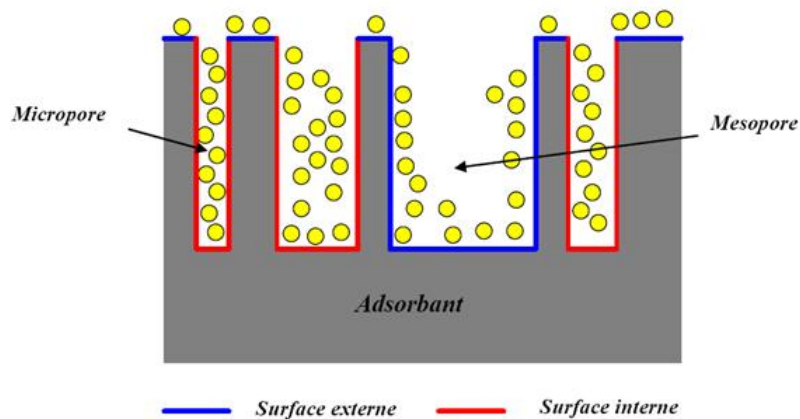


FIG. 1.3 – représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif

1.2.4 Utilisation du charbon actif :

Le charbon actif est utilisé dans différents domaines comme :

- Le traitement des eaux potables et résiduaires.
- la purification de produits industriels (la décoloration).
- Dans les équipements d'air conditionné ainsi que dans l'élimination des odeurs et des émanations chimiques.

1.2.5 Les différents types de charbon actif :

Il existe deux types de charbon actif :

1. charbon actif en poudre (CAP) :

le charbon actif en poudre, surtout utilisé pour la purification des liquides en combinaison avec un traitement clarificateur. (Granulométrie, comprise entre 10 et $50\mu m$) Le CAP est ajouté continuellement à l'eau à traiter avec des agents floculants.

2. Charbon actif en grain (CAG) :

Son utilisation à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du, CAP malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption. Il est utilisé pour l'élimination d'une partie des micropolluants qui résistent aux traitements physico-chimiques classiques [23].

TAB. 1.3 – Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif

Nature	Avantages	inconvénients
CAG	Utilisation sous forme de lit Manipulation facile Régénération possible	Cinétique lente coûteux
CAP	Cinétique rapide bon marché surdosage possible en cas de pointe de pollution favorise la décantation	Régénération impossible Production des boues

1.3 Généralité sur les adsorbats

1.3.1 Généralité sur le phénol :

Le terme phénols désigne l'ensemble des composés organiques comportant un ou plusieurs groupes hydroxyles liés à un groupe aromatique, le plus simple étant le dérivé monohydroxylé du benzène de formule générale Ar - OH[24].



FIG. 1.4 – Structure du phénol

Principes de fabrication :

Le point de départ de fabrication des phénols est un hydrocarbure aromatique. Historiquement, le phénol a été préparé industriellement à partir du benzène par une nitration, une

sulfonation, une chloration suivie d'une hydrolyse.

La méthode actuelle, plus avantageuse porte le nom de procédé de Hock est comporte trois phases[INERIS Juin 2003.] :

- Alkylation du benzène avec du propène pour former de l'isopropyl benzène (cumène).
- Oxydation du cumène donnant naissance à du tert-hydroperoxyde.
- Séparation en phénol et acétone.

Il y a d'autre méthode de fabrication de Dow qui consiste à oxyder du toluène pour former de l'oxyde benzoïque puis à procéder à une décarboxylation oxydante permettant d'obtenir du phénol.

Utilisation :

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique. Il constitue la matière première pour la production de bisphénol utilisé dans la fabrication de résines phénoliques, de caprolactame utilisé dans la fabrication du nylon, d'alkyl phénol, de chlorophénols et beaucoup d'autre produits chimiques[25]. Les phénols sont aussi utilisés dans la préparation d'antiseptiques ainsi que dans la fabrication de caoutchouc, de durcisseurs, de matériaux isolants, de dissolvants, de vernis, de teintures, de laques, d'adhésifs, de produits antirouille, d'encres, de résines synthétiques, de biocides [26, 27].

Origine des rejets :

La présence du phénol et de ses dérivés dans l'environnement provient des eaux usées rejetées par divers industries telles que les raffineries d'huiles et de pétrole[28], les usines chimiques, les manufactures d'explosifs, de production de résines phénoliques, les usines de cokéfaction, les usines à gaz, les distilleries de goudrons, les centrales thermiques[27, 29, 30].

Toxicité du phénol :

La toxicité se manifeste en général vis-à-vis de l'homme et de la faune aquatique[31].

Sur l'homme :

Les vapeurs et les solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée.

L'inhalation des vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures (poison puissant pour le protoplasme). L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires.

Cette dernière peut finalement entraîner la mort[32].

Plusieurs études réalisées en milieu professionnel rapportent des cas d'intoxication chronique au phénol connu sous le nom de marasme phénique.

L'absorption de produits phénolés par petites doses de façon répétée est susceptible de provoquer des troubles digestifs, l'irritation des voies respiratoires et des troubles nerveux (vertiges, céphalées).

Certains dérivés chlorés du phénol ont une action cancérogène et de ce fait ils sont considérés comme susceptibles de participer à une élévation du taux de cancer chez l'homme s'ils sont absorbés en quantités suffisantes.

Normes :

Selon les normes américaines, la législation française, et le comité des experts de l'OMS la concentration limite du phénol dans l'eau potable est de $1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ [33]. Elle est de l'ordre de 1mg/l pour les eaux de rejets[34]. La combinaison du phénol avec du chlore même à des teneurs extrêmement faibles dans l'eau conduit à l'apparition de chlorophénols qui provoquent des odeurs et des goûts désagréables[35, 36, 37].

1.3.2 Généralité sur le bleu de méthyle :

Le bleu de méthyle est un composé organique dont la formule chimique est bis- (diméthylamino)-3,7 phenazathionium chlorure. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool.

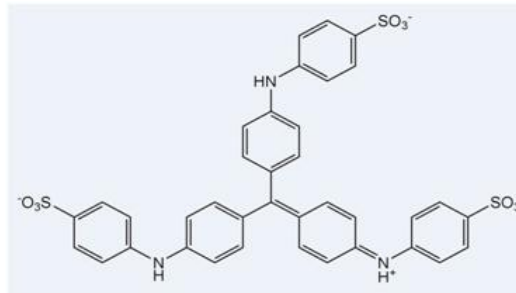


FIG. 1.5 – Structure du bleu de m éthyle

Utilisation :

Il est utilisé dans divers domaines :

- Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu.
- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure
- Le bleu de méthyle est utilisé en quantité importante pour lutter contre la méthémoglobine

2

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

2.1 Préparation des solutions :

Les différentes solutions de concentrations désirées destinées aux essais sont préparées à partir d'une solution mère de $1g \cdot L^{-1}$.

2.2 Établissement de la courbe d'Étalonnage :

La méthode d'analyse choisie étant une méthode spectrophotométrique, la détermination de la longueur d'absorption maximale de chaque constituant a été déterminée en faisant une variation des longueurs d'onde (voir annexe A.3).

par la suite des courbes d'étalonnage,(densité optique en fonction de la concentration) ont été établies en déterminant la densité optique pour différentes concentrations connues d'échantillons. Les résultants sont représentés graphiquement (voir ammexe A.3).

2.3 Cinétique de l'adsorption :

Afin de déterminer le temps de contact nécessaire au système adsorbat-adsorbant pour l'atteinte de l'équilibre, une cinétique est réalisée en mettant en contact dans un Erlenmayer, une masse connue de charbon actif ($m=15\text{g}$) avec une solution (1L) d'adsorbat de concentration connue de $60\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et $20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le phénol et le bleu de méthyle respectivement.

Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps réguliers et la concentration résiduelle déterminée par un spectrophotomètre UV Visible (Shimadzu Uv-visible 1240). Après une filtration, (Cette opération permet d'éliminer tout corps étranger susceptible de gêner l'analyse de l'échantillon) à la longueur d'onde d'absorption déterminée.

2.4 Mode opératoire et établissement des isothermes d'adsorption :

La méthode retenue pour l'établissement des isothermes d'adsorption consiste à introduire une masse m de charbon actif en grains, dans différentes fioles contenant 100 ml de solution synthétique de différentes concentrations connues.

Pour un temps de contact prédéterminé (à partir de la cinétique correspondant à l'équilibre du système), le surnageant est récupéré et sa concentration déterminée.

L'organigramme ci-dessous récapitule les étapes essentielles pour l'établissement des isothermes d'adsorption.

Des essais sont faits sur l'adsorption du filtre utilisé est qui consiste à mesurer la densité optique des certaines concentrations du phénol avant et après filtration les résultats sont représentées graphiquement dans la figure ci-dessous :

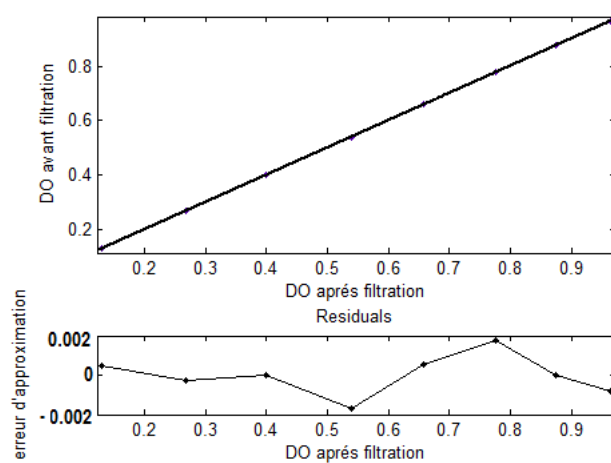


FIG. 2.1 – Représentation de l'erreur d'approximation du filtre

On constate que la filtration n'a pas d'influence sur la valeur de la densité optique, la différence de lecture sur les valeurs déterminées avant et après filtration pour une solution du phénol inférieure à 0,5%. dans ce cas on peut négliger l'adsorption du filtre.

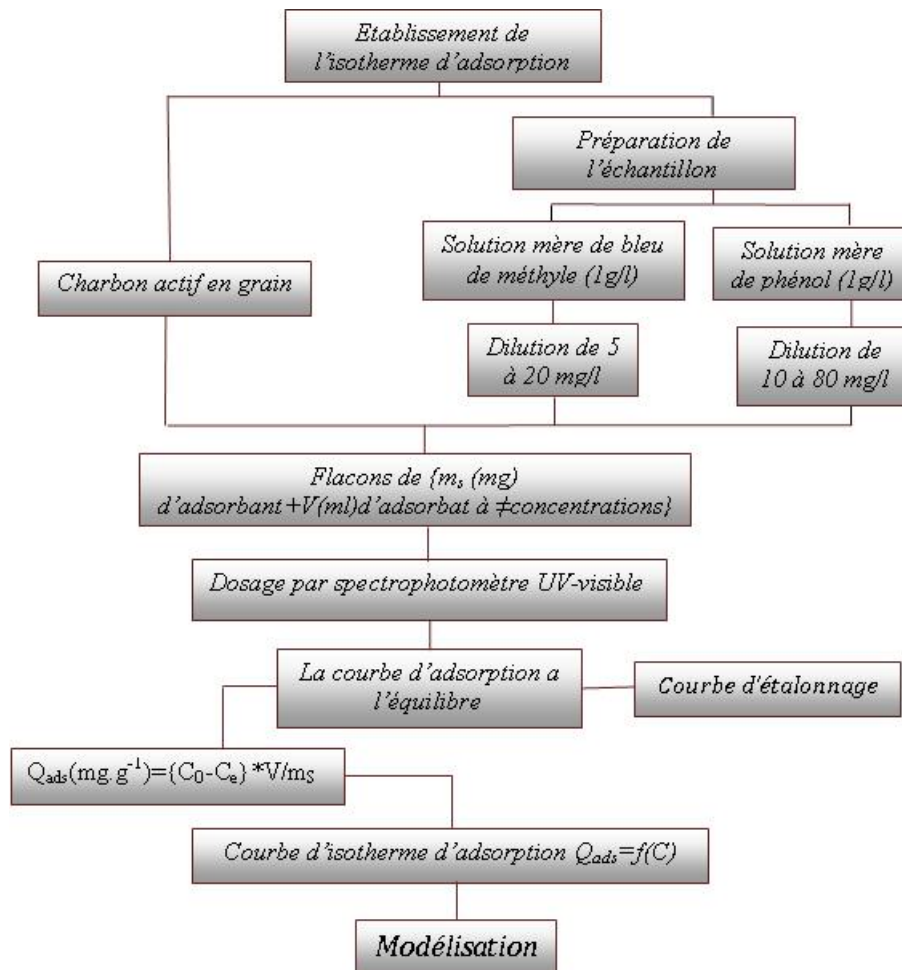


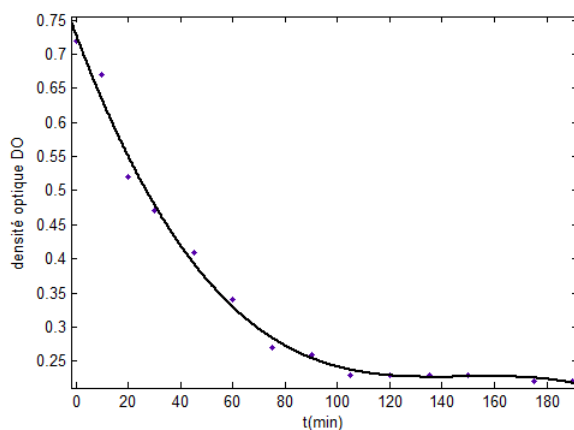
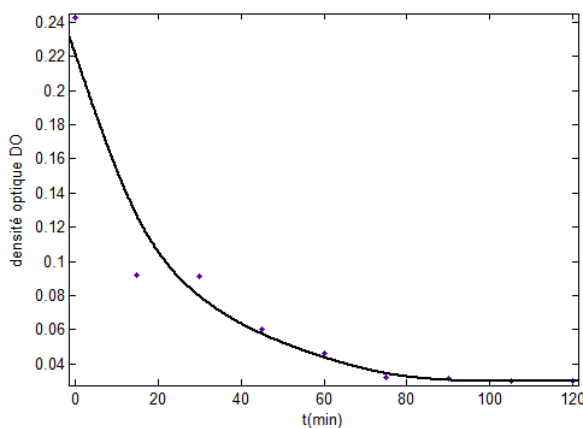
FIG. 2.2 – Organigramme d'établissement des isothermes d'adsorption

3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Cinétique de l'adsorption :

Avant l'établissement des isothermes d'adsorption du système phénol/charbon actif, bleu de méthyle/ charbon actif et dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, des cinétiques ont été établies. Les résultats expérimentaux sont représentés graphiquement :

FIG. 3.1 – Cinétique d'adsorption du phénol, $T = 21^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 60\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ FIG. 3.2 – Cinétique d'adsorption du bleu de méthyle, $T = 21^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Graphiquement, on constate que les équilibres d'adsorption des systèmes adsorbat-adsorbant sont atteints au bout de 120 et 80 minutes pour le phénol et le bleu de méthyle respectivement.

3.2 Isothermes d'adsorption :

3.2.1 Classification des isothermes :

Les isothermes présentées sont obtenues en mettant en contact des volumes de solution d'adsorbat de concentration variable avec des quantités d'adsorbant identiques (charbon actif) pour un temps de contact prédéterminé.

En se référant à la classification de Giles et Coll. (1960), on remarque que les isothermes d'adsorption obtenues sont de type L plus précisément de type L2 pour le phénol et de type L1 pour le bleu de méthyle, Comme il est indiqué sur les figures ci-dessous.

Les représentations L1 et L2 signifient que l'adsorption est plus propice à l'hydrocarbure qu'au colorant.

Dans ces types d'isotherme, celles de Langmuir sont les plus fréquentes, la partie initiale informe sur la disponibilité des sites actifs pour l'adsorbat et le plateau signifie la formation d'une monocouche.

Initialement la disponibilité de sites actifs permet une adsorption conséquente du produit et au fur et à mesure de leurs raréfactions, l'adsorption diminue, et on a formation d'une monocouche [38].

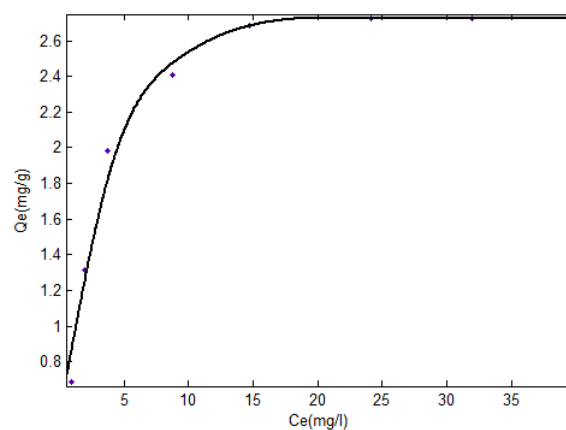
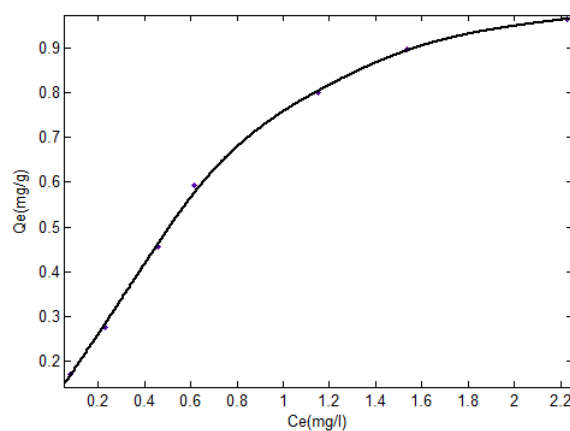


FIG. 3.3 – Isotherme d'adsorption de phénol ($T = 21^{\circ}\text{C}$; $m=15\text{g}$)

FIG. 3.4 – Isotherme d'adsorption de bleu de méthyle ($T = 21^\circ\text{C}$; $m=15\text{g}$)

3.3 Modélisation des isothermes :

La distribution de l'adsorbat entre les phases liquide et solide, quand le système est à l'état d'équilibre, est d'une importance capitale pour la détermination de la capacité maximale d'adsorption. Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont aussi les données les plus utilisées pour comprendre les mécanismes d'adsorption avec les cinétiques.

Différents modèles sont proposés pour représenter l'évolution de la quantité adsorbée par la phase solide en fonction de la concentration résiduelle de la phase liquide. Parmi les plus utilisés :

3.3.1 Le modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir admet que les énergies d'adsorption sont uniformes sur la surface et qu'il n'y a aucune transmigration des molécules adsorbées. Il admet aussi une approche asymptotique de la capacité maximale d'adsorption en monocouche (Q_m).

La représentation graphique de la forme linéarisée pour les deux systèmes est donnée par :

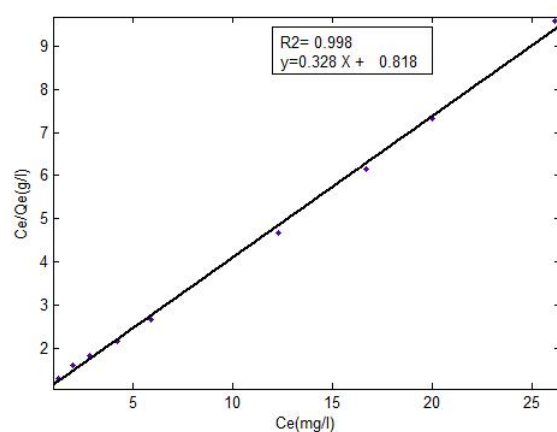


FIG. 3.5 – Isotherme d’adsorption du phénol selon le modèle de Langmuir $T=21^{\circ}\text{C}$; $m = 1,5\text{g}$

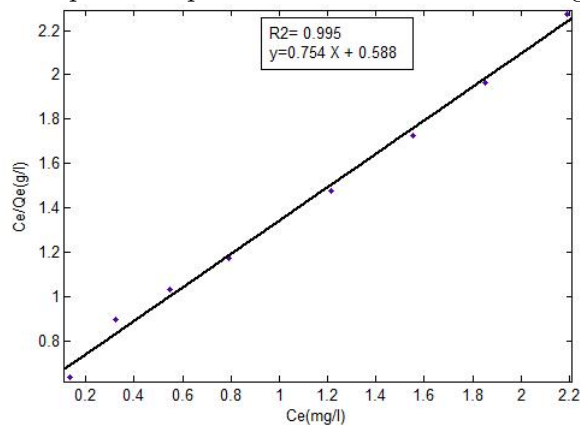


FIG. 3.6 – Isotherme d’adsorption de bleu de méthyle selon le modèle de Langmuir $T=21^{\circ}\text{C}$; $m = 1,5\text{g}$

TAB. 3.1 – Paramètres de l’isotherme d’adsorption selon le modèle de Langmuir $T=21^{\circ}\text{C}$; $m = 1,5\text{g}$

paramètres	Modèle de Langmuir		
	R^2	Q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	b
phénol	0,998	3,05	2,49
Bleu de méthyle	0,995	1,32	1,28

Le facteur (b) détermine l'affinité de la surface pour la solution et correspond à la force d'adsorption[39]. Les valeurs des coefficients de corrélation trouvées sont supérieures à 0,99 indiquant que le modèle de Langmuir ajuste bien Les valeurs expérimentales.

Malgré des coefficients d'affinité (b) élevés , nous obtenons de faibles valeurs de Q_m signifiant que l'adsorbant utilisé n'est pas le plus approprié. On remarque cependant que le produit organique s'adsorbe mieux que le colorant. Ceci nous donne déjà un aperçu sur les dimensions de pores comparativement à la taille des molécules (les molécules les plus petites s'adsorbent plus facilement).

Le modèle de Langmuir contient aussi un autre paramètre le facteur de séparation ou paramètre d'équilibre (a), ce dernier varie entre 0 et 1 est une des caractéristiques, déterminant la nature des isothermes[40, 5].L'adsorption est d'autant meilleure que ce facteur est petit.il est donné par la relation suivante :

$$a = \frac{1}{(1 + b \cdot C_0)}$$

L'évolution de ce paramètre en fonction de la concentration est présenté graphiquement pour les deux systèmes ci-dessous :

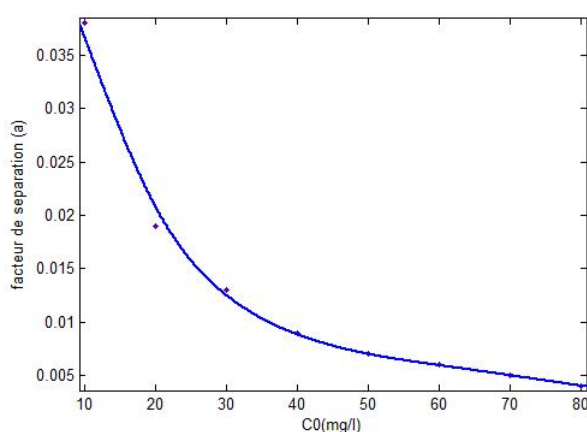


FIG. 3.7 – Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale de phénol

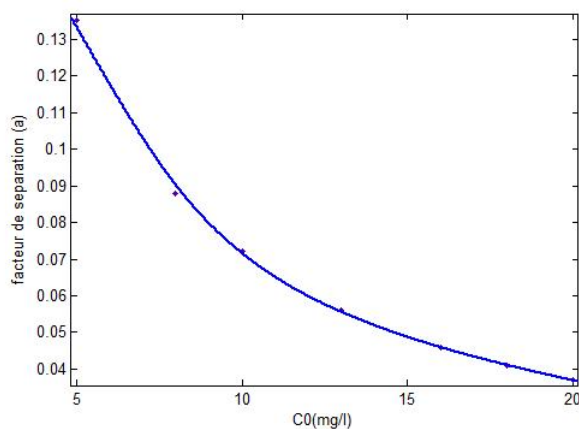


FIG. 3.8 – Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale du bleu de méthyle

On constate que ce facteur est inversement proportionnel à la concentration (de manière exponentielle), ne dépassant pas 0,05 et 0,15 pour le phénol et le bleu de méthyle respectivement. L'adsorption est d'autant meilleure que la concentration est élevée et que la molécule est petite. L'adsorption du phénol est plus favorable que celle du colorant (bleu de méthyle).

3.3.2 Le modèle de Freundlich :

La relation de Freundlich a été largement utilisée pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour décrire les phénomènes d'adsorption des composés organiques sur le charbon actif, elle est caractérisée par le facteur d'hétérogénéité $\frac{1}{n}$. Ce modèle décrit une adsorption réversible, non restreinte à une formation de monocouche[41].

La représentation graphique de la forme linéarisée pour les deux systèmes est donnée par :

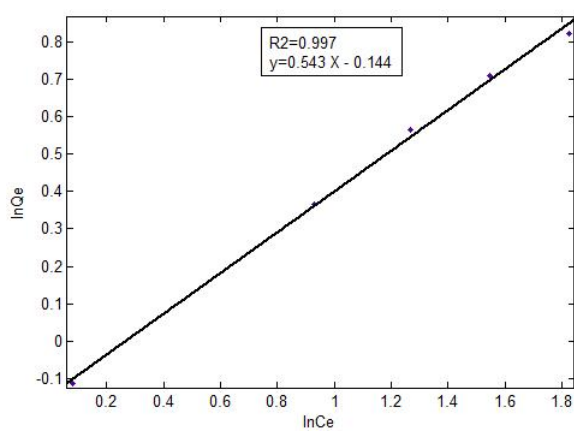


FIG. 3.9 – Isotherme d’adsorption du phénol selon le modèle de Freundlich $T = 21^{\circ}\text{C}$; $m = 1,5\text{g}$

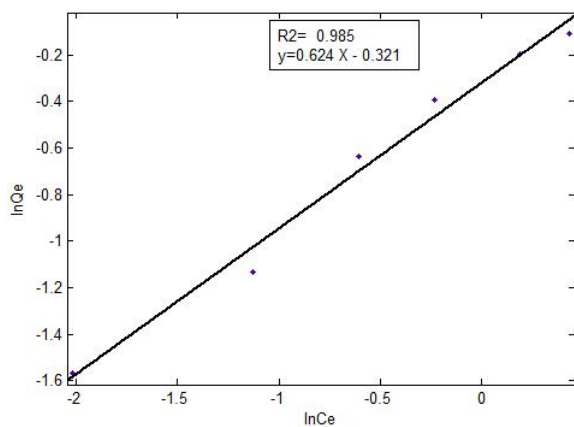


FIG. 3.10 – Isotherme d’adsorption de bleu de méthyle selon le modèle de Freundlich $T=21^{\circ}\text{C}$; $m = 1,5\text{g}$

TAB. 3.2 – paramètres de l’isotherme d’adsorption selon le modèle de Freundlich $T=21^{\circ}\text{C}$; $m = 1,5\text{g}$

paramètres	Modèle de Freundlich		
	R^2	K_f	$1/n$
phénol	0,997	0,86	0,54
Bleu de méthyle	0,993	0,73	0,61

D'après les valeurs trouvées, on remarque que :

Les valeurs de coefficient de corrélation R^2 trouvées sont supérieures à 0,99 indiquant que les valeurs expérimentales obtenues sont bien ajustées par le modèle Freundlich.

Les valeurs de la constante (K_f) qui représente le pouvoir de l'adsorbant sont pratiquement proches pour les deux solutés, mais elle est supérieure dans le cas du phénol, donc le charbon a plus de tendance pour l'adsorption des molécules de petit volume, c'est le cas du phénol comparativement au bleu de méthyle.

Les valeurs du facteur d'hétérogénéité $\frac{1}{n}$ trouvées sont toutes inférieures à l'unité, Ceci indiquant que les deux adsorbats sont donc moyennement adsorbés par le CAG F400.

3.3.3 Isotherme d'Elovich :

Le modèle de l'Elovich est différent de celui de Langmuir, il est basé sur la formation de multicouches.

La représentation graphique de la forme linéarisée :

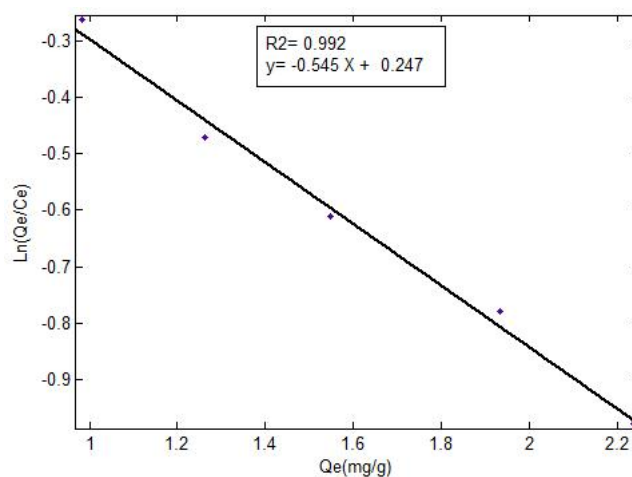


FIG. 3.11 – : paramètres de l'isotherme d'adsorption selon le modèle d'Elovich $T = 21^\circ\text{C}$; $m = 1,5g$

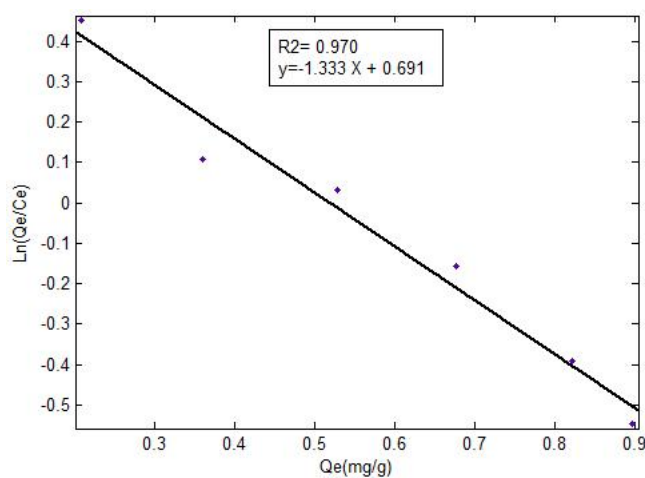


FIG. 3.12 – Isotherme d'adsorption de bleu de méthyle selon le modèle d'Elovich $T=21^{\circ}\text{C}$; $m = 1,5\text{g}$

TAB. 3.3 – Paramètres de l'isotherme d'adsorption selon le modèle d'Elovich

paramètres	Modèle d'Elovich		
	R^2	$Q_m(\text{mg/g})$	K
phénol	0.992	1.83	0.70
Bleu de méthyle	0.970	0.75	2.66

Les valeurs des coefficients de corrélation trouvées sont supérieures ou égales à 0,97 indiquent une bonne corrélation entre le modèle et les valeurs expérimentales.

Comme précédemment, la capacité maximale d'adsorption du produit organique est supérieure à celle du colorant ce qui confirme les résultats obtenus dans le modèle de Langmuir.

Par contre, on constate que la capacité maximale d'adsorption du modèle d'Elovich est moins comparativement à celle de Langmuir ce qui peut expliquer la non formation de monocouche dans les deux modèles. Pour Langmuir nous n'avons pas saturation de la monocouche mais encombrement stérique et gêne entre molécules adsorbées.

3.3.4 Isotherme de Tempkin :

Les tracés de la linéarisation de l'isotherme du Tempkin(Q_e en fonction de $\ln C_e$) sont présentés graphiquement :

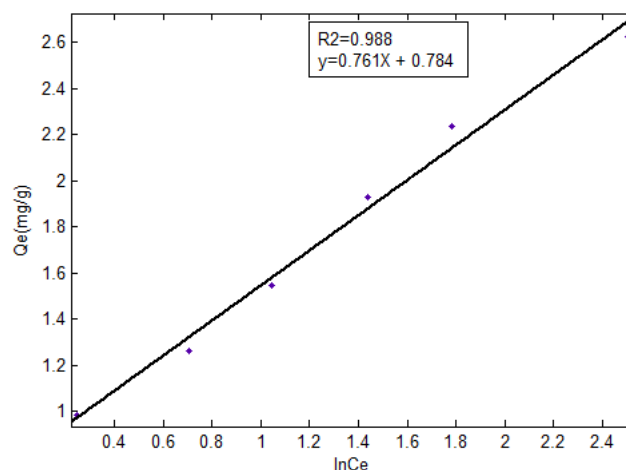


FIG. 3.13 – Isotherme d'adsorption du phénol selon le modèle de Tempkin $T = 21^\circ\text{C}$; $m = 1,5g$

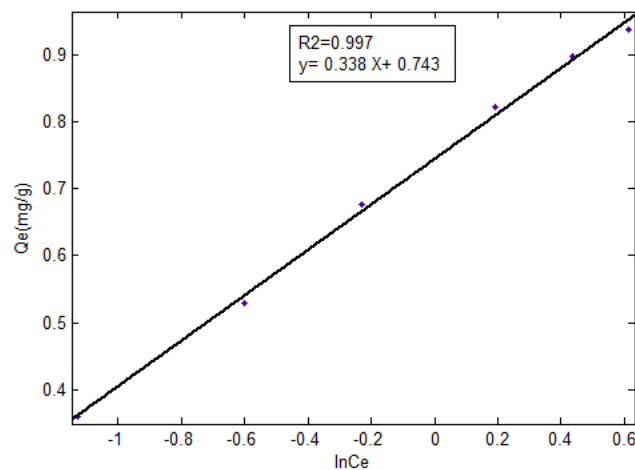


FIG. 3.14 – Isotherme d'adsorption de bleu de méthyle selon le modèle de Tempkin $T=21^\circ\text{C}$; $m = 1,5g$

TAB. 3.4 – Paramètres de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Tempkin

paramètres	Modèle de Tempkin		
	R ²	b _T (KJ.mol ⁻¹)	A (l.g ⁻¹)
phénol	0,988	3,21	1,001
Bleu de méthyle	0,997	7,23	1,002

Les valeurs des coefficients de corrélation trouvées sont supérieures à 0,99 indiquant que le modèle de Tempkin est bien ajusté.

A : un facteur caractéristique de l'adsorbant, il représente le volume de substrat susceptible d'être adsorbée. Indépendant de la nature du substrat, le charbon actif en grain adsorbe le même volume mais pas la même quantité.

Les valeurs de b_T qui représente la chaleur d'adsorption, sont inférieures à $10 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ceci nous indique que l'adsorption est de type physique [43, 44].

3.3.5 Modèle de Dubinin-Radushkevich :

La représentation graphique de la forme linéarisée du modèle de Dubinin-Radushkevich est donnée par :

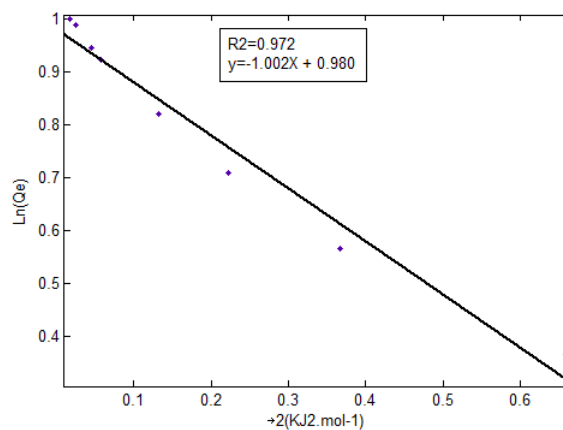


FIG. 3.15 – Isotherme d'adsorption du phénol selon le modèle de Dubinin-Radushkevich T = 21°C ; m = 1,5g

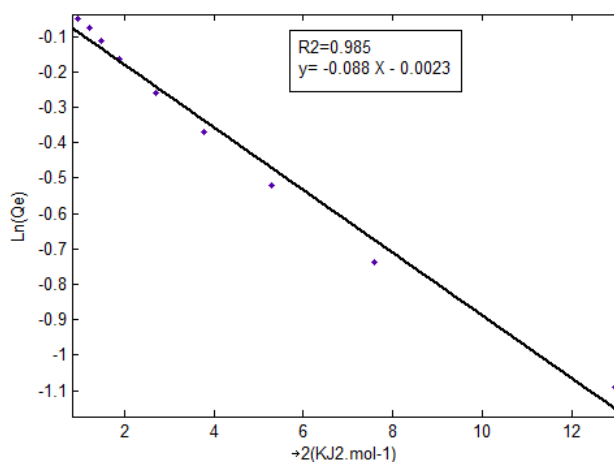


FIG. 3.16 – isotherme d’adsorption de bleu de méthyle selon le modèle de Dubinin-Radushkevich $T=21^{\circ}\text{C}; m = 1,5\text{g}$

TAB. 3.5 – paramètres de l’isotherme d’adsorption selon le modèle de Dubinin-Radushkevich $T=21^{\circ}\text{C}; m = 1,5\text{g}$

	Modèle Dubinin-Radushkevich			
	R^2	$K_{DR}(\text{mol}^2 \cdot \text{Kj}^{-2})$	$E_s(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$Q_m(\text{mg/g})$
phénol	0,972	1,002	0,706	2,664
Bleu de méthyle	0,985	0,088	2,383	0,997

Les coefficients de corrélation obtenus sont supérieurs à 0,98. Q_m a les mêmes évolutions que les modèles d’Elovitch et de Langmuir pour les deux adsorbats considérés. Et dans ce cas la quantité maximale adsorbée se rapproche de celle de Langmuir.

L’énergie apparente libre d’adsorption (E_s) du modèle de Dubinin-Radushkevich est définie comme étant l’énergie libre échangée lors du transfert d’une mole de l’adsorbat dans la solution à la surface du solide[45].

Les valeurs calculées de ce paramètre dans le cas présent sont inférieures à $10\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ indiquant que le procédé d’adsorption de deux systèmes sur CAG est de type physisorption[43, 46]. La physisorption résulte de la présence de forces intermoléculaires d’attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines. Pour ce modèle, l’adsorption physique se

produit à travers un mécanisme de remplissage des volumes de pores, l'énergie d'adsorption est inversement proportionnelle aux taux d'occupation des volumes de pores[47, 5].

3.4 L'effet de la température :

3.4.1 cinétique d'adsorption :

Pour mettre en évidence l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption, nous avons effectué des essais à différentes températures : 21,34 et 40°C.

Des cinétiques d'adsorption de phénol à différentes températures sur du charbon actif en grain. Ont été réalisées. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-dessous.

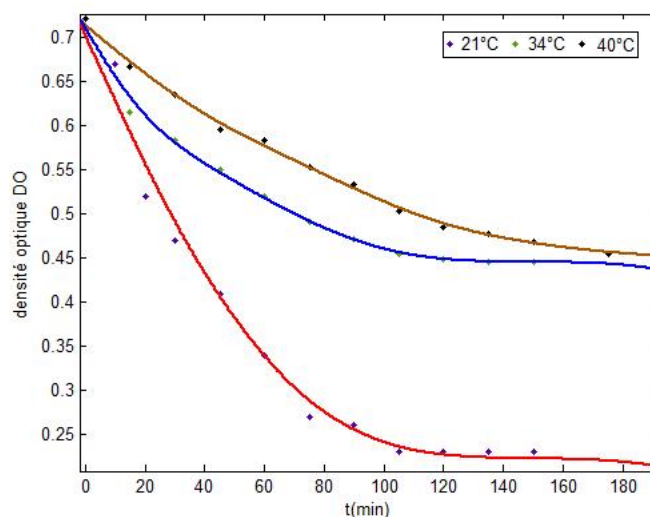


FIG. 3.17 – Cinétique d'adsorption du phénol à différentes température $T= 21, 34$ et 40°C

Graphiquement, on constate que les équilibres d'adsorption de système phénol/CAG sont atteints au bout de 120,130 et 180 minutes pour les températures 21,34 et 40°C respectivement. Les temps d'obtention des équilibres sont inversement proportionnels à la température.

3.4.2 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption à différentes températures sont représentées graphiquement :

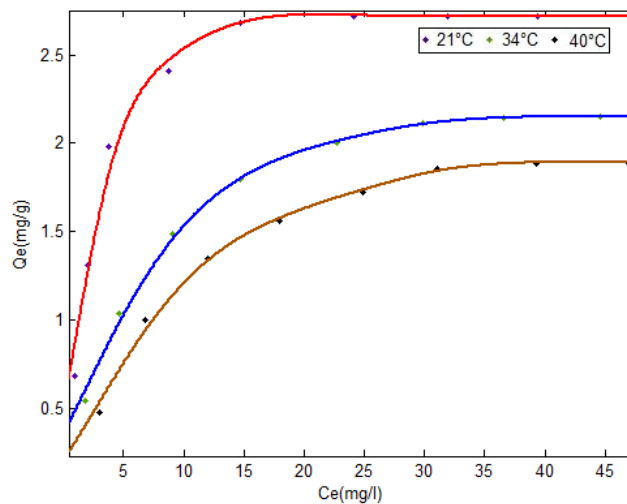


FIG. 3.18 – Isotherme d'adsorption du phénol à différentes température $T= 21, 34$ et 40 °C

D'après l'allure des courbes, nous constatons que l'adsorption du phénol sur le charbon actif dépend de la température du système, Dans notre cas, nous observons que le taux d'adsorption du phénol sur le charbon actif diminue avec l'élévation de la température.

En se référant à la classification de Giles et al (1960), on remarque que les isothermes sont de type L, c'est-à-dire que dans l'intervalle des températures considérées, le mécanisme d'adsorption est le même.

Une modélisation de ces résultats à été faite (voir annexe B.1) et les différents paramètres correspondants ont été calculés et sont illustrés dans le tableau ci-dessous.

TAB. 3.6 – Modélisation des isothermes d'adsorption à des différentes températures

Modèle	T (°C)	21	34	40
Langmuir	$Q_m(\text{mg/g})$	3,05	2,58	2,44
	b	2,49	0,19	0, 11
	R^2	0,998	0,998	0,997
Freundlich	$1/n$	0,48	0,44	0,30
	K_f	0, 86	0,53	0,57
	R^2	0,990	0,993	0,986
Elovich	K	0,70	0,41	0,23
	$Q_m(\text{mg/g})$	1,83	1,58	1,26
	R^2	0,992	0,973	0,962
Tempkin	$A(\text{l.g}^{-1})$	1,00	1,00	1,00
	$b_T(\text{KJ.mol}^{-1})$	3,23	3,95	4,40
	R^2	0,987	0,992	0,996
Dubinin- Radushkevich	$Q_m(\text{mg/g})$	2,66	2,06	1,79
	$K_{DR}(\text{mol}^2 \cdot \text{Kj}^{-2})$	1,01	4,36	6,03
	$E_s(\text{kJ.mol}^{-1})$	0,71	0,34	0,29
	R^2	0,972	0,970	0,972

Selon les résultats obtenus et la comparaison des différents paramètres des différents modèles, on constate que l'augmentation de la température introduit une perturbation dans le système (augmentation de l'agitation) cela conduit à une augmentation de la résistance de formation des liaisons, donc moins d'adsorption, comme il est indiqué dans la modélisation des isotherme d'adsorption selon les modèles qu'on a étudié auparavant, la quantité adsorbée diminue progressivement avec l'augmentation de la température. les valeurs de Q_m pour les trois modèles Langmuir, Elovich et Dubinin- Radushkevich , montrent la décroissance de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.

Pour Le modèle de Freundlich, le facteur K_f qui représente le pouvoir d'adsorbant diminue. le facteur A de Tempkin qui représente le potentiel d'adsorption reste toujours constant, les températures considérées n'ayant pas d'impact notable sur la capacité d'adsorption volumique de l'adsorbant.

On constate aussi que la température influe sur la chaleur d'adsorption comme il est indiqué dans le modèle de Tempkin. Le coefficient b_T représente en réalité les interactions adsorbant/adsorbant sur toute la surface. Ces dernières sont d'autant plus fortes, que la température est élevée.

Autrement dit, il faut plus d'énergie pour maintenir le système en une dynamique d'adsorption.

la chaleur diminue avec le taux de couverture, comme le dernier diminue avec la température, par conséquent la chaleur d'adsorption augmente.

Dubinin-Radushkevich : elle est appliqué pour décrire le modèle d'un adsorbant microporeux homogène et d'obtenir la dépendance entre le nombre de molécules adsorbées et la température. Cette élévation entraîne l'agrégation des molécules dans les micropores.

Les paramètres thermodynamique d'adsorption tels que la chaleur ou l'enthalpie d'adsorption (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'énergie libre d'activation de Gibbs (ΔG), jouent un rôle important dans la prédiction du fonctionnement de l'adsorption car ce dernier est fortement dépendant de la température [29].

L'énergie libre d'activation de Gibbs (ΔG) est calculée à partir de la formule suivante :

$$\Delta G = -R \cdot T \ln K_c$$

où :

R : constante des gaz parfait ($8,314 J \cdot mol^{-1} k^{-1}$).

K_c : constante d'équilibre.

La valeur de K_c est calculée à partir de la formule suivante :

$$K_c = \frac{C_{ad}}{C_e}$$

où :

C_{ad} : la concentration du phénol adsorbée en ($mg \cdot L^{-1}$) et C_e : la concentration du phénol dans la solution ($mg \cdot L^{-1}$).

L'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) d'adsorption peuvent être estimées à partir de l'équation de Van't Hoff, suivant [38] :

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R}$$

La modélisation des paramètres de l'équation de Van't Hoff sont constatées à partir de la représentation graphique de $\ln K_c$ en fonction de $\frac{1}{T}$ comme il est indique dans la figue ci-dessous :

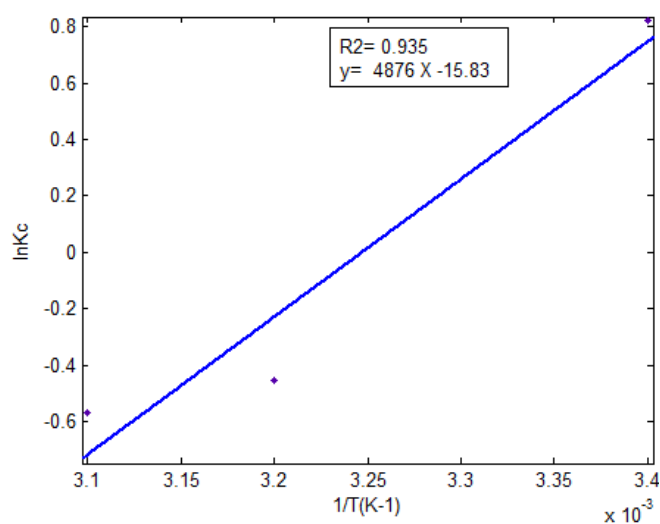


FIG. 3.19 – Effet de la température de l'adsorption du phénol sur le CAG

TAB. 3.7 – Paramètres thermodynamique obtenus par l'adsorption du phénol sur le charbon actif

paramètres	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (KJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)		
			294K	307K	313K
phénol	-40,540	-0,131	-2,003	1,155	1,485

D'après les résultats obtenus, les valeurs négatives de l'enthalpie et de l'entropie indiquent une adsorption exothermique et que le type de la réaction de ce système est physique. Les valeurs de l'énergie libre augmentent avec la température, ceci indiquant une dépréciation de l'adsorption aux hautes températures à cause de la perturbation du système.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la modélisation des résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption en appliquant différents modèles à savoir : Langmuir, Freundlich, Elovich, Tempkin et Dubinin-Radushkevich.

Les systèmes étudiés sont respectivement phénol ; bleu de méthyle /charbon actif en grains le choix des adsorbats est fait sur la base de la taille et la nature des molécules Les résultats obtenus sont :

- Les facteurs de corrélation indiquent un bon ajustement des modèles Supérieurs à 0,97
- l'adsorption favorise le phénol que le bleu de méthyle, du point de vu volumique, et peut être due aussi aux forces d'attraction (entre la surface du CAG et les molécules à adsorbées) et de répulsion (entre les molécules voisins concernant le bleu de méthyle).
- L'adsorption se fait en monocouche plutôt qu'en multicouches pour les deux solutés.
- L'énergie d'adsorption des deux systèmes est inférieure à 10kcal/mol, ceci indique que l'adsorption est de type physique pour les deux adsorbats.
- les liaisons de deux systèmes sont de type Van Der Waals.
- la chaleur dégagée par le système bleu de méthyle/charbon actif est plus importante que celle du phénol/ charbon actif cela indique que le phénol s'adsorbe plus facilement que

le bleu de méthyle (due à la taille des deux molécules).

- le potentiel de l'adsorbant (A) du modèle de Tempkin est une caractéristique de l'adsorbant et ne dépend ni de la nature du soluté, ni de la température, et égale à 1 L.g⁻¹.

La seconde partie consiste à étudier l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption, les résultats sont les suivants :

- la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température.
- la chaleur d'adsorption ou l'énergie d'adsorption reste toujours inférieur à 10kcal/mol c'est-à-dire que l'adsorption est toujours de type physique. Et dans le cas de micropores on a agrégation des molécules adsorbées. L'énergie d'adsorption diminue avec le taux de couverture.

A

Annexe

A.1 Les caractéristiques de charbon actif utilisé

Avant utilisation, Le charbon est bouilli dans l'eau distillée, séché en étuve à 105 °C, il est stocké par la suite dans des bouteilles en verres. Le tableau ci-dessous récapitule l'ensemble des caractéristiques de l'adsorbant :

TAB. A.1 – Propriétés physico-chimiques du charbon actif utilisé

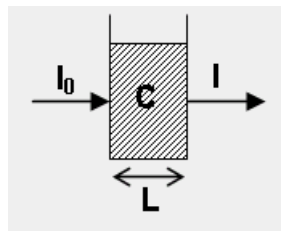
Caractéristique	Résultat
Humidité(%)	4,21
% de cendre	5,25
%de porosité	27,0
Indice d'iode ($mg \cdot g^{-1}$)	1441
Densité réelle ($g \cdot cm^{-3}$)	1,59
Densité apparente ($g \cdot cm^{-3}$)	0,50
V.P.T ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	1,38
Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	1183

A.2 Description de la technique de mesure

La spectrophotométrie est une technique de mesure spectrale. La spectrométrie a pour objet d'isoler dans le rayonnement complexe, continu ou discontinu, émis par une source (lampe à incandescence, lampe à décharge, etc.), une radiation quasi monochromatique ou bande spectrale ou élément spectral, de longueur d'onde moyenne λ et de largeur $\Delta\lambda$.

D'après Beer-Lambert, nous avons une relation directe entre l'intensité du rayon émis et la concentration de la solution selon [] :

$$DO = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \cdot L \cdot C.$$



$\frac{I}{I_0}$ transmission exprimée en pourcentage (%).

I et I_0 représentent les intensités du faisceau de la lumière monochromatique de longueur d'onde λ donnée, respectivement à l'entrée et à la sortie d'une cellule de référence remplie d'une solution du corps à analyser.

C représente la concentration ($mg \cdot L^{-1}$).

L est la longueur du trajet optique de la cellule en cm généralement $L = 1$ cm.

ε_λ représente le coefficient d'absorption massique ($L \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$) à la longueur d'onde à laquelle nous effectuons la mesure.

A.3 Dosage des adsorbats

Avant de faire l'analyse, un balayage du spectre a été fait sur un spectrophotomètre U-V visible de marque " SHIMADZU " (U-V mini 1240) pour déterminer la longueur d'absorption maximale du phénol et de bleu de méthyle. Les résultats obtenus de $\lambda_{max} = 272nm$ et $597nm$ pour le phénol et le bleu de méthyle respectivement.

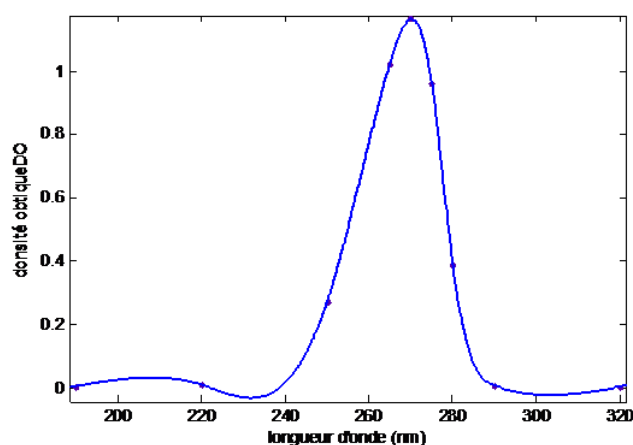


FIG. A.1 – La détermination de la longueur d'onde de la solution du phénol

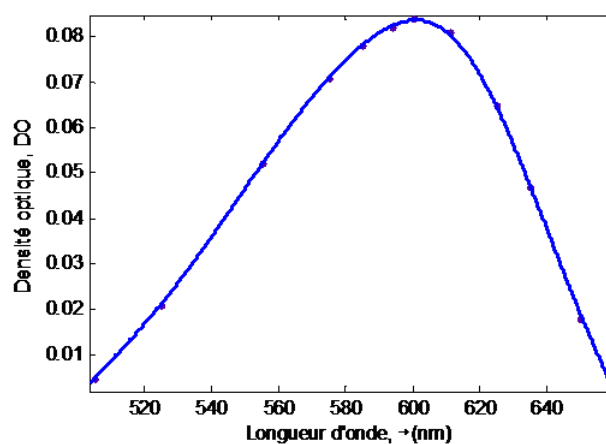


FIG. A.2 – la détermination de la longueur d'onde de la solution du bleu de méthyle

On analyse des solutions préalablement préparées, à diverses concentrations connues de phénol et de bleu de méthyle, les résultats de l'analyse sont donnés dans les tableaux suivants :

TAB. A.2 – la variation de la densité optique du phénol en fonction de la concentration (courbe d'étalonnage)

$C(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$DO(\lambda_{max} = 272\text{nm})$	0	0,164	0,297	0,422	0,540	0,660	0,778	0,874	0,963

TAB. A.3 – La variation de la densité optique de bleu de méthyle en fonction de la concentration (courbe d'étalonnage)

$C(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	5	8	10	13	16	18	20
$DO\lambda_{max} = (597\text{nm})$	0	0,034	0,057	0,075	0,114	0,151	0,175	0,174

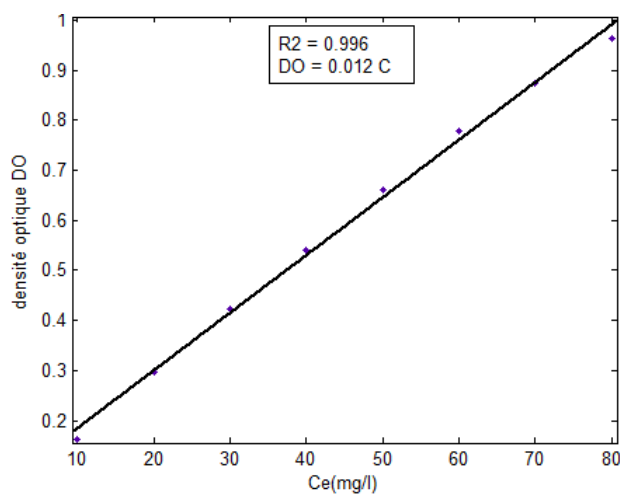


FIG. A.3 – La courbe d'étalonnage de la solution de phénol

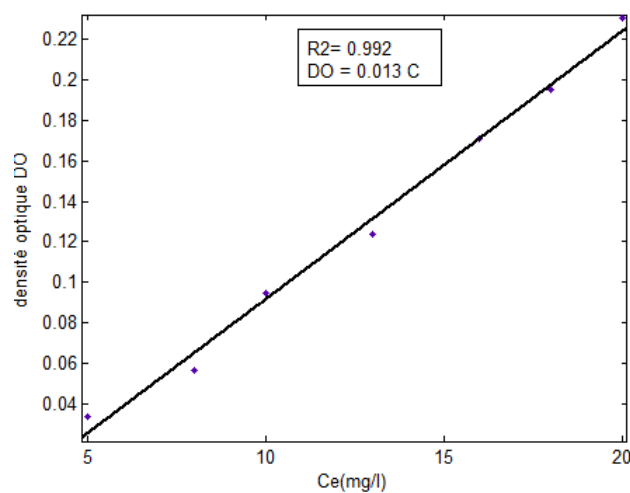


FIG. A.4 – La courbe d'étalonnage de la solution de bleu de méthyle

A.4 Cinétique d'adsorption

TAB. A.4 – cinétique de l'adsorption de la solution de phénol à la température ambiante 21°C
m = 15mg

<i>DO</i>	0,72	0,67	0,52	0,47	0,41	0,34	0,27	0,26	0,23	0,23	0,23	0,23
<i>t(min)</i>	0	10	20	30	45	60	75	90	105	120	135	150

TAB. A.5 – Cinétique de l'adsorption de la solution de phénol à la température ambiante 34°C
m = 15mg

<i>DO</i>	0,72	0,61	0,58	0,55	0,52	0,49	0,47	0,45	0,45	0,44	0,44
<i>t(min)</i>	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150

TAB. A.6 – Cinétique de l'adsorption de la solution de phénol à la température ambiante 40°C
m = 15mg

<i>DO</i>	0,72	0,67	0,63	0,59	0,58	0,55	0,53	0,50	0,48	0,47	0,46
<i>t(min)</i>	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150

TAB. A.7 – Densité optique de bleu méthyle en fonction du temps à la température ambiante 21°C. $m = 15mg$

DO	0,24	0,09	0,08	0,06	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03
$t(min)$	0	15	30	45	60	75	90	105	120

A.5 Isotherme d'adsorption

TAB. A.8 – la variation de quantité de l'adsorption en fonction de la concentration de phénol à la température ambiante 21°C $m = 1,5mg, V = 100ml$

$C_0(mg \cdot l^{-1})$	10	20	30	40	50	60	70	80
$Q_e(mg \cdot g^{-1})$	0,68	1,31	1,98	2,41	2,68	2,72	2,72	2,72
$C_e(mg \cdot l^{-1})$	0,92	2,00	3,75	8,75	14,75	24,08	31,91	39,42

TAB. A.9 – La variation de quantité de l'adsorption en fonction de la concentration de phénol à la température ambiante 34°C $m = 1,5mg, V = 100ml$

$C_0(mg \cdot l^{-1})$	10	20	30	40	50	60	70	80
$Q_e(mg \cdot g^{-1})$	0,54	1,04	1,49	1,79	2,00	2,11	2,14	2,15
$C_e(mg \cdot l^{-1})$	1,83	4,66	9,083	14,75	22,75	29,83	36,58	44,58

TAB. A.10 – La variation de quantité de l'adsorption en fonction de la concentration de phénol à la température ambiante 40°C $m = 1,5mg, V = 100ml$

$C_0(mg \cdot l^{-1})$	10	20	30	40	50	60	70	80
$Q_e(mg \cdot g^{-1})$	0,47	1,00	1,35	1,56	1,72	1,85	1,89	1,889
$C_e(mg \cdot l^{-1})$	3,00	6,75	12,00	17,92	24,92	31,08	39,33	47,00

TAB. A.11 – La variation de quantité de l'adsorption en fonction de la concentration de bleu de méthyle à la température ambiante 21°C $m = 1,5mg, V = 100ml$

$C_0(mg \cdot l^{-1})$	5	8	10	13	16	18	20
$Q_e(mg \cdot g^{-1})$	0,17	0,28	0,46	0,59	0,80	0,89	0,96
$C_e(mg \cdot l^{-1})$	0,08	0,23	0,46	0,61	1,15	1,54	2,23

B

Annexe

B.1 Modélisation des isothermes

B.1.1 Modèle de Langmuir

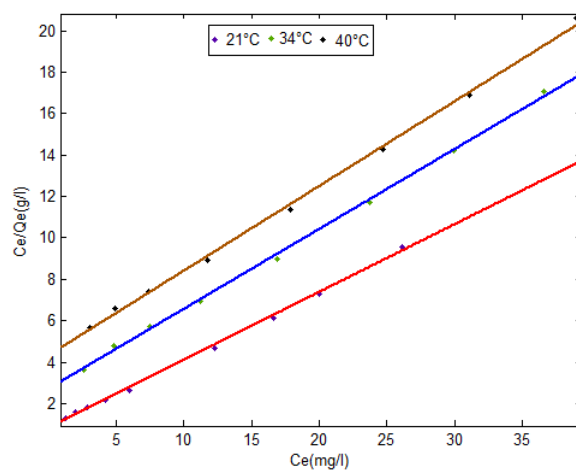


FIG. B.1 – Isotherme d'adsorption de phénol selon le modèle de langmuir à des différentes températures $T=21,34$ et 40°C

B.1.2 Modèle de Freundlich

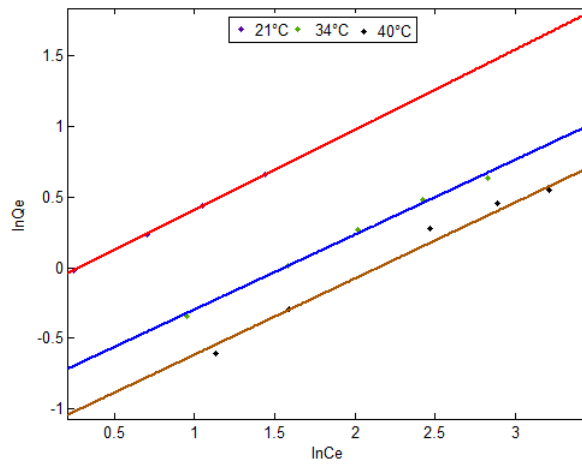


FIG. B.2 – Isotherme d'adsorption de phénol selon le modèle de Freundlich à des différentes températures $T=21,34$ et 40°C

B.1.3 Modèle d'Elovich

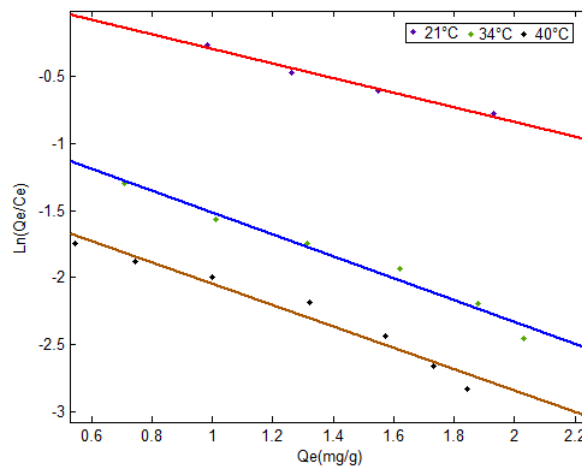


FIG. B.3 – Isotherme d'adsorption de phénol selon le modèle d'Elovich à des différentes températures $T=21,34$ et 40°C

B.1.4 Modèle de Tempkin

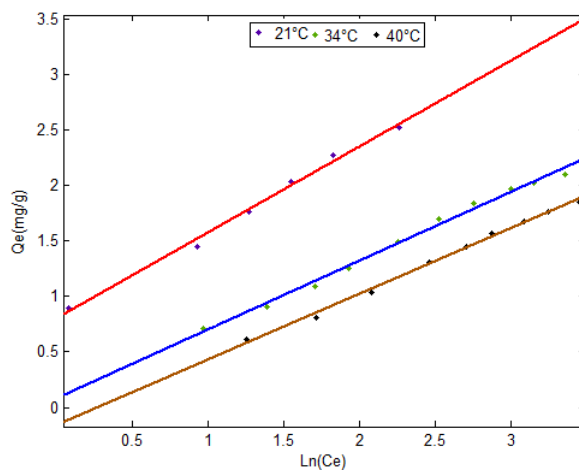


FIG. B.4 – Isotherme d'adsorption de phénol selon le modèle Tempkin à des différentes températures $T=21,34$ et 40°C

B.1.5 Modèle de Dubinin-Radushkevich

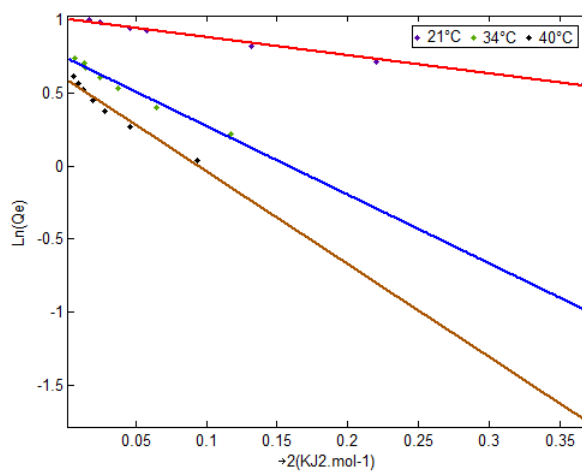


FIG. B.5 – Isotherme d'adsorption de phénol selon le modèle de Dubinin-Radushkevich à des différentes températures $T=21,34$ et 40°C

Bibliographie

- [1] M. D. LeVan, G. Carta, C. M. Yon. Adsorption and ion exchange, Perry's Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill, Inc. (1999)
- [2] Detoc, Elimination des pesticides par le charbon actif dans les eaux destinées à la consommation humaine. Agence de l'Eau Loire-Bretagne 1998,.
- [3] N. Boudries, " Biosorption des métaux lourds sur une biomasse Mycelienne ", Thèse de magistère, ENP, 1997.
- [4] C.E. Chitour, " physico-chimie des eaux ", OPU, V02, 1992.
- [5] A.Mme BOUCIF, "étude de la co-adsorption de deux pesticides sur un charbon actif en poudre", Thèse de magistère l'ENSP, 2009.
- [6] R.Desjardins, Traitement des eaux, 2eme Edition, Edition Lavoisier, Paris, 1990.
- [7] SOUABI et AL(SOUABI,O.DUSART, M.MAZET).étude de la co-adsorption de tensio-actifs sur charbon actif dans l'eau.J.Chim.phys.,1987,84,n°4,559-568 . 1987.
- [8] YU Elovich,O.G.LARINOV.theory of adsorption from solutions of nonelectrolytes on solid adsorbents (I) equation adsorption isotherm from solutions and the analysis of its simplest form,(II) verification of the equation of adsorption isotherm.

- [9] Tempkin, M J ;Pyzhev,V ;Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, Acta physica URSS 1940 12,217-256.
- [10] Fierro,V.,Torné-Fernandez V ;D.Montané.,A.Celzard.,2008, adsorption of phénol onto activated carbons having different textural and surface properties,111 :276-584.
- [11] Gimbert, F.,Morin, N., Renault, F.,Badot, P.M.,Crini, G.,2008,adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system :Error analyse ;journal of hazardous materials 157,34-46.
- [12] Kavitha,D.,Namasivayam,C.,Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue :Determination of equilibrium and kinetic model parameters,chemical engineering journal,2008,139 ;453-461.
- [13] Langmuir I. ; the constitution and fundamental properties of solids and liquids,Journal,O.American.chemical society,1916,38 :2221-2295.
- [14] M.polanyi In :Smisek M, cerney S, editors . active carbon manufacture, properties and application. London :Elsevier Publishers 1970, .
- [15] M.Polanyi , verth, Deut 1920, cite dans la thèse de magèstère de Blkacem Zoubir(2006-2007), modélisation et etude de la faisabilité d'un réfrigérateur solaire à adsorption, université de Batna.
- [16] Akhtar,M.,Moosa Hasany,S.,Bhanger,M.I.,Iqbal,S.,low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solution, Chemosphere,2007,66 :1829-1838.
- [17] F .Edeline. L'épuration physico-chimique des eaux. Édition Lavoisier, 3èmeEd 1996.
- [18] Pavie, 1987 De nouveaux développements dans l'utilisation de charbon actif en poudre pour le traitement de l'eau potable. L'eau, L'industrie, Les nuisances, (108).
- [19] Robert .Généralités sur l'adsorption, 1997 J, 2780-2040.

- [20] Desjardins, Le traitement des eaux. Édition de L'École Polytechnique de Montréal.,1999 2èmeEd.
- [21] G. Grévilot, Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux, Culture Sciences - Chimie, Laboratoire des sciences du génie chimique - CNRS - ENSIC, Nancy, 2004.[http : ,culturesciences.chimie.ens.fr,dossiers-chimie-societe-article Traitement COVSol Micropor.html](http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-chimie-societe-article-Traitement-COVsol-Micropor.html).
- [22] Wuithier, P. Wuithier. Raffinage et Génie chimique. Édition technip,1972, tome 1.
- [23] F. Edeline, L'épuration physico-chimique des eaux, 3eme Edition, Edition CEBEDOC SPRL, Liège, 1996.
- [24] C. Ouahes. Chimie organique. OPU 1988, Alger ; 293-304.
- [25] Pichart. Fiche de données toxicologique et environnementales des substances chimiques. INERIS 2003, France ; 1-40. [http ://www.ineris.fr/recherches/download/phenol.pdf](http://www.ineris.fr/recherches/download/phenol.pdf)
- [26] K. F. Reardon, D. C. Mosteller, J. Bull Rogers, N. M. Duteau, K-H. Kim. Biodegradation kinetics of aromatic hydrocarbon mixtures by pure and mixed bacterial culture. Environmental Health Perspectives (110) 2002 ; 1005-1011.
- [27] C. S. A. Sà, R. A. R. Boaventura. Biodegradation of phenol by Pseudomonas putida DSM 548 in a trickling bed reactor. Biochemical Engineering Journal (9) 2001 ; 211-219.
- [28] T. V. Ojumu, O. O. Bello, J. A. Sonibre, B. O. Solomon. Evaluation of microbial systems for bioremediation of petroleum refinery effluents in Nigeria. African Journal of Biotechnology (4) 2005 ; 31-35. [http ://www.academicjournals.org/AJB](http://www.academicjournals.org/AJB).
- [29] D. Abd-El-Haleem, U. Beshay, A.O. Abdelhamid, H. Moawad, S. Zaki. Effect of mixed nitrogen sources on biodegradation of phenol by immobilized Acinetobacter sp. Strain W-17. African Journal of Biotechnology (2) 2003 ; 8-12. [http ://www.academicjournals.org/AJB](http://www.academicjournals.org/AJB).

- [30] G. Gonzalez, G. Herrera, M. T. Garcia, M. Pena. Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidized bed bioreactor with immobilized cells of *Pseudomonas putida*. *Bioresource Technology* (80) 2001 ; 137-142.
- [31] *Technique de l'ingénieur*, J 6020-2046, 1997.
- [32] INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), " phénol ", Juin 2003.
- [33] Rodier. *L'analyse de l'eau*. Dunod 1989, Paris ; 418-426, 900.
- [34] US Environmental Protection Agency, *Toxicological Review* 2000. No. 108-95-02. <http://www.epa.gov/epaoswer/general/risk/emrad.htm>.
- [35] Dégrémont. *Mémento technique de l'eau*. Huitième édition 1978, France ; 97-106, 646-647.
- [36] W. Fresenius, W. Schneider. *Technologie des eaux résiduaires. Production, collecte, traitement et analyse des eaux résiduaires*. Springer-Verlag 1990, Paris ; 750-755.
- [37] F. Meink, H. Stoof, H. Kohl Schutter. *Les eaux résiduaires industrielles*. Masson 1977, Paris ; 509-510
- [38] Ceyhan,O.,Baybas,D.,adsorption of some textile dyes byes by hexadecyl timethyl ammonium bentonite,turkish journal of chemistry,2001,25 :193-200.
- [39] R.Boussahel,, recherche et dosage des pesticides dans l'eau en vue de leur élimination,Thèse de doctorat.Université de limoges.france,2001.
- [40] Venkata Mohan,S.,Shailaja,S.,Rama,K.,Sarma,P.N.,2007,adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activad carbon :A kinetic study,journal of hazardous Materials,146 :278-282.
- [41] Kennedy,J.L.,Vijaya,J.J.,Kayalvizhi,K.,Sekaran,G.,2007,adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process,Chemical Engineering journal,139 :453-461.

- [42] Horsfall, Jr. M., Spiff, A. I., Equilibrium sorption study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^+ in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f) waste biomass, *Acta Chimica Slovenica*, 2005, 52 :174-181.
- [43] Abdelwahab, O., 2007, Kinetic and isotherm studies of copper (II) removal from wastewater using various adsorbents, *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 33 :125-145.
- [44] Hamadaoui, O., Chiha, M., Removal of methylene blue from aqueous solutions by wheat bran. *Acta Chimica Slovenica*, 2007, 54 :407-418.
- [45] Daifullah, A. A. M., Yakout, S. M., Elreefy, S. A ; 2007, Adsorption of fluoride in aqueous solutions using $KMnO_4$ modified activated carbon derived from stream pyrolysis of rice straw, *Journal of Hazardous Materials*, 147 :633-643.
- [46] Zuhra Meman, G., Bhanger, M. I., Ahktar, M., Talpur, F. R., 2008, adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, 138 :616-621.
- [47] Sotelo, J. L., Ovejero, G., Delgado, J. A., Martinez, I., 2002, Comparison of adsorption equilibrium and Kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC, *Water research* 36 :599-608.
- [48] Onal, Y., Akmil-Basar, C., Sarici-OZdemir, C., 2007, Investigation Kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 146 :194-203.
- [49] Ahktar, M.; Moosa Hasany, S., Bhanger, M. I., Iqbal, S., 2007, Low cost sorbents for the removal of methyle parathion pesticide from aqueous solutions, *Chemosphere*, 66 :1829-1838.
- [50] O. Fang, H. H., Chen, "Toxicity of phenol towards aerobic biogranules" *Water Res.*, 1997, 31, 2229-2242.

- [51] F.A.Banat, Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., Hayajneh, O., "Adsorption of phenol by bentonite", *Environ. Pollut.*,(2000), 107, 391-398.