

République Algérienne Démocratique et Populaire
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de Fin d'Etudes

Pour l'Obtention du Diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

INTITULE

**Etude de l'élimination compétitive de deux
composés phénoliques sur un bioadsorbant**

Présenté par : HIBACHE Imene

Soutenu publiquement le 20 /06 / 2016 devant le jury composé de :

Présidente	Mme Chahrazed Boutekedjiret	Professeur, ENP
Directrice de thèse	Mme Amina Hellal	Professeur, ENP
Co-directrice	Mme Dalila Hank	MCB, ENSA
Examineur	Mr Abdelkader Namane	MCA, ENP

ENP 2016

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة عملية تثبيت تنافسية لاثنتين من المركبات الفينولية على مسحوق الكربون المنشط المثبت على كريات الجينات الكالسيوم. في عملنا، قمنا بتجارب عملية تثبيت الفينول و2-نيتروفينول على الوضع الثابت في النظام الاحادي و النظام الثنائي. وايضا، درسنا آثار عوامل مختلفة مثل التركيز الابتدائي للملوثات، تركيز الكربون المنشط، درجة الحموضة ودرجة الحرارة، التي تؤثر على قدرة عملية تثبيت الملوثات. التفسير النظري للنتائج المتحصل عليها يعتمد على نمذجة ايسوثرم عملية تثبيت الفينول و2-نيتروفينول على كريات الالجينات. وقد تم اختيار نماذج انجميور، فروندليتش و تمكين لتمثيل النتائج التجريبية.

كلمات مفتاحية: الفينول، 2-نيتروفينول، عملية تثبيت تنافسية، الكربون المنشط المثبت، الجينات الكالسيوم.

Abstract :

The objective of this work is the study of the competitive adsorption of two phenolic compounds onto the powder activated carbon immobilized in the calcium alginate beads.

In our work, we performed adsorption tests in batch mode, of phenol and 2-Nitrophenol in mono system and in binary system. Thus, we studied the effects of various parameters such as the initial concentration of pollutant, the concentration of activated carbon, the pH and the temperature, which affect the adsorptive capacity of the adsorbent. The theoretical interpretation of the got results was done on the basis of modeling of adsorption isotherms of phenol and 2-Nitrophenol by the alginate beads. The models of Langmuir, Freundlich and Temkin were selected for the representation of experimental results.

Keywords: phenol, 2-Nitrophenol, competitive adsorption, activated carbon immobilized, calcium alginate.

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption compétitive de deux composés phénoliques sur le charbon actif en poudre immobilisé dans les billes d'alginate de calcium.

Dans notre travail, nous avons effectué des essais d'adsorption en mode batch, du phénol et du 2-Nitrophénol en mono-système et en système binaire. Ainsi, nous avons étudié les effets de divers paramètres tels que la concentration initiale en polluant, la concentration en charbon actif, le pH et la température, qui influent sur la capacité sorptionnelle de l'adsorbant. L'interprétation théorique des résultats obtenus s'est faite sur la base de la modélisation des isothermes d'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol par les billes d'alginate. Les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont été choisis pour la représentation des résultats expérimentaux.

Mots clés : phénol, 2-Nitrophénol, adsorption compétitive, charbon actif immobilisé, alginate de calcium.

DEDICACES

J'aimerais dédier ce mémoire :

À ma mère qui représente pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi, sa prière et sa bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

À mon père qui m'a comblé de son soutien et m'a voué un amour inconditionnel. Vous êtes pour moi un exemple de courage et de sacrifice continu.

À mes chers frères, malgré la distance, vous êtes toujours dans mon cœur. Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours au long de ma vie professionnelle et personnelle.

Ainsi qu'à toute ma famille, pour leurs compréhensions, leurs soutiens et leurs tendresses.

À mon fiancé, tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir. Que Dieu réunisse nos chemins pour un long, commun et serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

À mes promotrices Mme A.HELLAL et Mme D.HANK, vous avez toujours été présentes pour les bons conseils. Veuillez trouver dans ce modeste travail ma reconnaissance pour tous vos efforts.

Smene

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie « Allah » Dieu tout puissant de m'avoir accordé le courage et la foi et de m'avoir guidé vers le bon chemin pour pouvoir réaliser ce modeste travail.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à Mme A.HELLAL, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses encouragements, ses conseils et pour m'avoir permis de préparer ce mémoire dans les meilleures conditions.

Je suis très reconnaissante à Mme D.HANK, maitre de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie pour sa gentillesse, sa compréhension, sa patience infinie envers moi ainsi que pour sa très grande contribution à l'élaboration de ce mémoire.

Ma gratitude s'adresse également à Mme BOUTEKEDJIRET professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, de me faire l'honneur de présider le jury.

Je remercie également Monsieur A.NAMANE, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail.

Enfin, je remercie chaleureusement mes parents, mon fiancé et toute ma famille pour leur amour, leur soutien, leur encouragement et leur assistance aussi bien morale que matérielle.

Smene

SOMMAIRE

Liste des tableaux	
Liste des figures	
INTRODUCTION GENERALE	12
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	14
I.1 Généralités sur le phénol	15
I.1.1 Historique	15
I.1.2 Définition	15
I.1.3 Propriétés du phénol	15
I.1.4 Les méthodes de production du phénol	17
I.1.5 Utilisation du phénol	18
I.1.6 Toxicité et écotoxicité du phénol	18
I.1.7 Législation sur le phénol	18
I.2 Généralités sur les Nitrophénols	19
I.2.1 Définition	19
I.2.2 Origine et utilisation des Nitrophénols	19
I.2.3 Présence des Nitrophénols dans l'eau	19
I.2.4 Toxicité des Nitrophénols	19
I.3 Différentes techniques de traitement de l'eau	21
I.3.1 Traitements physico-chimiques	21
I.3.2 Traitements thermiques	21
I.3.3 Traitements biologiques	21
I.4 L'adsorption	21
I.4.1 Définition générale	21
I.4.2 Types d'adsorption	22
I.4.3 Historique	23
I.4.4 Les adsorbants	25
I.4.5 Charbon actif	28

I.4.6 Les équilibres d'adsorption	29
I.4.7 Les différents types d'isothermes	30
I.4.8 Modélisation des isothermes d'adsorption	31
I.5 L'adsorption compétitive	33
I.6 L'alginate	34
I.6.1 Historique	34
I.6.2 Source de l'alginate	34
I.6.3 Composition chimique	35
I.6.4 Propriétés	35
I.6.5 Préparation des billes d'alginate	38
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	39
II.1 Matériels et appareils utilisés	40
II.2 Charbon Actif	40
II.3 Polluants	41
II.4 Dispositif expérimental	41
II.5 Protocole expérimental de synthèse des billes par extrusion	42
II.5.1 Préparation de la solution d'alginate	42
II.5.2 Préparation de la solution de Chlorure de Calcium	42
II.5.3 Préparation des billes	42
II.6 Méthode d'analyse	45
II.6.1 Dosage du phénol	45
II.6.2 Dosage du 2-Nitrophénol	46
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	47
III.1 Estimation du temps d'équilibre du phénol et du 2-Nitrophénol en mono-système	48
III.2 Etude de l'isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire	49
III.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol	50
III.4 Etude de l'isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire	57

III.5 Modélisation de l'isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol	58
III.6 Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du phénol par les billes ACCA	64
III.6.1 L'effet de la masse en charbon actif immobilisée	64
III.6.2 L'effet de pH	65
III.6.3 L'effet de la température	68
III.7 Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA	69
III.7.1 L'effet de la masse en charbon actif immobilisée	69
III.7.2 L'effet de pH	70
CONCLUSION GENERALE	73
Références bibliographiques	76
Annexes	80

LISTE DES TABLEAUX

Titre	Page
Tableau I.1: propriétés physicochimiques du phénol (INERIS ,2005)	16
Tableau I.2 : Propriétés physicochimiques du Ortho-Nitrophénol	20
Tableau I.3 : Les différences entre la physiosorption et la chimisorption	23
Tableau I.4 : Historique de l'adsorption du point de vue pratique	24
Tableau I.5 : Historique de l'adsorption du point de vue théorique	25
Tableau I.6 : la classification des pores proposée par Dubinin (1979)	26
Tableau III.1 : les paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire	53
Tableau III.2 : les valeurs des coefficients α et β du phénol des deux modèles (Langmuir et Freundlich) dans le cas de l'adsorption compétitive	54
Tableau III.3 : les paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire	61
Tableau III.4 : les valeurs des coefficients α et β du 2-Nitrophénol des deux modèles (Langmuir et Freundlich) dans le cas de l'adsorption compétitive	61

LISTE DES FIGURES

Titre	Page
Figure I.1 : structure moléculaire du phénol	15
Figure I.2 : stabilité de l'ion phénolate	16
Figure I.3 : Oxydation du cumène	17
Figure I.4 : Décomposition de l'hydroperoxyde de cumyle	17
Figure I.5 : Représentation schématique de la structure poreuse d'un adsorbant	26
Figure I.6 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain :1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface	28
Figure I.7 : Les quatre types d'isothermes (d'après GILES et al., 1974, extrait de LIMOUSIN et al., 2007)	30
Figure I.8 : Présentation de la structure d'alginate	35
Figure I.9 : Coordination d'un cation de Ca^{2+} avec deux unités d'acide guluronique	36
Figure I.10 : Etapes de formation du gel Ca-alginate	37
Figure II.1 : Spectre Infrarouge du CAP	40
Figure II.2 : Dispositif expérimental	42
Figure II.3 : Schéma synoptique descriptif de la méthode d'immobilisation du charbon actif par extrusion	44
Figure II.4 : les billes d'alginate contenant du Charbon Actif	45
Figure III.1 : Cinétique d'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol par les billes	48

ACCA en mono-système

Figure III.2 : Isothermes d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire	50
Figure III.3 : Forme linéaire du modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire	51
Figure III.4 : Forme linéaire du modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire	52
Figure III.5 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire	53
Figure III.6 : Isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire (modèle de Langmuir)	55
Figure III.7 : Isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire (modèle de Freundlich)	55
Figure III.8 : Isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire (modèle de Temkin)	56
Figure III.9 : Isothermes d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire	57
Figure III.10 : Forme linéaire du modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire	58
Figure III.11 : Forme linéaire du modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire	59
Figure III.12 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire	60
Figure III.13 : Isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire (modèle de Langmuir)	62
Figure III.14 : Isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire (modèle de Freundlich)	63

Figure III.15 : Isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire (modèle de Temkin)	63
Figure III.16 : Capacité d'adsorption du phénol en fonction de la masse de CA immobilisée dans les billes ACCA	65
Figure III.17 : Capacité d'adsorption du phénol sur les billes ACCA de 1g.L^{-1} en CA en fonction du pH	66
Figure III.18 : Capacité d'adsorption du phénol sur les billes ACCA de 3g.L^{-1} en fonction du pH	67
Figure III.19 : Capacité d'adsorption du phénol sur les billes ACCA en fonction de la température	68
Figure III.20 : Capacité d'adsorption du 2-Nitrophénol en fonction de la masse de CA immobilisée dans les billes ACCA	69
Figure III.21 : Capacité d'adsorption du 2-Nitrophénol sur les billes ACCA de 1g.L^{-1} en CA en fonction du pH	70
Figure III.22 : Capacité d'adsorption du 2-Nitrophénol sur les billes ACCA de 3g.L^{-1} en fonction du pH	71

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La qualité de l'eau, à travers l'histoire, a été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement, un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère, qui est menacée, pour une grande part, par l'activité humaine.

Dans les pays développés et ceux en voie de développement, la qualité de cet élément vital est en détérioration à cause des déchets des industries chimiques déversés dans la nature.

Les phénols et leurs dérivés sont présents dans les effluents des industries engagés dans la fabrication d'une grande variété de produits chimiques tels que les plastiques, les colorants, les dissolvants, les laques et les peintures. Plusieurs de ces phénols sont cancérigènes même s'ils sont présents à basses concentrations.

Plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été appliquées d'une manière sélective suivant le type d'industrie et le type de rejet. On peut citer, l'adsorption, la coagulation-floculation, les traitements biologiques, la séparation membranaire et l'oxydation chimique.

L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les odeurs et les polluants organiques. Elle a l'avantage de traiter la pollution rapidement mais elle est onéreuse. La performance et l'efficacité de l'adsorption, dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

L'adsorbant le plus utilisé demeure le charbon actif à cause de son fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique, à sa texture microporeuse très développée et à la nature chimique de sa surface.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption sur charbon actif immobilisé dans les billes d'alginate de calcium permettant d'éliminer deux composés phénoliques : le phénol et le 2-Nitrophénol. Cette technique d'immobilisation du charbon actif au sein des billes d'alginate permet de remédier au problème de séparation des particules de charbon actif, puisqu'il ne sera plus dispersé dans l'effluent à traiter. Dans ce contexte, nous avons étudié l'effet compétitif et l'efficacité du charbon actif immobilisé vis-à-vis de l'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol et ainsi modéliser ce phénomène.

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Généralité sur le phénol :

I.1.1 Historique

En 1650, Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvrit le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrivit comme "une huile vive et rouge sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles après, en 1834 son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvint à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme "acide carbolique". Ensuite, En 1841 Auguste Laurent, un chimiste français fut le premier à préparer le phénol pur. Il le nomme acide phénolique. En 1843, le chimiste français, Charles Frédéric Gerhard inventa le nom de «phénol», nom qui a peu à peu détrôné celui d'acide phénique. Le mot « phénol » est tout à fait conforme à la nomenclature officielle[1].

I.1.2 Définition :

Le phénol est un composé organique aromatique composé de noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle (-OH). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure (Figure I.1) est relativement simple, le groupement hydroxyle est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Le phénol est présent dans de nombreux végétaux[1].

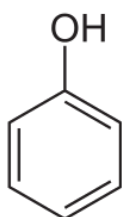


Figure I.1 : structure moléculaire du phénol

I.1.3 Propriétés du phénol :

a) Propriétés oxydantes :

Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. Vers 800°C et en présence de zinc, la molécule du phénol se réduit en benzène. A haute température, le phénol pur se décompose entièrement en oxyde de carbone, carbone et hydrogène. A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux, tels que le plomb, le zinc, l'aluminium... et aussi certains plastiques, comme le polyéthylène[2].

b) Propriétés acido-basique :

Les phénols sont plus acides que les alcools. En effet, l'ion phénolate est stabilisé par résonance et est plus stable qu'un ion alcoolate, comme indiqué sur la figure. En effet, lors de la prise du proton du groupement hydroxyle (-OH), le doublet électronique est partagé entre quatre carbones. La charge est ainsi délocalisée sur autant de carbones et l'ion est beaucoup plus stable que sur un alcool où la charge négative serait trop importante et s'approprierait le proton laissé immédiatement après[2].

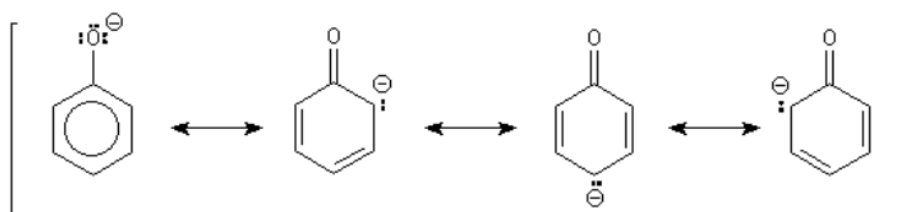


Figure I.2 : stabilité de l'ion phénolate

Le tableau I.1 résume les principales propriétés physicochimiques du phénol

Tableau I.1: propriétés physicochimiques du phénol (INERIS ,2005), [3]

Nom IUPAC	phénol
Apparence	poudre cristalline blanche
Propriétés chimiques	
Formule brute	C_6H_6O
Masse molaire	$94,11 \text{ g.mol}^{-1}$
pKa	9.94
Propriétés physiques	
Température de fusion	$43 \text{ }^\circ\text{C}$
Température d'ébullition	$181.8 \text{ }^\circ\text{C}$
Densité	1,495 à $14 \text{ }^\circ\text{C}$
Seuil olfactif	$0,05 \text{ mg.L}^{-1}$
solubilité	Eau distillée : 85.7 g/L à 25°C Soluble dans : l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et l'éther.
Température d'auto-inflammation	$715 \text{ }^\circ\text{C}$

I.1.4 Les méthodes de production du phénol :

Bien que le phénol présent dans l'environnement puisse être extrait des goudrons ou des eaux résiduelles des unités de craquage, il est produit en majeure partie de manière synthétique.

Industriellement le phénol est produit par plusieurs méthodes. La principale méthode est celle mise au point par Hock et Lang en 1944. Elle est exploitée depuis les années 50. Cette méthode consiste à oxyder le cumène ou l'isopropylbenzène par l'oxygène de l'air à une température comprise entre 90 et 130°C, sous une pression de 5 à 10 bars, en phase liquide et à un pH d'environ 9,5. Elle conduit à former l'hydroperoxyde de cumyle comme indiqué sur la figure I.3. Plus de 85% de phénol sont produits par cette méthode[2].

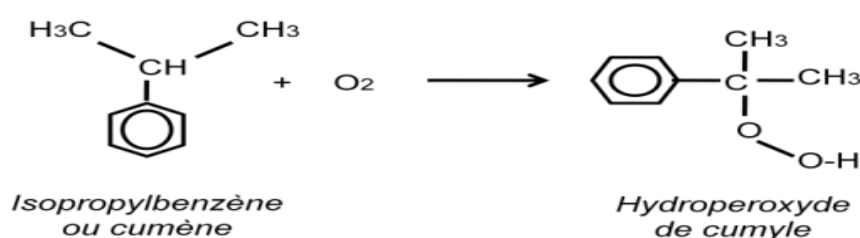


Figure I.3 : Oxydation du cumène.

L'hydroperoxyde de cumyle se décompose à une basse température grâce à un catalyseur acide donnant le phénol et l'acétone, selon la figure I.4 :

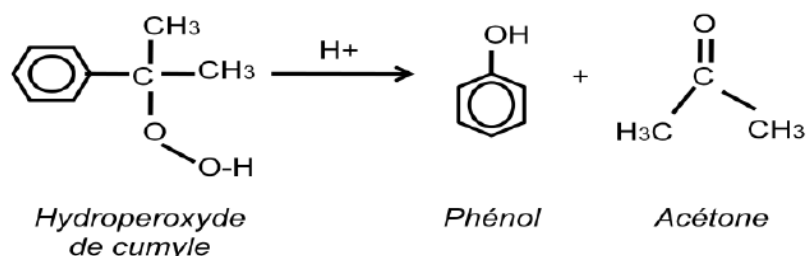


Figure I.4: Décomposition de l'hydroperoxyde de cumyle.

I.1.5 Utilisations du phénol :

Le phénol est utilisé pour produire du Bisphénol A, de l'oxyde de polyphénylène (pour résines époxy et polycarbonate), des résines phénoliques (matériaux composites) des intermédiaires pour fibres (caprolactame, cyclohexanol et cyclohexanone).

Le phénol est utilisé dans des domaines très variés, tels que la fabrication de médicaments, de produits chimiques, de caoutchouc, d'engrais, de coke, de décapants pour peinture, de parfums, de désinfectants, de bactéricides, de fongicides et le raffinage d'huiles.

Les phénols sont largement présents dans l'environnement en raison de leur présence dans les effluents de nombreux processus industriels [2],[4].

I.1.6 Toxicité et écotoxicité du phénol :

Le phénol est une substance irritante et fortement corrosive. Il a une forte capacité à pénétrer dans l'organisme en traversant la peau et les muqueuses. Les systèmes cardiovasculaire et nerveux sont également des cibles. Il est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie III[1],[2].

Les études sur le phénol et ses dérivés révèlent qu'ils sont toxiques et très dangereux pour la vie aquatique. Le phénol présent dans l'environnement conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé. Il peut notamment modifier les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources précieuses[1][5].

En raison de sa forte toxicité dans l'eau, il est nécessaire de traiter les solutions aqueuses du phénol, avant de les rejeter dans le milieu naturel.

I.1.7 Législation sur le phénol :

USEPA (United States Environmental Protection Agency) recommande une limite maximale autorisée de 0,001 mg.L⁻¹. La limite générale norme de rejet des effluents du phénol est de 0,05 mg.L⁻¹, avant d'être déversés dans les cours d'eau. L'Organisation mondiale de la Santé a donc limité la concentration du phénol dans l'eau potable à 0,001 mg.L⁻¹[2].

L'Algérie tolère une concentration maximale des phénols de 0,5 mg.L⁻¹ pour les rejets industriels (Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels)[6].

I.2 Généralités sur les Nitrophénols :

I.2.1 Définition :

Le 2-Nitrophénol est un composé organique aromatique composé de noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle (-OH) et un groupement Nitro (NO₂). C'est un solide jaune clair avec une odeur aromatique particulière. Il est très faiblement soluble dans l'eau[7],[8].

I.2.2 Origine et utilisation des Nitrophénols :

Les Nitrophénols sont très répandus dans l'environnement en raison de leurs usages intensifs en tant qu'herbicides, fongicides dans l'industrie de cuir, insecticides, explosifs et précurseurs de colorants et de plastifiants. Ils sont également utilisés dans les produits spécifiques pour des applications militaires.

Les Nitrophénols sont obtenus par nitration directe du phénol en présence d'acide nitrique dilué. Cependant la nitration conduit à un mélange du 2-Nitrophénol et du 4-Nitrophénol qui sont facilement séparés par entraînement à la vapeur[7].

I.2.3 Présence des Nitrophénols dans l'eau :

Les Nitrophénols sont introduits dans l'air, le sol et les eaux, soit directement à partir des effluents industriels notamment les industries pétrochimiques et pharmaceutiques, soit indirectement comme produits de dégradation.

A titre d'exemple, le 4-Nitrophénol provient essentiellement de la dégradation des crésols et des aminophénols,[8].

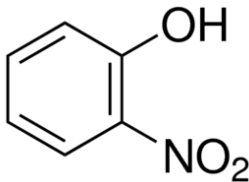
I.2.4 Toxicité des Nitrophénols :

Selon l'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement (US.EPA) et l'OMS, le 2-Nitrophénol est classé comme substance chimique extrêmement dangereuse, persistante, bioaccumulable et toxique. La toxicité des Nitrophénols dépend du degré de nitration ainsi que de la position du groupement Nitro-. Les Nitrophénols peuvent être absorbés par les poumons, l'appareil digestif et la peau, ils provoquent des irritations des yeux, de la peau et de l'appareil respiratoire. Pour des doses supérieures à la concentration maximale admissible (0.1 µg/L) les Nitrophénols provoquent, de la fièvre, des nausées et des difficultés respiratoires. L'inhalation aboutit à un effet narcotique sur le système nerveux central qui se traduit par des céphalées, des vertiges puis le coma. Après des administrations répétées de doses toxiques, les

organes internes sont atteints et en particulier le foie et les reins. Les effets constatés chez les ouvriers intoxiqués par le 2-Nitrophénol, ont montré qu'ils souffrent de mémoire altérée, manque de concentration, dépression graves, confusion, maux de tête, difficultés d'allocutions, cauchemars, somnolence et insomnie. La mort peut être provoquée par l'échec respiratoire ou un arrêt cardiaque. L'OMS a conclu en 1983, que les données disponibles ne fournissent pas à l'évidence que le 2-Nitrophénol soit cancérigène[7],[9].

Le tableau I.2 résume les principales propriétés physico-chimiques du O-Nitrophénol.

Tableau I.2 : Propriétés physicochimiques du Ortho-Nitrophénol[9]

Structure chimique	
Nom IUPAC	2-Nitrophénol
Apparence	poudre cristalline de couleur jaune
Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_6H_5NO_3$
Masse molaire	139.11 $g \cdot mol^{-1}$
pKa	7.21 – 7.23
Propriétés physiques	
Température de fusion	44-45 °C
Température d'ébullition	216 °C
Densité	1.495 à 14 °C
Seuil olfactif	0.0012 mg/m^3 dans l'air
solubilité	Eau distillée : 1400 mg/L à 25°C Eau de mer : 1160 mg/L à 20°C Soluble dans les solvants organiques : benzène, CS_2 , éthanol et acétone.
Température d'auto-inflammation	541 °C

I.3 Différentes techniques de traitement de l'eau :

I.3.1 Traitements physico-chimiques :

Les filières physico-chimiques utilisent des moyens physiques (décantation, flottation, filtres et membranes) et/ou des produits chimiques, notamment des coagulants (chlorure ferriques, sulfate d'aluminium...) et des flocculants. Dans l'état actuel des technologies, les membranes de microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration sont utilisées pour la potabilisation de l'eau. Nous citons également l'oxydation, le procédé d'oxydation avancée et l'adsorption[10].

I.3.2 Traitements thermiques :

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matières organiques. Par ailleurs, ils peuvent nécessiter la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises[8].

I.3.3 traitements biologiques :

Les procédés biologiques sont utilisés pour le traitement secondaire des eaux résiduaires urbaines et industrielles. Dans leur configuration de base, ils sont essentiellement employés pour l'élimination des composés carbonés présents sous forme soluble tels que les sucres, les graisses, protéines, etc, pour lesquelles les solutions par voie physico-chimiques sont souvent peu efficaces, coûteuses ou difficiles à mettre en œuvre. Ces composés organiques sont nocifs pour l'environnement puisque leur dégradation implique la consommation de l'oxygène dissous dans l'eau et nécessaire à la survie des animaux aquatiques. Le but des traitements biologiques est d'éliminer la pollution organique soluble au moyen de micro-organismes, principalement des bactéries[2].

I.4 L'adsorption :

I.4.1 Définition générale de l'adsorption :

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre

du soluté. La concentration du soluté adsorbé est donc liée à la concentration résiduelle du soluté[11].

I.4.2 Type d'adsorption :

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption. Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électro-statiques de polarisation, dipôle et quadripôles pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique[7],[12].

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide[11],[12].

Le tableau I.3 résume Les différences entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau I.3 :Les différences entre la physiosorption et la chimisorption [13]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Liaison	Physique de Van Der Waals	chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouches

I.4.3 Historique de l'adsorption :

Le terme « adsorption » a été proposé par du Bois-Reymond mais introduit dans La littérature par Kayser. Les termes « isotherme » et « la courbe d'isotherme » ont été employés pour décrire les résultats des mesures d'adsorption à température constante. Kayser a également développé quelques concepts théoriques de base pour la théorie monomoléculaire d'adsorption[14].

La science d'adsorption a été développée grâce à l'évolution aussi bien de la théorie que de l'expérience, les tableaux I.4 et I.5 récapitulent l'historique de l'adsorption du point de vue pratique et théorique respectivement.

Tableau I.4 : Historique de l'adsorption du point de vue pratique [14]

Date	Explorateur	Evènements
3750 AJC	Egyptiens et Sumériens	Utilisation du charbon dans la réduction du zinc et du Cuivre pour la fabrication du cuivre
1550 AJC	Egyptiens	Utilisation de charbon dans l'adsorption des mauvaises odeurs des blessures putréfactives et d'intestin.
460 AJC	Phéniciens	Première utilisation des filtres de charbon pour la purification de l'eau potable.
157 AJC	Claudius	Utilisation du charbon en poudre dans le traitement des plaies.
1814	De Saussure	-Etude systématique de l'adsorption de gaz par diverses substances poreuses. -Découverte du caractère exothermique de l'adsorption.
1881	Kayser	Introduction du terme « adsorption » et développement de quelques concepts théoriques de base pour la théorie monomoléculaire d'adsorption.
1879,1883	Chapuis	Première mesure calorimétrique de la chaleur d'adsorption du charbon.
1901	vonOstreyko	Développement industriel de la fabrication du charbon actif par les processus qui impliquent l'incorporation de chlorures métalliques avec les matériaux carbonés avant la carbonisation et l'oxydation avec du dioxyde de carbone ou vapeur aux températures élevées.
1903	Tswett	Découverte du phénomène d'adsorption sélective durant la séparation du chlorophyle et les autres pigments des plantes au moyen de matériau de silice
1915	Zelinsky	Professeur de l'université de Moscou était le premier à suggérer l'utilisation des charbons actifs dans les masques à gaz.
1956	Barrer et Breck	Synthèse de zéolite à l'échelle industrielle.

Tableau I.5 : Historique de l'adsorption du point de vue théorique[14]

Date	Nom	Evènements
1888	Bemmelen Boedocker Freundlich	L'équation empirique connue sous le nom de Freundlich, fût en premier lieu proposée par Von Bemmelen. Mais c'est Freundlich qui l'a popularisée.
1911	Zsigmondy	La découverte du phénomène de la condensation capillaire. Ce phénomène est décrit par l'équation de Kelvin pour les pores cylindrique de largeur entre 2 et 50 nm.
1914	Eucken- Polanyi 1.1.1	Le concept de base de cette théorie inclut le potentiel d'adsorption et les caractéristiques de la courbe d'adsorption qui sont indépendants de la température.
1918	Langmuir	Le premier à avoir introduit un concept clair de l'adsorption en monocouche. Ces travaux dans le domaine de la chimie des surfaces lui ont valu un prix Nobel en 1932.
1938	Brunauer, Emett, Teller (BET) 1.1.2	Etape importante vers le développement de la science d'adsorption était l'équation d'isotherme d'adsorption en multicouches proposée par Brunauer, Emmett, Teller en 1938.
1940	Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT)	Proposition d'une équation à quatre paramètres, où les forces de la condensation capillaire étaient prises en considération. Comme cette équation est complexe, était rarement utilisé en littérature.
1946	Dubinin- Radushkevich	Proposition de la théorie du remplissage des micropores (theory of volume filling of micropores TVFM). Cette approche est basée sur la théorie du potentiel d'adsorption introduite par Eucken et Polanyi.

I.4.4 Les adsorbants :

Théoriquement, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. Les adsorbants industriels les plus courants

sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolithes se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme [12].

a- La structure poreuse :

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- les *micropores* dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- les *mésopores* dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les *macropores* dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Le tableau I.6 résume la classification des pores proposée par Dubinin (1979) et la Figure I.5 représente la structure poreuse de l'adsorbant.

Tableau I.6 : la classification des pores proposée par Dubinin (1979)[11]

Désignation	Rayons moyens des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2-50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	>50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

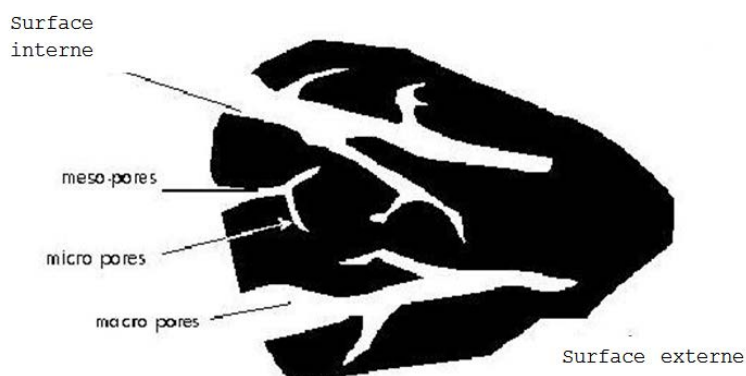


Figure I.5 : Représentation schématique de la structure poreuse d'un adsorbant

b- La surface spécifique des adsorbants :

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant[15].

c- Les différents processus de transport dans les adsorbants :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [11] (Figure I.6):

1. **Transfert de masse externe (diffusion externe)** 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 dans un lit d'adsorbant. Le coefficient de transfert correspondant peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires.

2. **Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)** a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion effectifs qui regroupent plusieurs phénomènes de migration :

- diffusion moléculaire ;
- diffusion de Knudsen (impliquée quand le libre parcours moyen de la molécule est plus grand que la taille des pores) ;
- écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges.

3. Diffusion de surface

Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Cette diffusion, appelée diffusion de surface, est aussi additive par rapport aux flux de matière globaux.

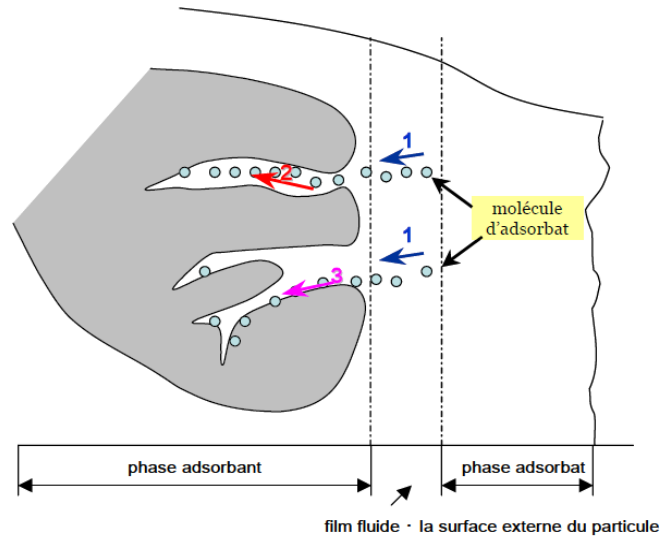


Figure I.6 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [8]
1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface

I.4.5 Charbon actif :

Le Charbon Actif peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage en carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets. Ces matières premières sont transformées en Charbon Actif au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation[10].

a- Procédés de fabrication du charbon actif :

- **Carbonisation :**

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée et qui

n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation[11].

- **Activation :**

L'activation chimique quant à elle consiste à mélanger les matières carbonées brutes avec des produits chimiques tels que la chaux, l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, le chlorure de magnésium, l'acide phosphorique, les sulfures et les thiosulfates. Après carbonisation, le charbon est séparé de la substance inorganique activante par dissolution de cette dernière par un lavage approprié[7].

b- Caractéristiques physicochimiques :

- **Structure :**

La structure du charbon actif ressemble à celle du graphite, elle est comme composée de couches de plans hexagonaux constitués de carbone. Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption[5].

- **les propriétés chimiques et physiques :**

La pureté du carbone composant le charbon actif est de 80 à 95%, le reste est constitué essentiellement par de l'oxygène et de l'hydrogène qui se retrouvent sous la forme de radicaux carboxyliques ou de radicaux hydroxyles, nommés « fonctions oxygénées de surface ». Aussi, des impuretés métalliques peuvent être rencontrées. La quantité et la forme chimique de ces hétéroatomes dépendent de l'origine du carbone ainsi que la technique d'activation employée [10],[11].

I.4.6 Les équilibres d'adsorption :

Il est important de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat - adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec un adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée.

Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse du charbon actif (q_e) en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre (C_e) [16]. Ainsi chaque point d'une isotherme est obtenu par le biais de l'équation ci-dessous :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (I.1)$$

Où :

- q_e est la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mol.g^{-1} ou g.g^{-1} ou mg.g^{-1} d'adsorbant) ;
- C_e est la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mol.L^{-1} ou mg.L^{-1}) ;
- C_0 est la concentration initiale de l'espèce (mol.L^{-1} ou g.L^{-1}) ;
- V est le volume de solution introduit au départ (L) ;
- M est la masse de l'adsorbant (g).

I.4.7 Les différents types d'isothermes :

Plusieurs auteurs ont proposé une classification des isothermes de sorption basées sur leur forme et sur leur pente initiale. La figure I.8 représente les quatre formes d'isothermes distinguées.

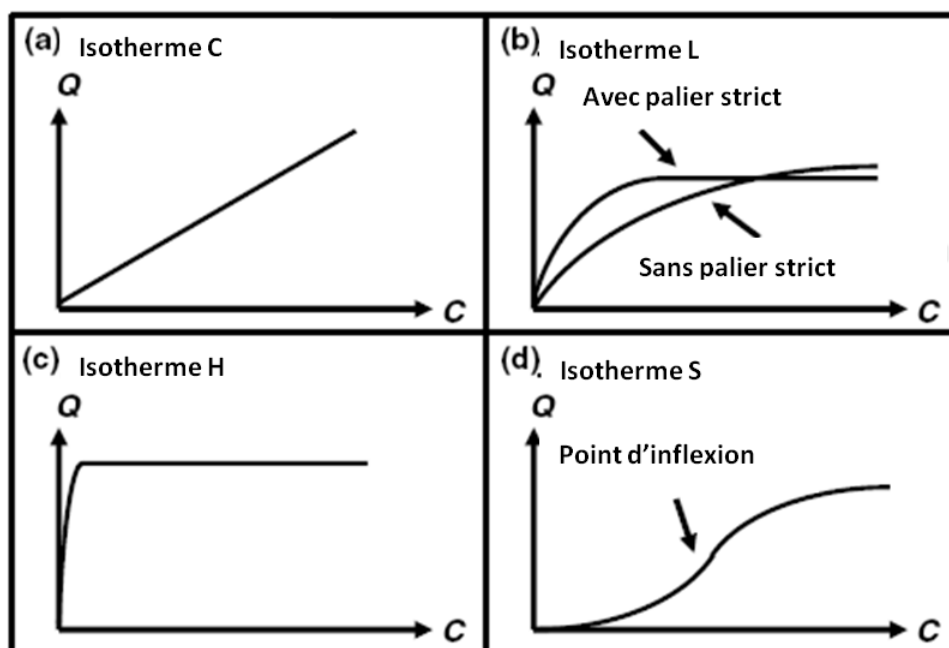


Figure I.7 : Les quatre types d'isothermes (d'après GILES et al., 1974, extrait de LIMOUSIN et al., 2007)

- ❖ La forme « L » : dite de « Langmuir », correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.
- ❖ La forme « H » : dite de « haute affinité », est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas où le soluté présente une forte affinité pour le solide.
- ❖ La forme « S » : dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.
- ❖ La forme « C » : dite de « partition constante », est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

I.4.8 Modélisation des isothermes d'adsorption :

a- Modèle de Langmuir :

Le modèle de langmuir reste, de nos jours, l'un des modèles formellement le plus simple pour décrire la physisorption et la chimisorption.

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes [17]:

- Chaque molécule adsorbée occupe un site d'adsorption bien localisé ;
- Un site ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbable formant ainsi une monocouche sur la surface ;
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents ;
- Il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins.

L'équation de Langmuir est donnée par :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_l \cdot C_e}{1 + K_l \cdot C_e} \quad (I.2)$$

Avec :

- q_e est la quantité adsorbée par masse d'adsorbant à l'équilibre en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ d'adsorbant) ;
- C_e est la concentration à l'équilibre dans la phase fluide en ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

- K_1 est une constante qui décrit l'énergie d'adsorption, c'est la constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$). Elle dépend de la température et donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée plus l'affinité est forte ;
- q_{max} est la quantité maximale pouvant être adsorbée sur une masse donnée de solide et signifie une occupation totale des sites d'adsorption ($mg \cdot g^{-1}$ d'adsorbant).

b- Modèle de Freundlich :

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique dans le cas où l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Cela en présence d'un adsorbant ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important et une surface hétérogène avec possibles interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation (I.3). Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré : il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples [5],[16].

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (I.3)$$

Où K_F et n sont des constantes à déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

La constante $1/n$ (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$) [16].

c- Modèle de Temkin :

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec l'augmentation de saturation de la surface de l'adsorbant [18],[19]

Le modèle de Temkin est exprimé par l'équation :

$$q_e = B_T \ln (K_T C_e) \quad (I.4)$$

$$\text{avec : } B_T = \frac{RT}{b}$$

- R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) ;
- T : température (K) ;
- K_T : constante de Temkin(L.mg⁻¹);
- b : l'énergie d'adsorption (en kJ.mol⁻¹)

I.5 Adsorption compétitive :

Dans les différentes applications du procédé d'adsorption, il est rare que l'effluent à traiter ne contienne qu'un seul composé à éliminer et le milieu dans lequel est ajouté l'adsorbant est souvent chargé de nombreuses molécules qui ont une influence sur les capacités globales d'adsorption. Cette compétition est attribuée soit à un encombrement stérique des grosses molécules qui empêchent les solutés de pénétrer dans la microporosité soit à une vraie compétition au niveau des sites d'adsorption [20].

L'adsorption des composés phénoliques a été l'objet de plusieurs travaux de recherche antérieurs. Beaucoup de modèles ont été publiés dans la littérature pour décrire les relations d'équilibre entre les solutés et le charbon actif dans les mono-systèmes (présence d'un seul soluté) et systèmes à plusieurs solutés. Pour les mono-systèmes, les isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été les plus communs ainsi que le modèle du BET de la multicouche[21].

• Modélisation des isothermes d'adsorption compétitive :

Dans le cas de notre étude, nous allons modéliser l'adsorption en système binaire des deux composés phénoliques en appliquant les modèles de Langmuir et Freundlich tels qu'ils sont présentés précédemment en introduisant le coefficient α et β respectivement. [22], [23], [24].

Le coefficient α est donné par l'équation :

$$\alpha = \frac{q_{max}b}{q_{max}} \quad (I.5)$$

le coefficient β est donné par l'équation :

$$\beta = \frac{K_F b}{K_F} \quad (I.6)$$

Avec :

- q_{max}^b est la quantité maximale du soluté adsorbée sur une masse donnée d'adsorbant en système binaire (mg.g^{-1} d'adsorbant)
- q_{max} est la quantité maximale du soluté adsorbée sur une masse donnée d'adsorbant en mono-système en (mg.g^{-1} d'adsorbant)
- K_{Fb} est la constante de Freundlich en système binaire
- K_F est la constante de Freundlich en mono-système.

Lorsque :

$\alpha, \beta > 1$: l'adsorption est favorisée en présence de l'autre soluté.

$\alpha, \beta < 1$: l'adsorption est défavorisée en présence de l'autre soluté.

$\alpha, \beta = 1$: il n'y a pas d'interaction entre les solutés.

I.6 L'alginat :

I.6.1 Historique :

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algue brune, ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du 19^{ème} siècle. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela «algine». Son brevet explique que l'alginat peut être obtenu en immergeant les algues dans de l'eau ou dans un acide dilué, puis extrait avec du carbonate de sodium et précipité à l'aide d'une solution acide. Plus tard, en 1886, il l'identifie comme acide et la rebaptisa acide alginique. Ce n'est qu'à partir des années 1930 que la première structure d'acide alginique fut proposée par Nelson. L'alginat est reconnu comme un des polymères les plus variés pour son exploitation industrielle. Ce polysaccharide est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique car il possède de nombreuses propriétés intéressantes : épaississant, stabilisant et gélifiant[25],[26].

I.6.2 Source de l'alginat :

L'alginat naturel est produit presque uniquement par les algues brunes des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonie*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria*. Celles-ci sont récoltées dans quelques-unes des eaux les plus froides et les plus claires du monde : les mers arctiques au large des côtes norvégiennes et canadiennes et dans l'atlantique nord principalement : aux U.S.A, en Grande Bretagne, France et en Norvège. Cependant, certaines bactéries telles que *Azotobacter*

vinelandii et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation[27].

I.6.3 Composition chimique :

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide β -D-mannuronique (Man A) et l'acide α -L-guluronique (Gul A). Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4), ils possèdent des propriétés très intéressantes qu'ils confèrent aux algues. L'acide D-mannuronique a la propriété d'être mou et souple contrairement à l'acide L-guluronique qui a un caractère ferme. La teneur en acide guluronique et en acide mannuronique est variable (le rapport acide mannuronique/acide guluronique varie de 0.5 à 2.5)[27], [26].

L'acide alginique comporte une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelée G et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (Figure I.9).

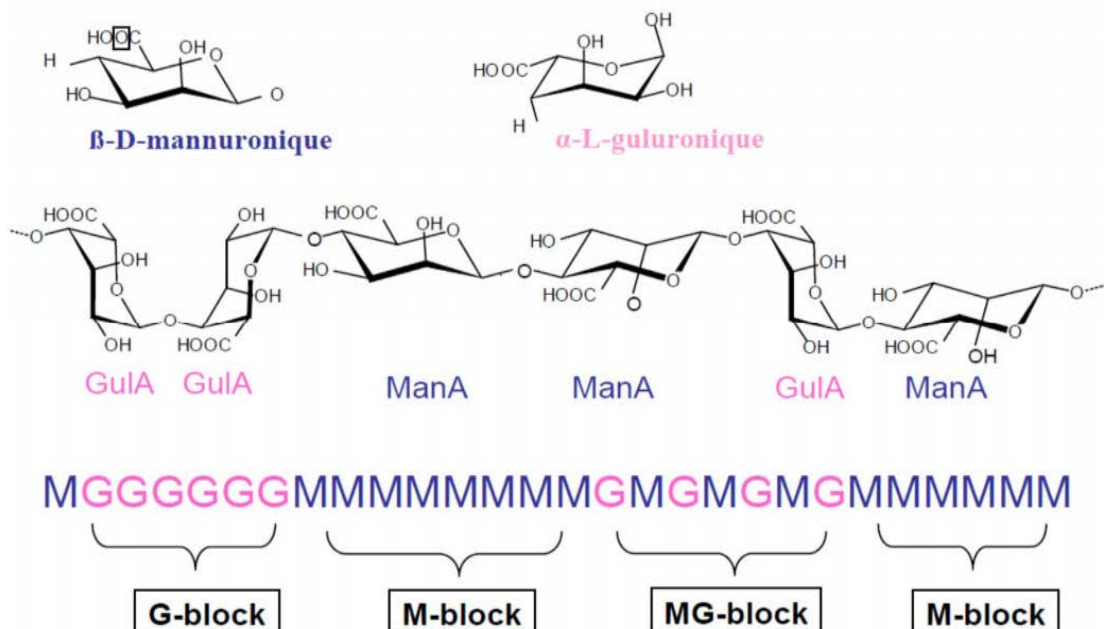


Figure I.8 : Présentation de la structure d'alginate

I.6.4 Propriétés :

1- Solubilité :

Les alginates sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. Grâce à sa solubilité dans l'eau, c'est l'alginate de Sodium qui est le plus utilisé bien qu'insoluble dans l'éthanol et les solvants organiques. L'alginate forme un gel lorsqu'il est mis en solution avec des cations di- et polychargés à l'exception de Mg^{2+} (figure I.10). De plus, les cations monovalents n'induisent pas de gélification.

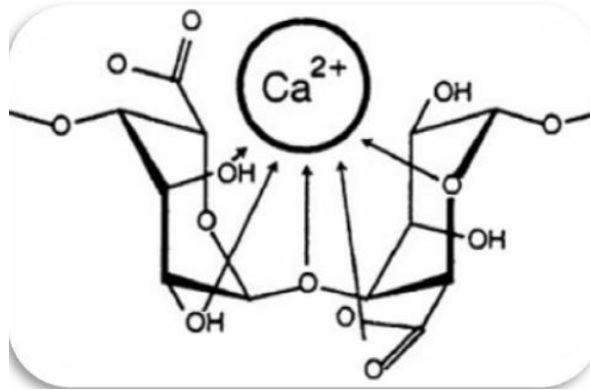


Figure I.9 : Coordination d'un cation de Ca^{2+} avec deux unités d'acide gulonique

2- Viscosité :

La viscosité d'une solution d'alginate dépend essentiellement du volume hydrodynamique des chaînes polymères. Ainsi, elle varie fortement en fonction de la longueur moyenne des chaînes (masse molaire) et des conditions opératoires (solvant, température, force ionique) qui ont une influence à la fois sur la conformation et la flexibilité des chaînes. Une augmentation de la masse molaire d'un alginate implique naturellement une augmentation de la viscosité de la solution d'alginate, ce qui peut être bénéfique pour plusieurs applications dans l'industrie alimentaire ou les impressions textiles[25].

3- Formation des hydrogels d'alginate de calcium (gélification) :

Les propriétés physiques de l'alginate ont été principalement découvertes dans les années 1960 et 1970. A la différence des autres polysaccharides gélifiants. La principale caractéristique de l'alginate est sa gélification avec des cations bivalents. De plus, sa transition sol-gel n'est pas influencée par un changement de température.

L'hydrogel d'alginate de calcium est un gel physique formé par les interactions électrostatiques entre les ions bivalents Ca^{2+} et les groupes carboxylates COO^- présents dans

le polysaccharide. Lorsqu'une solution d'alginate entre en contact avec des ions Ca^{2+} , une précipitation très rapide s'opère et donne lieu à la formation d'un gel. On peut donc parler de transition sol-gel d'alginate de calcium qui s'effectue en trois étapes consécutives (Figure I.11)[26].

La 1^{ère} étape est l'interaction des ions Ca^{2+} avec une simple chaîne guluronate pour former un monocomplexe. Deux blocs G de deux chaînes de polymères adjacentes peuvent être réticulés par un cation bivalent Ca^{2+} , par une interaction électrostatique entre les deux groupes carboxyliques COO^- du polysaccharide. Cette complexation non covalente donne lieu à la formation d'un réseau à trois dimensions.

La 2^{ème} étape consiste en la propagation et la formation de dimère de type « boîte à œufs » via l'association de ces monocomplexes. En effet, lorsque deux brins de polymère sont face à face, la conformation des blocs G forment des cavités dans lesquelles viennent se loger les ions Ca^{2+} . Cette dimérisation des blocs G est communément appelée structure type « boîte d'œufs ».

La 3^{ème} et la dernière étape est l'association latérale des dimères « boîte d'œufs », qui forment ainsi des multimères.

Un schéma représentatif de la gélification des chaînes d'alginate est représenté dans la figure(I.11).

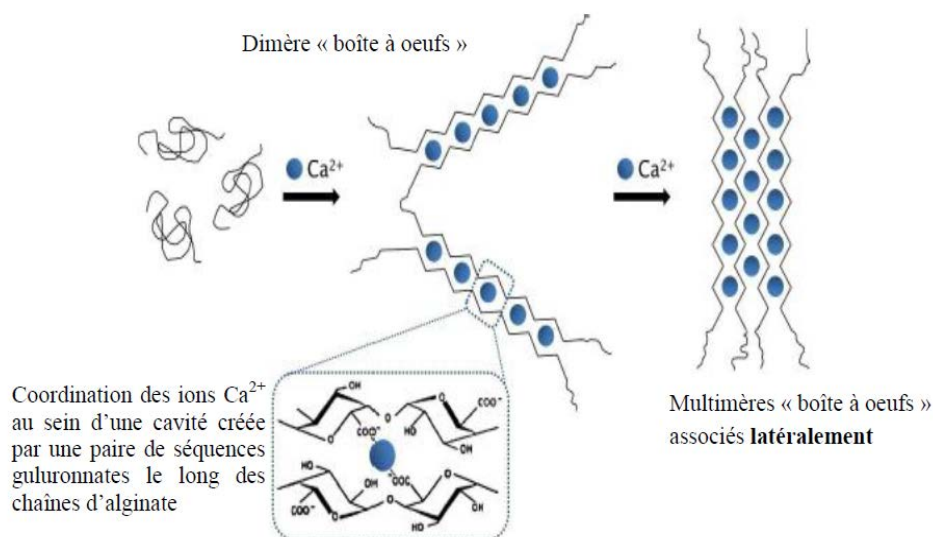


Figure I.10 : Etapes de formation du gel Ca-alginate[25]

4- Propriétés mécaniques des gels d'alginate :

Le type de cation utilisé a aussi une influence notable sur les propriétés mécaniques des hydrogels d'alginate. Stokke et al. (1991) a montré que la longueur nécessaire d'unité G pour former une jonction inter-chaînes diminue lorsque l'affinité du cation envers les alginate augmente. Les cations ayant une affinité plus forte forment un plus grand nombre de jonctions et donc un plus grand nombre de chaînes élastiques actives par unité de volume. La rigidité des gels d'alginate diminue dans l'ordre :

Pb>Cu,Ba>Sr>Cd>Ca>Ni>Zn>Co>Mn

La composition de la chaîne d'alginate a de ce fait une influence sur les propriétés mécaniques de l'hydrogel[26].

I.6.5 Préparation des billes d'alginate :

Différentes méthodes de préparation de billes d'alginate ont été décrites dans la littérature, les trois les plus couramment utilisées sont[28]:

- **La synthèse par extrusion** : une solution de sel d'alginate est introduite goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation.
- **La gélification d'un aérosol** : cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray ; les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille.
- **La synthèse en microémulsion** : cette méthode conduit à la synthèse de billes de taille micrométrique. Elle repose sur la dispersion d'une solution aqueuse d'alginate au sein d'une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. La formation de billes est obtenue en rajoutant un réticulant à la phase hydrophobe : la gélification des gouttes de solution d'alginate est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles.

CHAPITRE II :

MATERIELS ET METHODES

II. MATERIELS ET METHODES :

II.1 Matériels et appareils utilisés:

- Etuve de marque MEMMERT
- Spectrophotomètre UV/visible de marque SHIMADZU
- pH-mètre de marque HANNA
- Plaque chauffante munie d'un agitateur de marque STUART
- Balance de précision de marque KERN
- Erlenmeyers de 1L et de 250 mL
- Verrerie courante de laboratoire

II.2 Charbon actif :

Le charbon actif utilisé dans cette étude est un charbon actif en poudre (CAP) commercial dont les caractéristiques sont présentées en Annexe 1.

Pour bien comprendre le phénomène d'adsorption, un examen des fonctions de surface du CAP est obtenu à partir de l'analyse par infrarouge (figure II.1). Il est utilisé pour identifier les groupements fonctionnels présents dans les matériaux.

Cette analyse consiste à enregistrer les vibrations de ces groupements entre 200 et 4000 cm^{-1} , et les représenter sur un spectre.

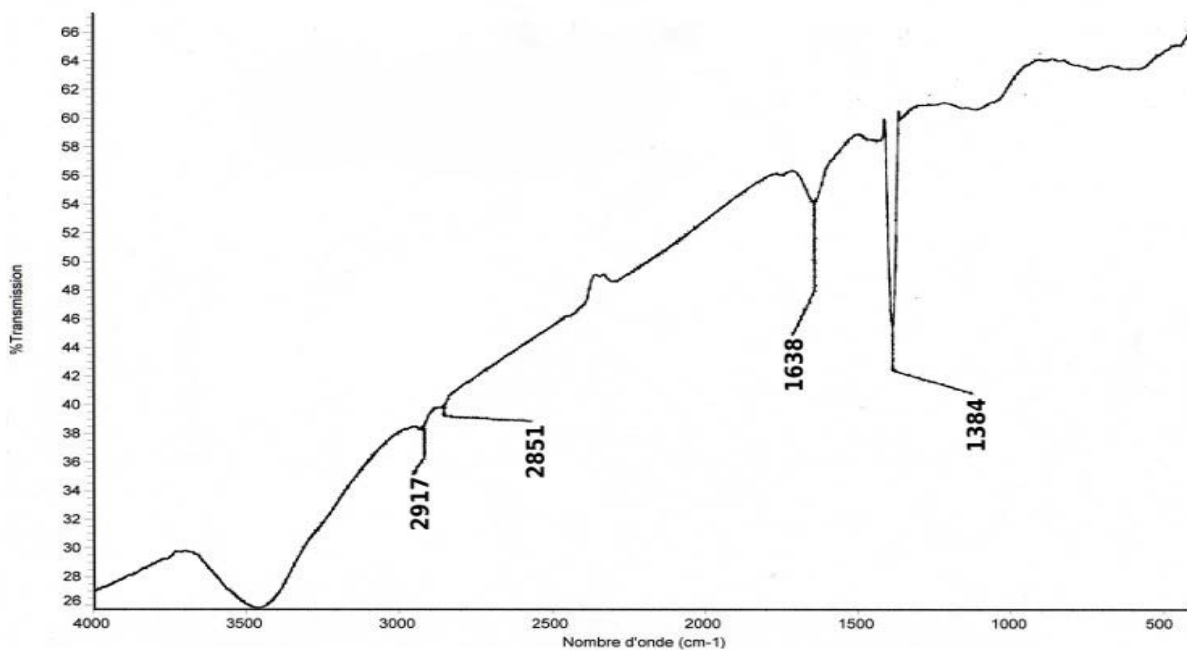


Figure II.1 : spectre infrarouge du CAP

La figure II.1 présente le spectre Infrarouge du CAP, on remarque une bande d'absorption située à 1384 cm^{-1} qui caractérise les vibrations de déformation des molécules H_2O [29]. Les bandes $2917, 2851\text{ cm}^{-1}$, sont attribuées aux vibrations C-H. la bande située à 1638 cm^{-1} caractérise les modes de vibration d'élongation des liaisons C-O du groupement ionique de l'acide carboxylique (COO^-) [30] cette bande d'absorption est révélatrice de la présence de la matière organique.

II.3 Polluants :

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés de manière particulière à un dérivé du phénol. Nous avons choisi pour nos essais le 2-Nitrophénol et le phénol. Le choix de ces molécules organiques a été motivé par leur toxicité et leur résistance à la biodégradation.

Pour chaque molécule, une solution mère a été préparée avec de l'eau distillée à une concentration inférieure à sa solubilité. Elle est stockée dans des flacons teintés afin d'éviter toute dégradation.

II.4 Dispositif expérimental :

Notre travail consiste à réaliser une étude d'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol sur les billes d'alginate/ charbon actif en batch.

Les essais ont été réalisés suivant un même protocole expérimental. Une quantité définie de billes est mise en contact avec 500 mL d'une solution aqueuse de polluant de concentration donnée pendant un intervalle de temps fixé pour construire des cinétiques d'adsorption et un volume de 125 mL pour construire les isothermes d'adsorption.

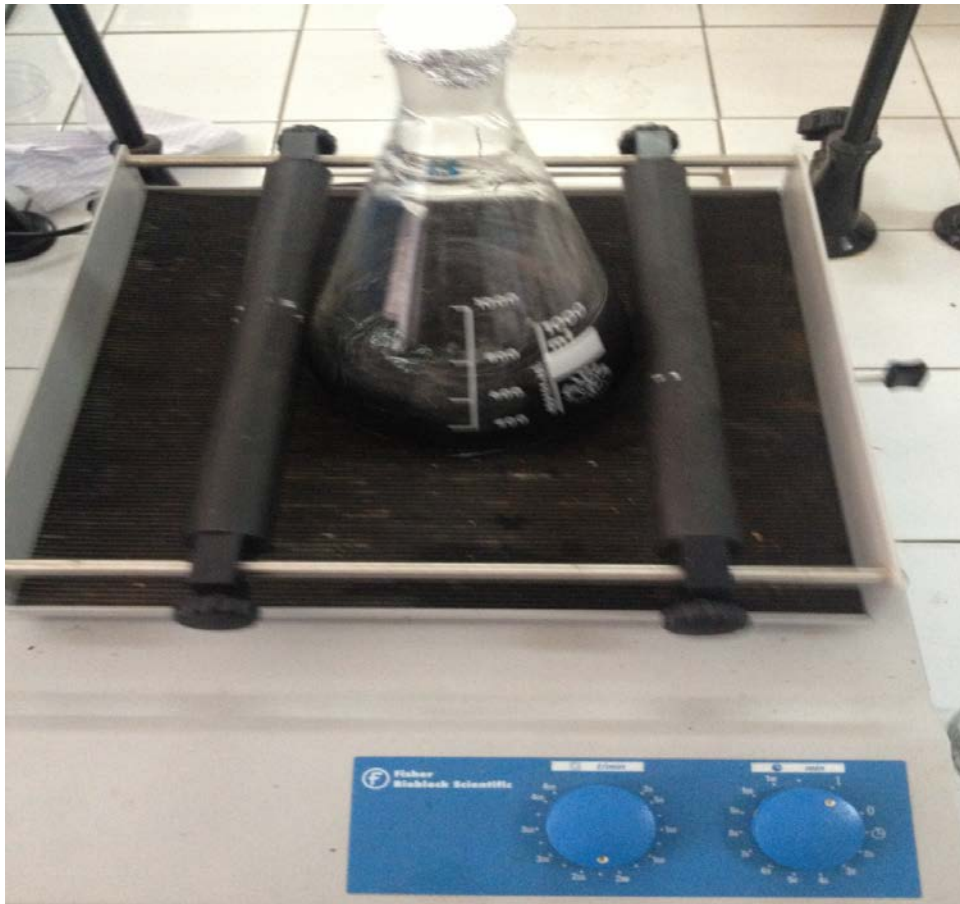


Figure II.2 : Dispositif expérimental

II.5 Protocole expérimental de synthèse des billes par extrusion :

II.5.1 Préparation de la solution d'alginate :

La poudre d'alginate de sodium est dissoute dans l'eau distillée chauffée sous agitation par petites quantités sans cesser l'agitation pour éviter toute formation de grumeaux jusqu'à dissolution totale de la poudre et homogénéisation de la solution.

II.5.2 Préparation de la solution de chlorure de calcium :

Le chlorure de calcium CaCl_2 est dissout dans l'eau distillée à 3%. La solution est conservée au réfrigérateur à 4°C jusqu'à utilisation.

II.5.3 Préparation des billes :

La solution de sel d'alginate est introduite goutte à goutte à l'aide d'une burette dans une solution contenant le réticulant (CaCl_2). La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Les billes d'alginate de Calcium et charbon actif sont préparées de la même manière : Le charbon actif est incorporé par petites quantités à la solution d'alginate sous agitation aussi et jusqu'à

homogénéisation de la solution. Le diamètre des billes préparées pour toute l'étude était de 5mm.

Le schéma synoptique de la figure II.3 résume les étapes de réalisation de l'immobilisation du charbon actif en poudre par extrusion.

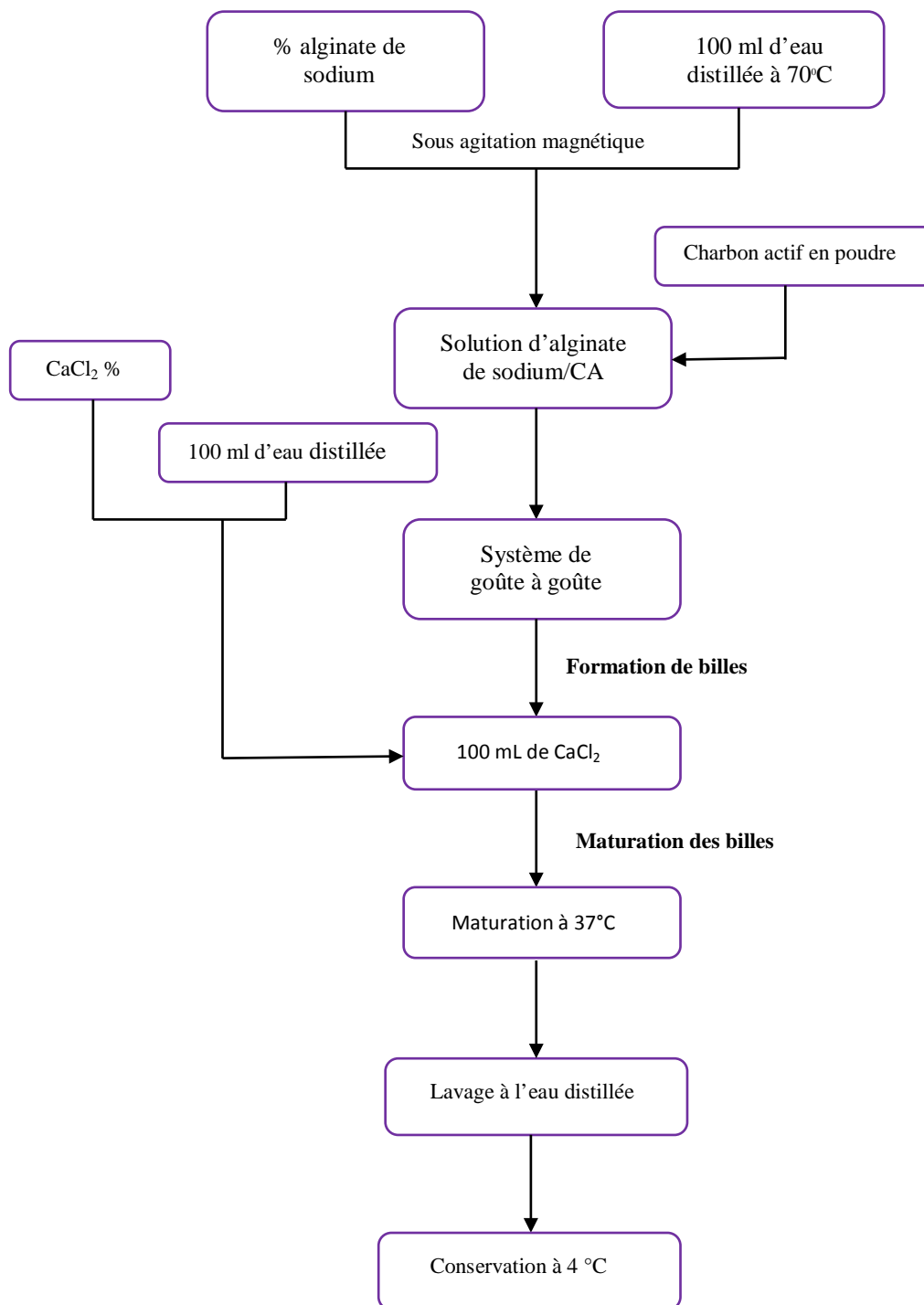


Figure II.3 : Schéma synoptique descriptif de la méthode d'immobilisation du charbon actif par extrusion



Figure II.4 : les billes d'alginate contenant du Charbon Actif

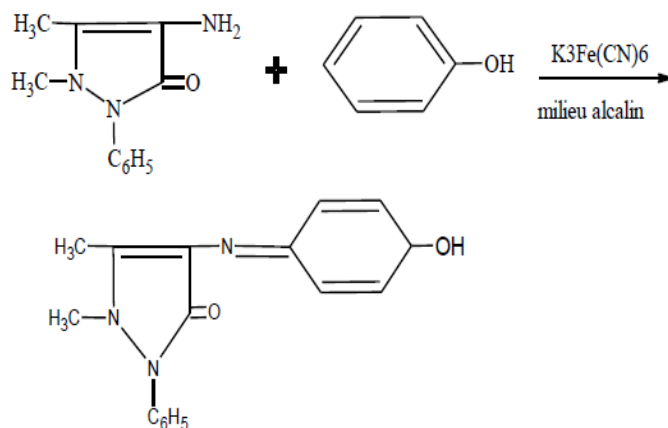
II.6 Méthodes d'analyses :

II.6.1 Dosage du phénol :

En mono-système, la concentration résiduelle en phénol a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV à 270 nm puis déduite moyennant la courbe d'étalonnage présentée en Annexe 2.

En système binaire, la concentration résiduelle en phénol a été déterminée par méthode colorimétrique basée sur la condensation de 4-amino-antipyrine avec le phénol en présence d'un agent oxydant ferricyanure de potassium dans un milieu alcalin pour donner un complexe de couleur rouge, l'intensité de cette dernière dépend de la concentration du phénol. L'absorbance est déterminée par un spectrophotomètre UV à une longueur d'onde de 510 nm et la concentration en phénol est déduite par le biais de la courbe d'étalonnage présentée en Annexe 3.

La réaction de condensation de 4-amino-antipyrine avec le phénol est présentée ci-dessous :



Les réactifs utilisés pour le dosage du phénol sont cités dans l'Annexe 4.

II.6.2 Dosage du 2-Nitrophénol :

Les prélèvements ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV à 350 nm et la concentration est déduite moyennant la courbe d'étalonnage présentée en Annexe 5.

CHAPITRE III :

RESULTATS ET DISCUSSION

III. RESULTATS ET DISCUSSION :

Dans le présent travail, nous avons estimé qu'il était judicieux d'étudier d'abord l'adsorption en mono-système du phénol et du 2-Nitrophénol par les billes d'Alginate de Calcium contenant le Charbon Actif (ACCA) en étudiant l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption tels que la concentration initiale en polluant, la concentration en charbon actif, le pH et la température, et ceci par la méthode intuitive puis l'adsorption compétitive en système binaire de ces deux polluants.

III.1 Estimation du temps d'équilibre du phénol et 2-Nitrophénol:

Avant l'établissement des isothermes d'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol par les billes ACCA, et dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, des cinétiques ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$
- La concentration en Charbon Actif = 3 g.L^{-1} ;
- Le volume de la solution $V = 500 \text{ mL}$;
- La vitesse d'agitation = 225 tr.min^{-1}

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.1

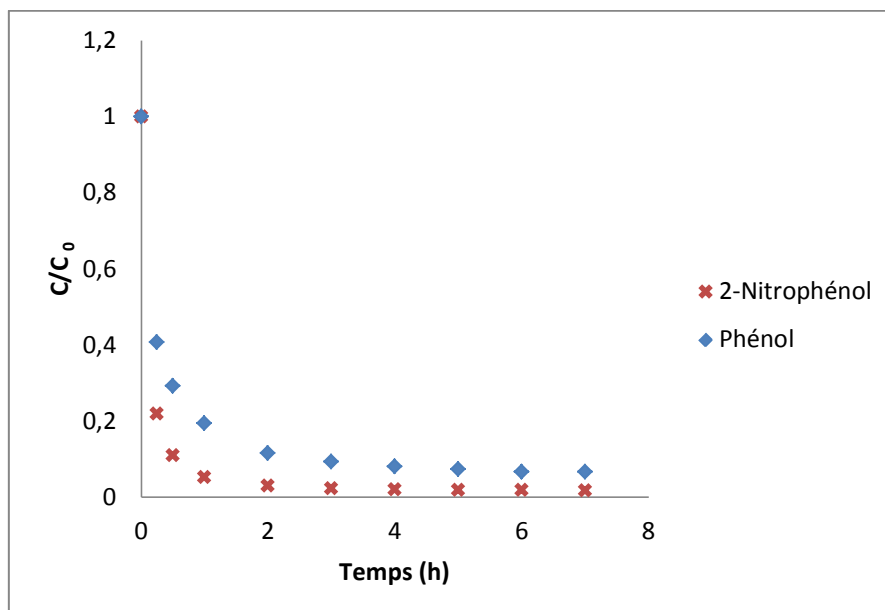


Figure III.1 : Cinétique d'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système

La figure III.1 montre que le rapport C/C_0 décroît d'une manière exponentielle au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante (0,06) pour le phénol et (0,01) pour le 2-Nitrophénol : c'est l'état d'équilibre entre l'adsorbant et le polluant présent dans la solution. Le temps d'équilibre du phénol est de 5 heures et celui du 2-Nitrophénol est de 3 heures.

III.2 Etude de l'isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire :

L'isotherme exprime la quantité de phénol adsorbée par unité de masse du charbon actif (q_e) en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre (C_e). Elle est obtenue en réalisant plusieurs équilibres d'adsorption, ceci en mettant en contact prolongé (le temps d'atteindre l'équilibre), une quantité fixe bien déterminée d'adsorbant ACCA avec une solution de phénol dont la concentration varie à chaque essai. Une fois l'équilibre atteint, le phénol non adsorbé en solution (C_e) est analysé. Ainsi chaque point de l'isotherme est obtenu par l'équation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{III.1})$$

Les essais de l'isotherme du phénol seul ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- La concentration en charbon actif = 3g.L^{-1} ;
- Le volume de la solution $V=125\text{ mL}$;
- La concentration initiale en phénol varie entre 20 et 500 mg.L^{-1} ;
- Le volume de la solution $V= 125\text{ mL}$, avec un rapport volumique billes ACCA/Solution égal à 2/10 ;
- La température = $27\text{ }^\circ\text{C}$.
- La vitesse d'agitation = 225 tr.min^{-1}

Les essais de l'isotherme du phénol en système binaire ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment avec une concentration en 2-Nitrophénol égale à 50 mg.L^{-1} . Les isothermes obtenues sont représentées sur la figure III.2

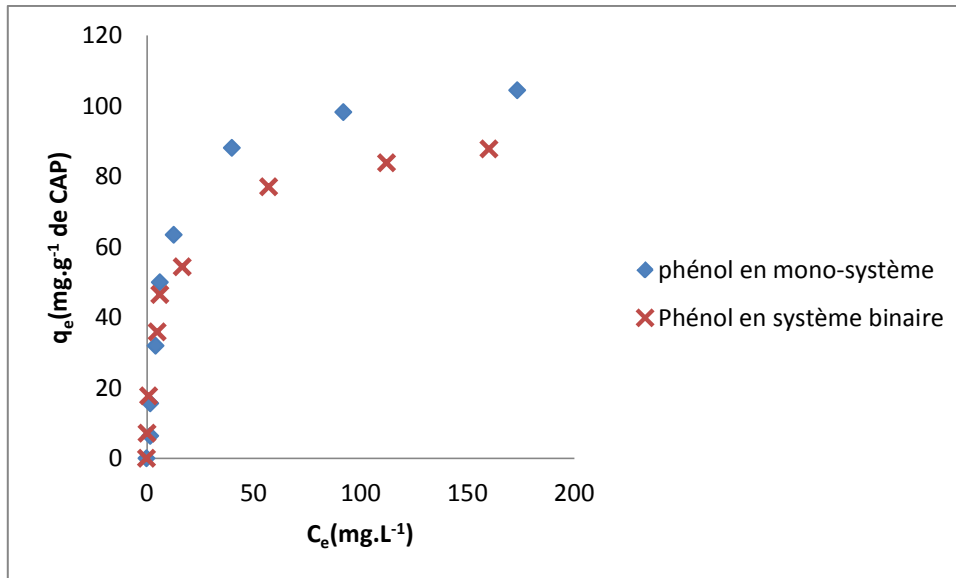


Figure III.2 : Isothermes d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire

La figure III.2 montre que la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre augmente en fonction de la concentration en phénol à l'équilibre dans les deux systèmes. La pente des deux courbes est importante pour les faibles valeurs de C_e , puis elle commence à s'aplatir en formant ainsi le palier : une région où la quantité adsorbée ne dépend plus de la concentration initiale en phénol. Il s'agit d'une isotherme de type L pour les deux systèmes.

Pour les faibles valeurs de C_e entre 0 et 10 mg.L^{-1} , les courbes du mono-système et du système binaire sont confondues, par contre on remarque une différence entre les quantités adsorbées à l'équilibre des deux systèmes : en mono-système q_e est de 104,44 mg.g^{-1} de CAP, en système binaire q_e est de 87,72 mg.g^{-1} de CAP à partir des concentrations en phénol à l'équilibre supérieures à 50 mg.L^{-1} .

III.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol :

a- Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_1 \cdot C_e}{1 + K_1 \cdot C_e} \quad (\text{III.2})$$

La forme linéaire de l'équation de Langmuir s'écrit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_1} \quad (\text{III.3})$$

En traçant $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e (figure III.3), on détermine les paramètres K_1 et q_{\max} .

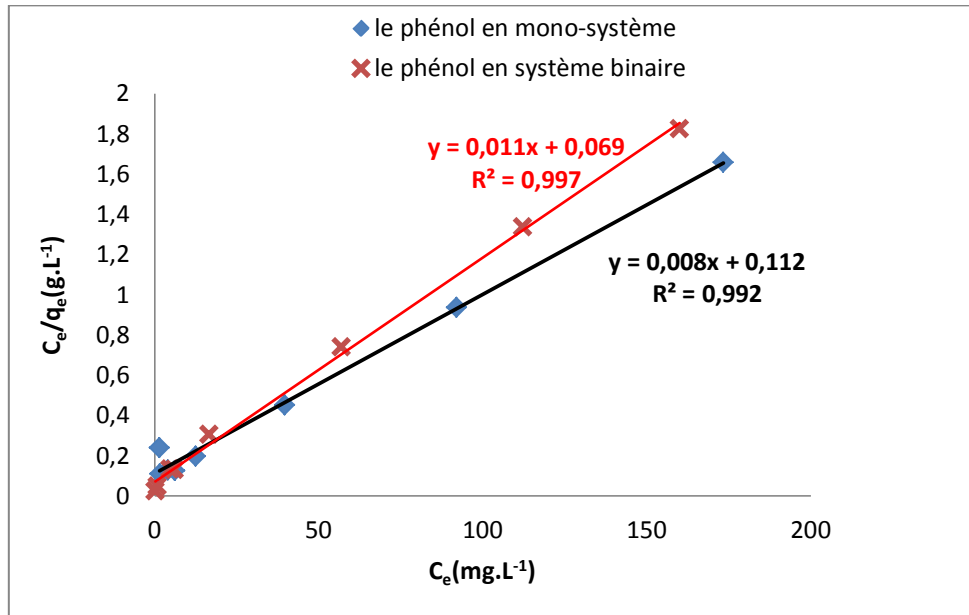


Figure III.3: Forme linéaire du modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire

b- Modèle de Freundlich :

La relation qui définit le modèle de Freundlich est la suivante :

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

Les paramètres K_F et n sont aussi déterminés à partir de la forme linéaire de l'équation de Freundlich en traçant $\text{Log } q_e$ en fonction de $\text{Log } C_e$ (figure III.4)

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne la formule suivante :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C_e \quad (\text{III.5})$$

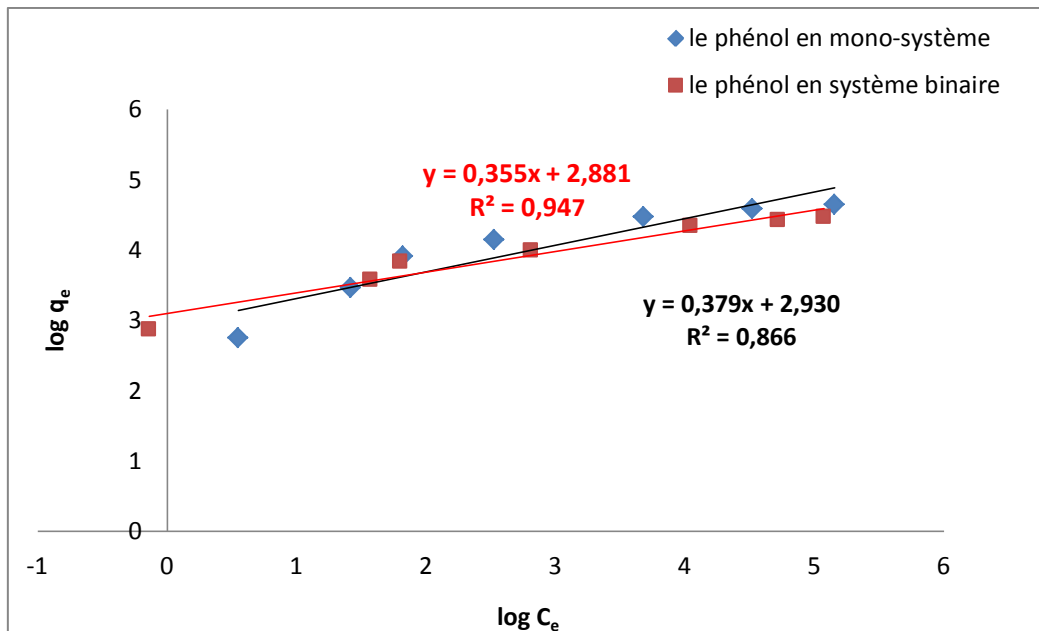


Figure III.4: Forme linéaire du modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire

c- Modèle de Temkin :

L'équation de Temkin est donnée par :

$$q_e = B_T \ln(K_T C_e) \quad (\text{III.6})$$

avec : $B_T = \frac{RT}{b}$

L'expression linéaire de l'équation de Temkin est la suivante :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{III.7})$$

Les paramètres de ce modèle sont déterminés en traçant q_e en fonction de $\ln C_e$ (figure III.5).

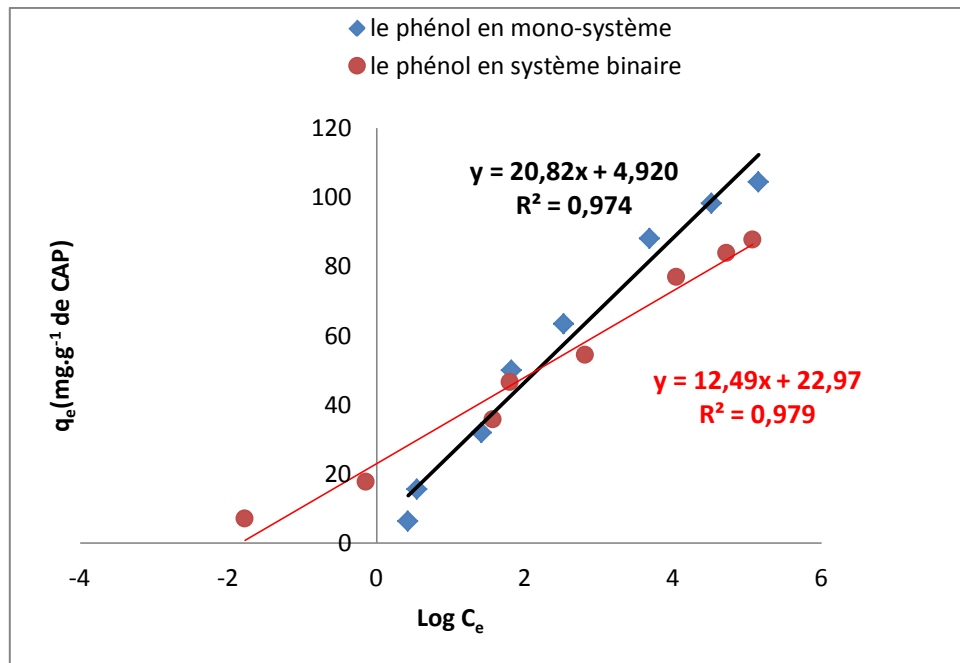


Figure III.5 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire

Le tableau III.1 regroupe les paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire.

Tableau III.1 : les paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire.

	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin		
	q_{\max}	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2	B_T	K_T	R^2
Le phénol en mono-système	125	0,071	0,992	18,727	0,379	0,866	20,82	1,266	0,974
Le phénol en système binaire	90,909	0,169	0,997	17,832	0,355	0,947	12,49	6,290	0,979

$[q_{\max}] = (\text{mg.g}^{-1})$;

$[K_L] = (\text{L.mg}^{-1})$;

$$[K_F] = (\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}).$$

Les coefficients α et β du phénol des deux modèles (Langmuir et Freundlich) qui renseignent sur l'intensité de la compétitivité entre le phénol et le 2-Nitrophénol ont été calculés et regroupés dans le tableau III.2

$$\alpha = \frac{q_{max}^b}{q_{max}} \quad (\text{III.8})$$

$$\beta = \frac{K_{Fb}}{K_F} \quad (\text{III.9})$$

Lorsque :

$\alpha, \beta > 1$: l'adsorption est favorisée en présence de l'autre soluté.

$\alpha, \beta < 1$: l'adsorption est défavorisée en présence de l'autre soluté.

$\alpha, \beta = 1$: il n'y a pas d'interaction entre les solutés.

Tableau III.2 : les valeurs des coefficients α et β du phénol des deux modèles (Langmuir et Freundlich) dans le cas de l'adsorption compétitive

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
q_{max}^b	q_{max}	α	K_{Fb}	K_F	β
90.909	125	0.72	17.832	18.727	0.95

$$[q_{max}, q_{max}^b] = (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1});$$

$$[K_F, K_{Fb}] = (\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}).$$

Les figures III.6, III.7 et III.8 représentent q_e du phénol calculée par les équations de Langmuir, Freundlich et Temkin en fonction de C_e en mono-système et en binaire.

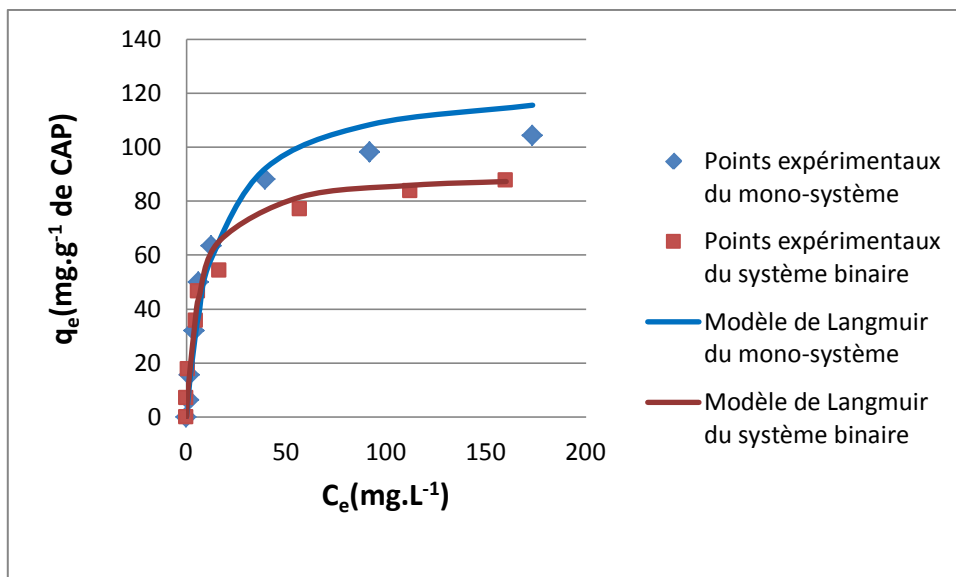


Figure III.6: Isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire (modèle de Langmuir)

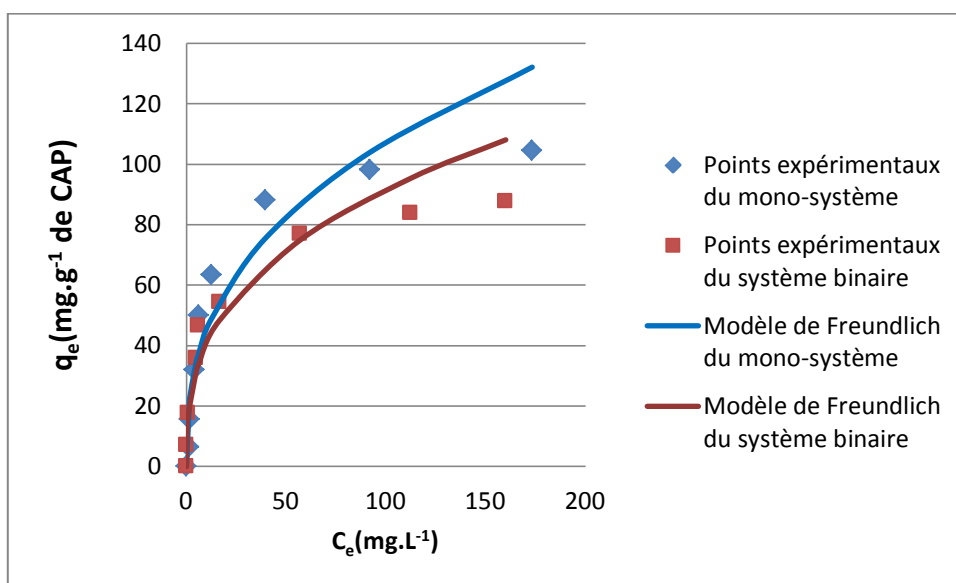


Figure III.7: Isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire (modèle de Freundlich)

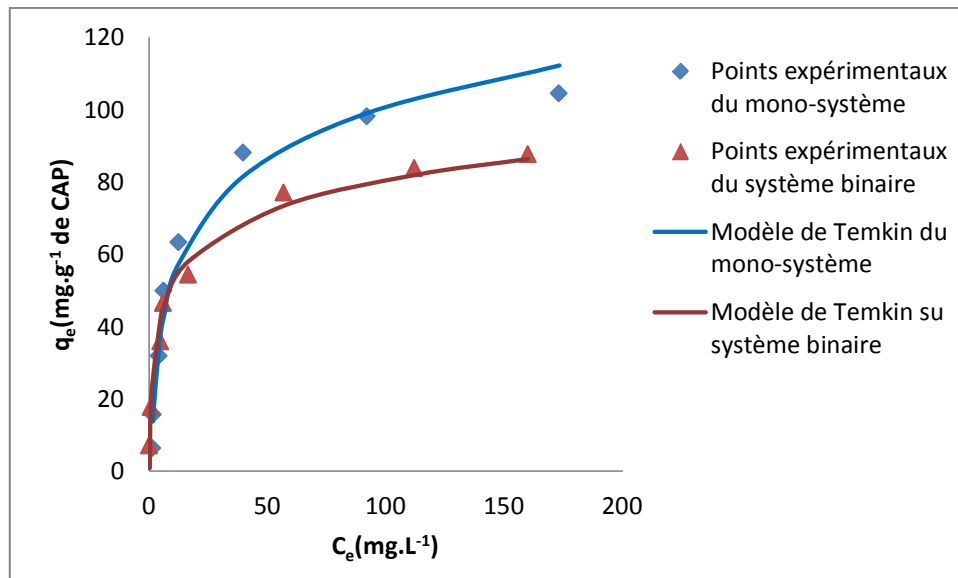


Figure III.8: Isotherme d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire (modèle de Temkin)

Les figures III.6 et III.8 montrent que les courbes des modèles de Langmuir et Temkin sont très proches de la courbe expérimentale, ce qui implique que ces deux modèles décrivent bien le phénomène d'adsorption du phénol par les billes ACCA en absence et en présence du 2-Nitrophénol. Ceci est confirmé par les valeurs calculées des paramètres des modèles regroupées dans le tableau III.1 que sont :

- Le facteur de corrélation des modèles de Langmuir et de Temkin est $R^2 > 0.95$ aussi bien en mono-système qu'en binaire indique que le phénomène d'adsorption du phénol est parfaitement représenté par ces deux modèles.
- l'énergie d'adsorption déterminée à partir de la relation suivante $B_T = \frac{RT}{b}$ du modèle de Temkin donne la valeur 0.119 kJ/mol pour le mono-système et la valeur 0.199 kJ/mol pour le système binaire. Ces dernières sont inférieures à 10 kJ/mol ce qui indique que l'adsorption physique est le mécanisme prédominant pour les deux systèmes.
- Le coefficient α du modèle de Langmuir calculé dans le tableau III.2 renseigne sur l'intensité de la compétitivité entre le phénol et le 2-Nitrophénol, α étant égal à 0.72 < 1 indique que l'adsorption du phénol est défavorisée en présence du 2-Nitrophénol.

La figure III.7 montre que la courbe du modèle de Freundlich est proche de la courbe expérimentale en système binaire, ce qui implique que ce modèle décrit bien le phénomène d'adsorption du phénol, par contre qu'en mono-système, elle ne représente plus le phénomène

d'adsorption pour des valeurs de C_e très élevées. Ceci est confirmé par les valeurs calculées des paramètres des modèles regroupées dans le tableau III.1 que sont :

- Le facteur de corrélation $R^2 = 0.947$ en système binaire, $R^2 = 0.866$ en mono-système.
- La valeur $1/n$ calculée pour le système binaire est ($1/n = 0.355 < 0.5$) indique qu'il s'agit d'une bonne adsorption.
- Le coefficient $\beta = 0.95$ calculé dans le tableau III.2 et la valeur ($1/n$) n'ont pas de signification puisque le modèle de Freundlich ne représente plus le phénomène d'adsorption en mono-système.

III.4 Etudes de l'isothermes d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire :

Les essais des isothermes du 2-Nitrophénol en mono-système et en binaire ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires que celles des isothermes du phénol avec une concentration initiale en phénol égale à 50 mg.L^{-1} en binaire.

Les isothermes obtenues sont représentées sur la figure III.9.

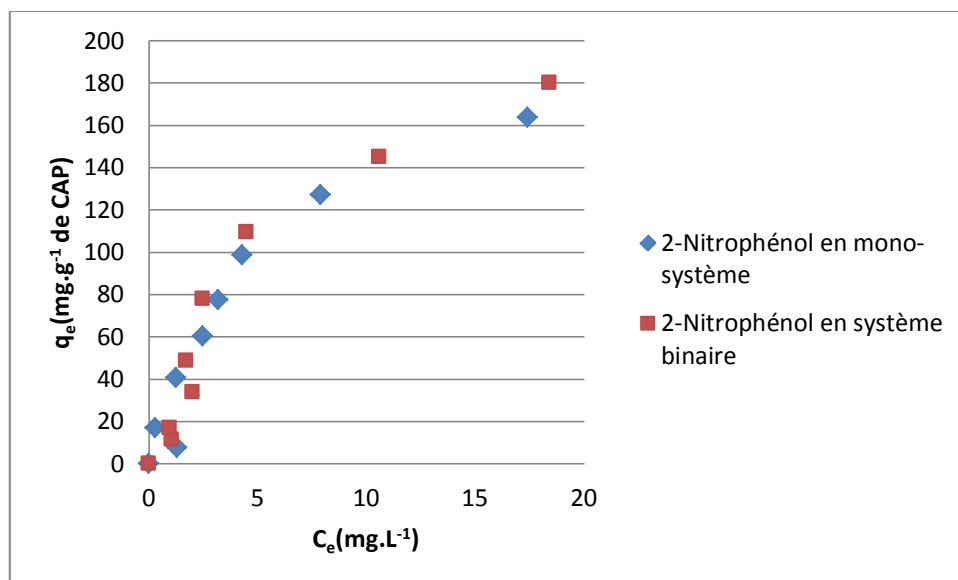


Figure III.9: Isothermes d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire

La figure III.9 montre que la quantité du 2-Nitrophénol adsorbée à l'équilibre augmente en fonction de la concentration à l'équilibre en 2-Nitrophénol dans les deux systèmes. Les deux

courbes sont confondues pour les valeurs de C_e inférieures à 5 mg.L^{-1} par contre une différence entre les quantités adsorbées commence à apparaître progressivement dans les deux systèmes jusqu'à atteindre 180 mg.L^{-1} en système binaire et 163 mg.L^{-1} en mono-système en formant ainsi une isotherme de type L sans palier strict.

III.5 Modélisation de l'isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol:

a- Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_l \cdot C_e}{1 + K_l \cdot C_e} \quad (\text{III.10})$$

La forme linéaire de l'équation de Langmuir s'écrit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_l} \quad (\text{III.11})$$

En traçant $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e (Figure III.10), on détermine les paramètres K_l et q_{\max} .

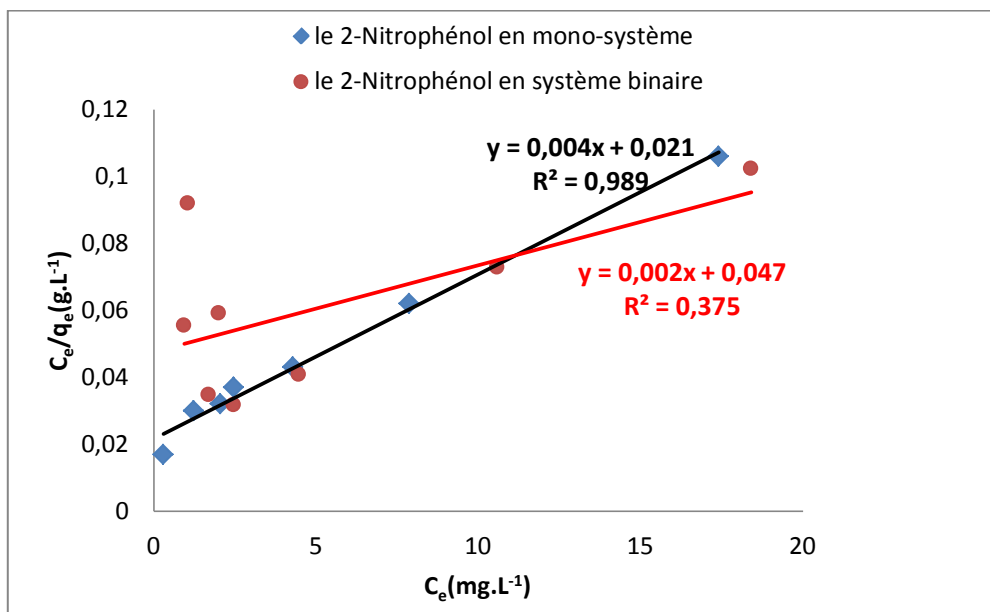


Figure III.10 : Forme linéaire du modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire

b- Modèle de Freundlich :

La relation qui définit le modèle de Freundlich est la suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{III.12})$$

Les paramètres K_F et n sont aussi déterminés à partir de la forme linéaire de l'équation de Freundlich en traçant $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ (figure III.11)

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne la formule suivante :

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (\text{III.13})$$

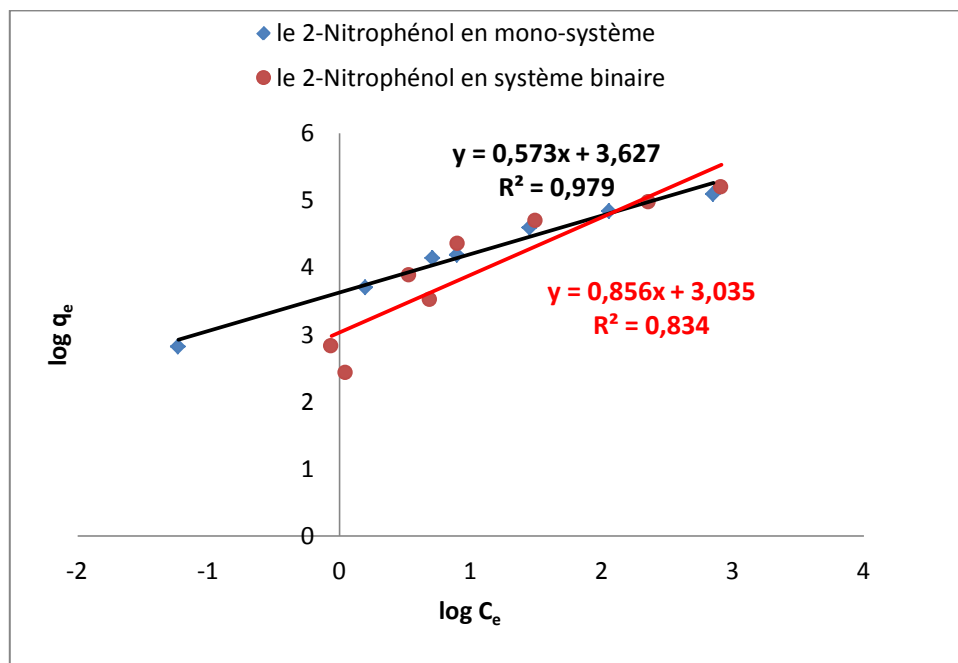


Figure III.11: Forme linéaire du modèle de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire

c- Modèle de Temkin :

L'équation de Temkin est donnée par :

$$q_e = B_T \ln (K_T C_e) \quad (\text{III.14})$$

avec : $B_T = \frac{RT}{b}$

L'expression linéaire de l'équation de Temkin est la suivante :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \tag{III.15}$$

Les paramètres de ce modèle sont déterminés en traçant q_e en fonction de $\ln C_e$ (Figure III.12).

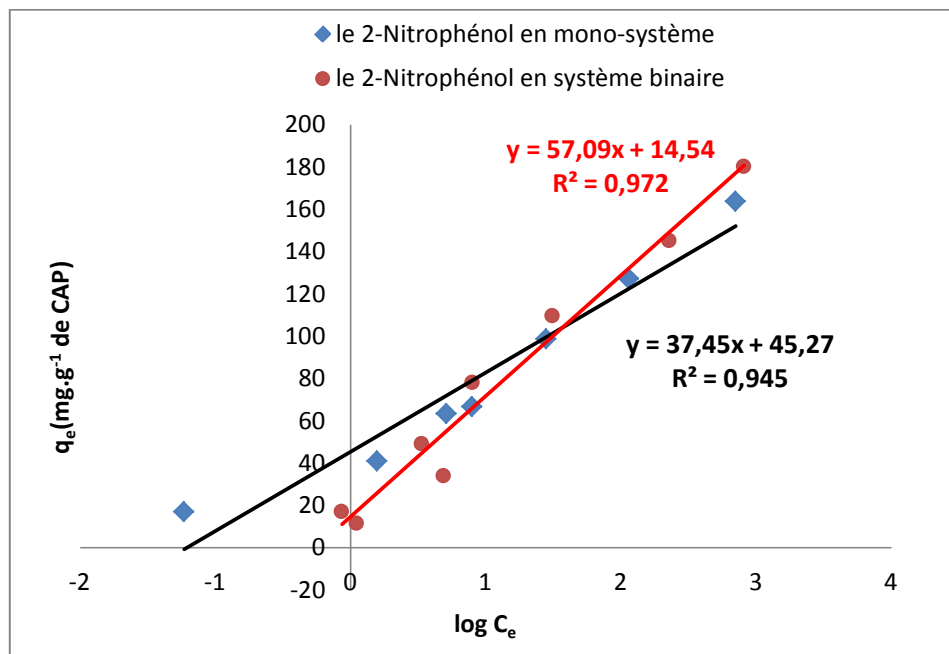


Figure III.12: Forme linéaire du modèle de Temkin de l'isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire

Le tableau (III.3) regroupe les paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire.

Tableau III.3 : les paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire.

	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin		
	q_{\max}	K_l	R^2	K_F	$1/n$	R^2	B_T	K_T	R^2
Le 2-Nitrophénol en mono-système	250	0.190	0.989	37.599	0.573	0.979	37.45	3.34	0.945
Le 2-Nitrophénol en système binaire	500	0.042	0.375	20.800	0.856	0.834	57.09	1.29	0.972

$$[q_{\max}] = (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1});$$

$$[K_l] = (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1});$$

$$[K_F] = (\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}).$$

Les coefficients α et β du 2-Nitrophénol des deux modèles (Langmuir et Freundlich) qui renseignent sur l'intensité de la compétitivité entre le phénol et le 2-Nitrophénol ont été calculés et regroupés dans le tableau III.4

$$\alpha = \frac{q_{\max} b}{q_{\max}} \quad (\text{III.16})$$

$$\beta = \frac{K_F b}{K_F} \quad (\text{III.17})$$

Lorsque :

$\alpha, \beta > 1$: l'adsorption est favorisée en présence de l'autre soluté.

$\alpha, \beta < 1$: l'adsorption est défavorisée en présence de l'autre soluté.

$\alpha, \beta = 1$: il n'y a pas d'interaction entre les solutés.

Tableau III.4 : les valeurs des coefficients α et β du 2-Nitrophénol des deux modèles (Langmuir et Freundlich) dans le cas de l'adsorption compétitive

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
q_{max}^b	q_{max}	α	K_{F^b}	K_F	β
500	250	2	20.8	37.599	0.55

$$[q_{max}, q_{max}^b] = (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1});$$

$$[K_F, K_{F^b}] = (\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}).$$

Les figures III.13, III.14 et III.15 représentent q_e du 2-Nitrophénol calculée par les équations de Langmuir, Freundlich et Temkin en fonction de C_e en mono-système et en binaire.

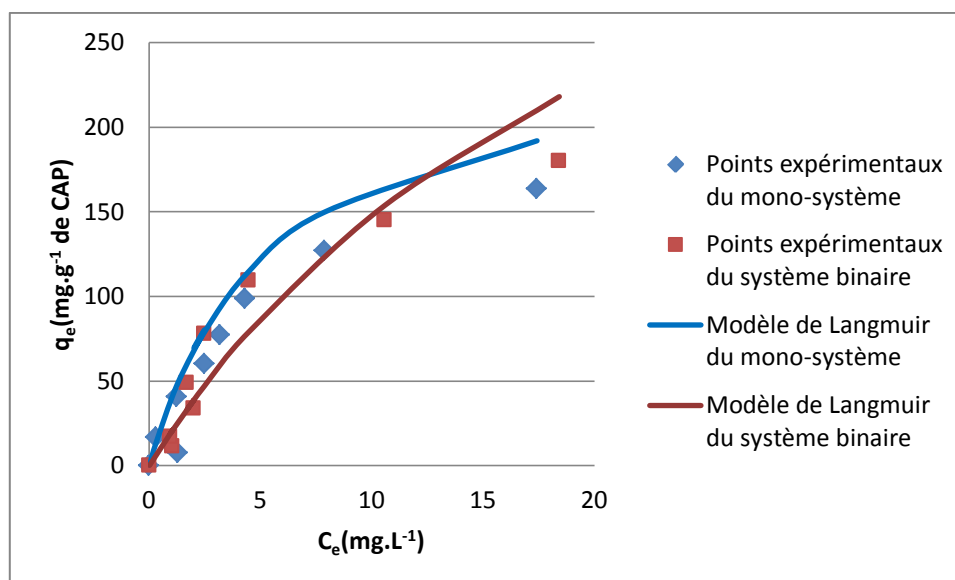


Figure III.13: Isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire (modèle de Langmuir)

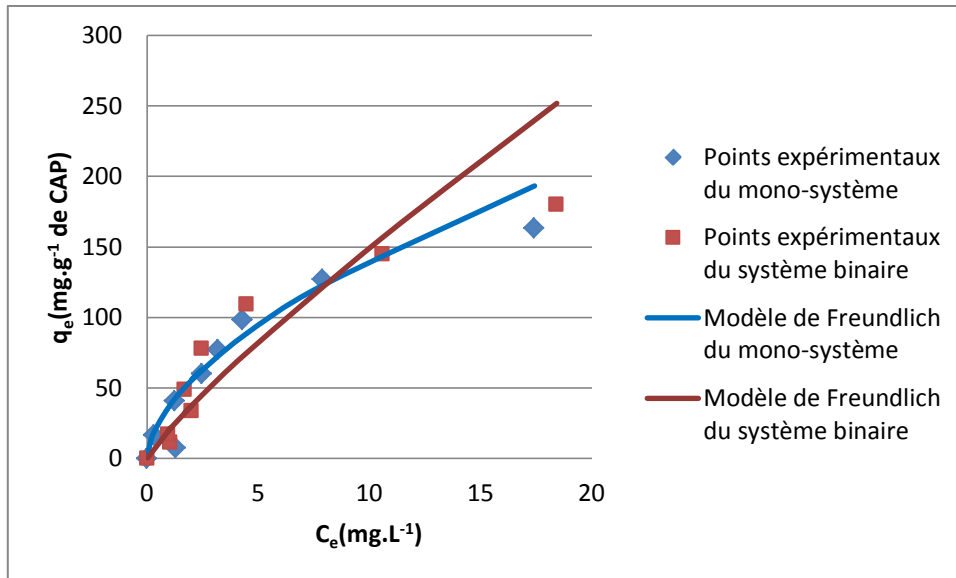


Figure III.14: Isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire (modèle de Freundlich)

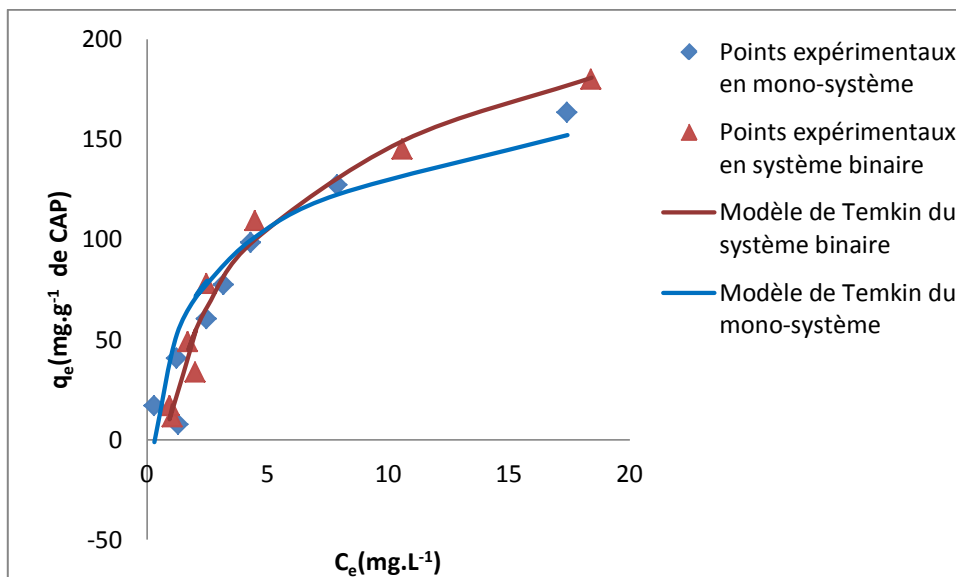


Figure III.15: Isotherme d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire (modèle de Temkin)

La figure III.15 montre que la courbe obtenue par le modèle de Temkin est la plus proche de la courbe expérimentale par rapport aux autres courbes des autres modèles ce qui prouve que ce modèle décrit parfaitement le phénomène d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA .Ceci est confirmé par le coefficient de corrélation $R^2 > 0.9$ en mono-système et en binaire.

En se basant sur l'isotherme de Temkin, l'énergie d'adsorption déterminée à partir de la relation suivante $B_T = \frac{RT}{b}$ donne la valeur 0.06 kJ/mol pour le mono-système et 0.04 kJ/mol pour le système binaire. Ces dernières sont inférieures à 10 kJ/mol ce qui indique que l'adsorption physique est le mécanisme prédominant pour les deux systèmes.

Les figures III.13 et III.14 montrent que les courbes obtenues par les modèles de Langmuir et Freundlich sont très proches des courbes expérimentales en mono-système par contre ce n'est plus le cas en binaire ce qui implique que ces deux modèles représentent uniquement le mono-système. Ceci est confirmé par les valeurs calculées des paramètres des modèles regroupées dans le tableau III.3 et III.4 que sont :

- Le facteur de corrélation des deux modèles $R^2 > 0.9$ en mono-système par contre qu'en binaire $R^2 = 0,834$ pour le modèle de Freundlich et il est très bas pour le modèle de Langmuir $R^2 = 0,375$.
- La valeur $1/n = 0,573 > 0,5$ obtenue en mono-système et $1/n = 0,856 >> 0.5$ en système binaire indique qu'il s'agit d'une adsorption modérée pour les deux systèmes.
- La valeur du coefficient α n'est pas prise en considération car le modèle de Langmuir ne représente plus le phénomène d'adsorption en binaire, par contre le coefficient $\beta = 0.55 < 1$ qui indique que l'adsorption du 2-Nitrophénol est défavorisée en présence du phénol.

III.6 Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du phénol par les billes ACCA :

III.6.1 L'effet de la masse en Charbon Actif immobilisé:

Des billes ACCA contenant des masses de CA différentes ont été préparées Afin d'évaluer l'influence de la concentration en CA sur l'adsorption du phénol dans les conditions suivantes :

- $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$;
- Le volume de la solution $V = 500 \text{ mL}$;
- pH de la solution = 6.17
- Vitesse d'agitation = 225 tr.min^{-1} .

Les cinétiques d'adsorption obtenues sont regroupées dans la figure III.16.

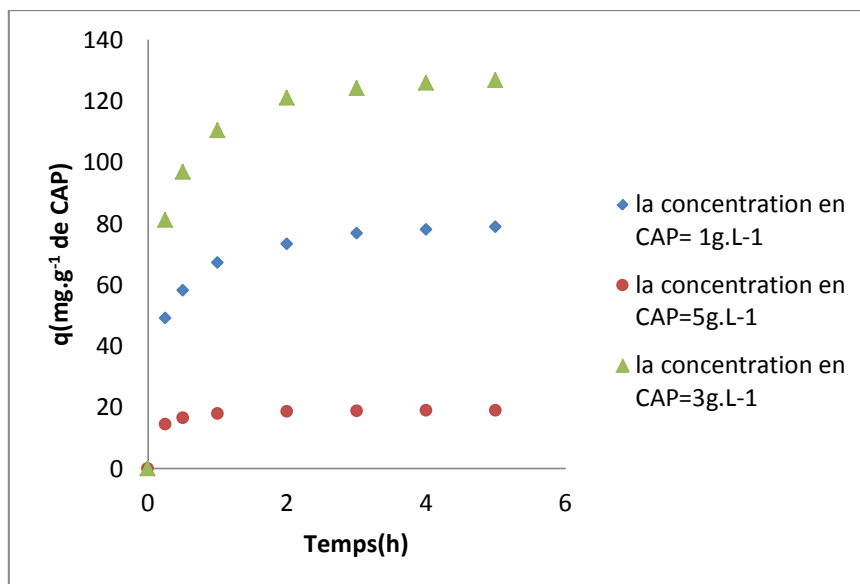


Figure III.16: Capacité d'adsorption du phénol en fonction de la masse de CA immobilisée dans les billes ACCA

La figure III.16 montre que la capacité d'adsorption du phénol par les billes ACCA est inversement proportionnelle à la masse de CA immobilisé. On remarque qu'il y a une différence importante entre la capacité d'adsorption à l'équilibre pour les billes contenant 1g de CA qui est de 78.87 mg.g^{-1} de CAP, celle contenant 5g de CA qui est de 19 mg.g^{-1} de CAP et celle contenant 3g de CA qui est de 127 mg.g^{-1} de CAP.

Cela peut être expliqué par le fait que les particules s'associent entre elles dans les billes avec différents rapports alginate/CA qui diminuent avec l'augmentation du CA. Cette association à l'intérieur de la bille fait que les molécules de phénol s'adsorbent uniquement sur la surface externe de la bille.

III.6.2 L'effet de pH :

➤ **pour une concentration en CA de 1g.L^{-1} :**

Afin d'étudier l'évolution de la capacité d'adsorption du phénol sur les billes ACCA en fonction du pH, des cinétiques d'adsorption ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- $C_0 = 100\text{ mg.L}^{-1}$;
- La concentration en CA = 1g.L^{-1} ;
- Le volume de la solution $V = 500\text{ mL}$;
- La vitesse d'agitation = 225 tr.min^{-1} .

Le pH a été ajusté en utilisant des solutions d'acide chloridrique (HCl 1N) et d'hydroxyde de sodium (NaOH 1N).

Les cinétiques d'adsorption obtenues sont regroupées dans la figure III.17

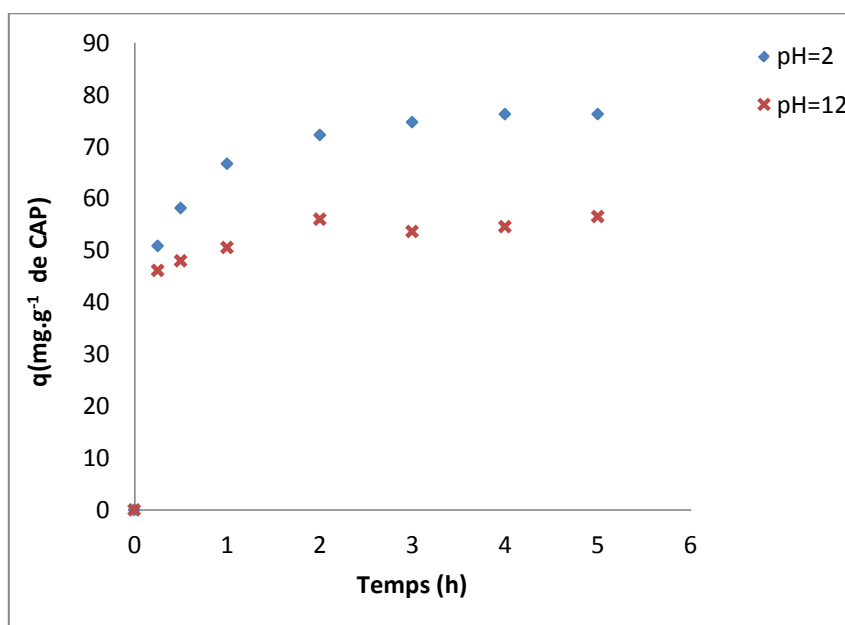


Figure III.17: Capacité d'adsorption du phénol sur les billes ACCA de 1g.L^{-1} en CA en fonction du pH

La figure III.17 montre une différence notable entre la capacité d'adsorption du phénol à pH=2 qui est presque égale à 80 mg/g de CAP et celle à pH=12 qui est presque égale à 60 mg/g de CAP, cela peut être expliqué par le fait que l'état de surface (la charge) de l'adsorbant ainsi que la charge du phénol dépendent du pH du milieu : en effet, d'après le spectre Infrarouge du CAP, on remarque une bande d'absorption située à 1384 cm^{-1} qui caractérise les vibrations de déformation des molécules H_2O [29]. Les bandes $2917, 2851\text{ cm}^{-1}$, sont attribuées aux vibrations C-H. la bande située à 1638 cm^{-1} caractérise les modes de

vibration d'élongation des liaisons C-O du groupement ionique de l'acide carboxylique (COO^-) [30] cette bande d'absorption est révélatrice de la présence de la matière organique. En milieu acide ($\text{pH}=2$), ces groupements vont être chargés négativement. En ce qui concerne le phénol, à $\text{pH} < \text{pKa}(9.9)$, la concentration en phénol est supérieure à celle en ions phénolate (chargés négativement), ceci explique la répulsion entre les groupements négatifs de l'adsorbant et les ions phénolate et donc une bonne adsorption du phénol à pH acide. Par contre à $\text{pH}=12$ ($\text{pH} > \text{pKa}$), la concentration en ions phénolate est supérieure à celle en phénol, ceci suggère la présence de charges positives sur l'adsorbant mais vu que la capacité d'adsorption à $\text{pH}=12$ est faible par rapport au pH acide on conclut que la charge qui prédomine sur la surface de l'adsorbant est la charge négative.

➤ pour une concentration en CA de 3g.L^{-1} :

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$;
- La concentration en CA = 3g.L^{-1} ;
- Le volume de la solution $V = 500\text{mL}$;
- La vitesse d'agitation = 225 tr.min^{-1} .

Les cinétiques d'adsorption obtenues sont regroupées dans la figure III.19

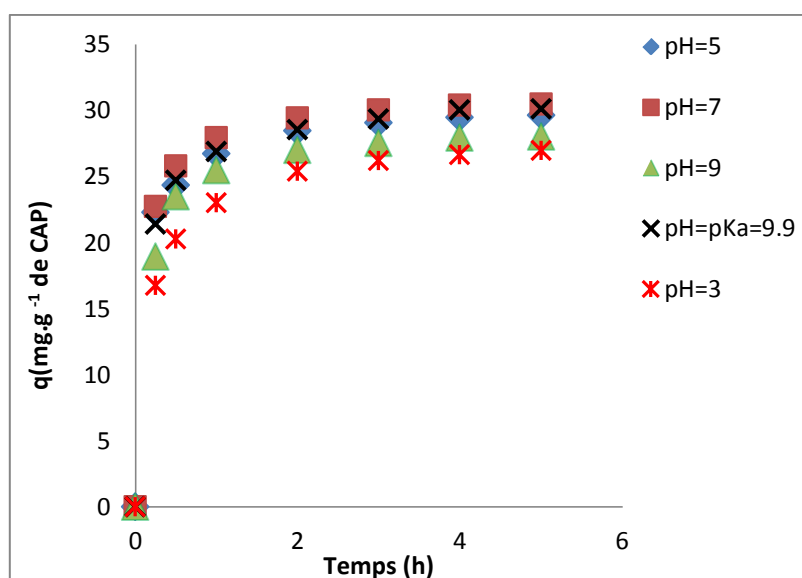


Figure III.18 : Capacité d'adsorption du phénol sur les billes ACCA de 3g.L^{-1} en fonction du pH

La figure III.18 montre qu'il n'y a pas de différence remarquable entre les quantités adsorbées en phénol aux différents pH, ceci peut être expliqué par le fait que l'état de surface du Charbon Actif commercial n'est pas sensible aux variations de pH entre 3 et 10. Comme c'est expliqué précédemment la charge prédominante du charbon actif est la charge négative et vu que les pH de tous les essais sont inférieurs ou égaux au pKa, la concentration en phénol est supérieure à celle en ions phénolate et donc il n'y aura pas une grande différence entre les rendements d'adsorption. A. EDWIN VASU [4] est arrivé à la conclusion que le pH entre 3 et 10 n'influe pas sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon actif commercial.

III.6.3 Effet de la température :

A fin d'étudier l'effet de la température sur la quantité adsorbée en phénol, deux essais d'adsorption ont été réalisés, l'un à température ambiante et l'autre à $T=45^{\circ}\text{C}$ dans les conditions opératoires suivantes :

- $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$;
- La concentration en CA = 3 g.L^{-1} ;
- Le volume de la solution $V = 125 \text{ mL}$;
- La vitesse d'agitation = 225 tr.min^{-1} .

Après 24 h d'agitation, un prélèvement pour chaque essai a été fait pour analyser la concentration en phénol à l'équilibre. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.19

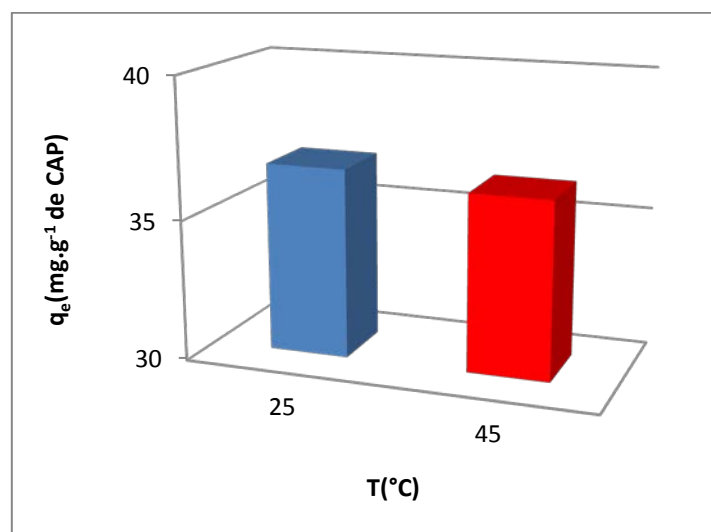


Figure III.19 : Capacité d'adsorption du phénol sur les billes ACCA en fonction de la température

La figure III.19 montre qu'il n'y a aucune différence entre la capacité d'adsorption aussi bien à température ambiante qui est de $36,73 \text{ mg.g}^{-1}$ de CAP qu'à température $T=45^\circ\text{C}$ qui est de $36,28 \text{ mg.g}^{-1}$ de CAP ce qui suggère que la valeur de la constante de vitesse k exprimée par la loi d'Arrhénius : $k(T) = A e^{-E_a/RT}$ correspondante à ces deux températures reste constante car le rapport (E_a/RT) ne change pas : l'énergie d'activation à température ambiante est plus grande qu'à celle à $T=45^\circ\text{C}$ et donc la vitesse d'adsorption sera identique aux deux températures.

III.7 Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA :

III.7.1 L'effet de la masse en CA immobilisé:

Des billes ACCA contenant des masses de CA différentes ont été préparées Afin d'étudier l'influence de la concentration en CA sur l'adsorption du 2-Nitrophénol dans les conditions suivantes :

- $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$;
- Le volume de la solution $V= 500 \text{ mL}$;
- pH de la solution = 5.91
- Vitesse d'agitation= 225 tr.min^{-1} .

Les cinétiques d'adsorption obtenues sont regroupées dans la figure III.20.

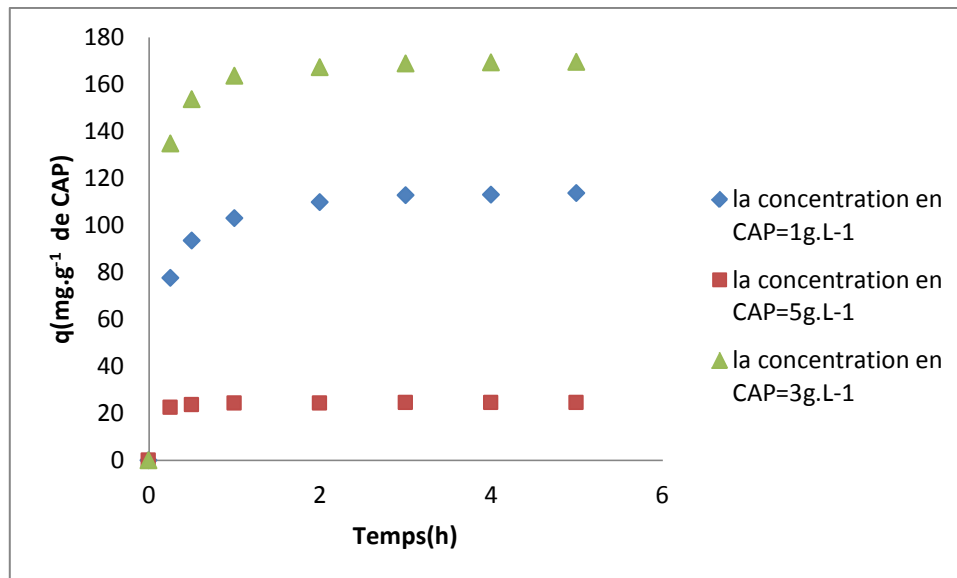


Figure III.20: Capacité d'adsorption du 2-Nitrophénol en fonction de la masse de CA immobilisée dans les billes ACCA

La figure III.20 montre que la capacité d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA est inversement proportionnelle à la masse de CA immobilisé. On remarque qu'il y a une différence importante entre la capacité d'adsorption à l'équilibre pour les billes contenant 1g de CA qui est de 113.71 mg.g^{-1} de CAP, celle contenant 5g de CA qui est de 24.53 mg.g^{-1} de CAP et celle contenant 3g de CA qui est de 169 mg.g^{-1} de CAP.

Cela est expliqué comme précédemment pour le phénol, par le fait que les particules s'associent entre elles dans les billes avec différents rapports alginate/CA qui diminuent avec l'augmentation du CA. Cette association à l'intérieur de la bille fait que les molécules de 2-Nitrophénol s'adsorbent uniquement sur la surface externe de la bille.

III.7.2 L'effet du pH

➤ pour une concentration en CA de 1g.L^{-1} :

Afin d'étudier l'évolution de la capacité d'adsorption du 2-Nitrophénol sur les billes ACCA en fonction du pH, des cinétiques d'adsorption ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$;
- La concentration en CA = 1g.L^{-1} ;
- Le volume de la solution $V = 500 \text{ mL}$;

- vitesse d'agitation = 225 tr.min⁻¹.

Les cinétiques d'adsorption obtenues sont regroupées dans la figure III.21

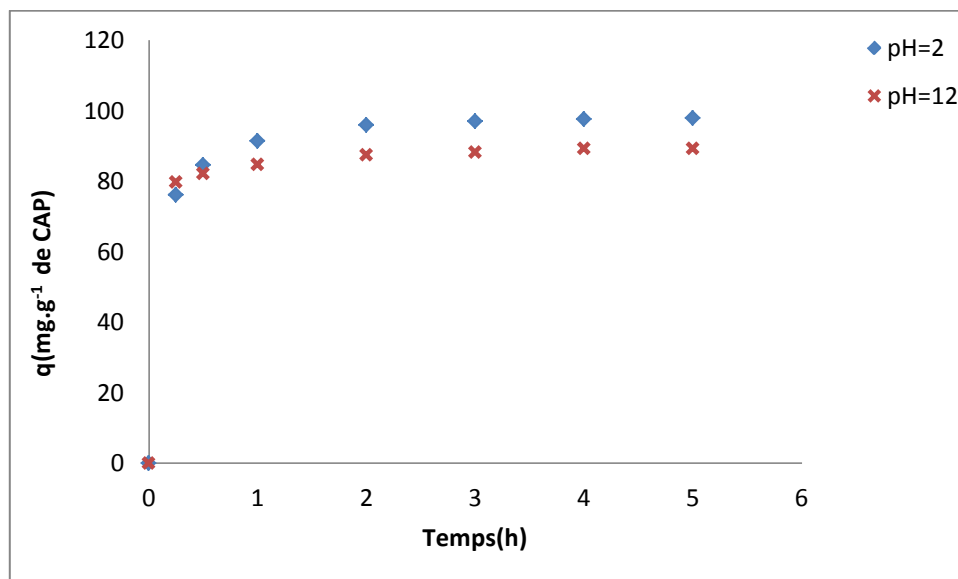


Figure III.21: Cinétique d'adsorption du 2-Nitrophénol sur les billes ACCA de 1g.L⁻¹ en CA en fonction du pH

La figure III.21 montre une légère différence entre les quantités adsorbées en 2-Nitrophénol aux deux valeurs de pH. On remarque qu'il n'y a pas une différence notable entre la quantité adsorbée en 2-Nitrophénol que ce soit à pH=2 ou pH= 12 durant la 1^{ière} heure de la cinétique contrairement aux heures suivantes durant lesquelles on constate une petite différence : l'adsorption à pH=2 est meilleure par rapport à celle à pH=12. Ceci est expliqué de la même manière que pour le cas du phénol. En milieu acide (pH=2 < pKa=7.2), l'adsorption de la forme neutre du 2-Nitrophénol dont la concentration est supérieure à celle en anion 2-Nitrophénolate [31] est favorisée vu que la charge prédominante de l'adsorbant est la charge négative. En milieu basique (pH=12 > pKa), l'adsorption des anions 2-Nitrophénolate dont la concentration est supérieure à celle de la forme neutre [31] est défavorisée à cause de leur répulsion avec les groupements négatifs de l'adsorbant.

- **pour une concentration en CA de 3g.L⁻¹ :**

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- C₀ = 100 mg.L⁻¹ ;
- La concentration en CA = 3g.L⁻¹ ;
- Le volume de la solution V = 500mL ;

➤ vitesse d'agitation = 225 tr.min^{-1} .

Les cinétiques d'adsorption obtenues sont regroupées dans la figure III.22

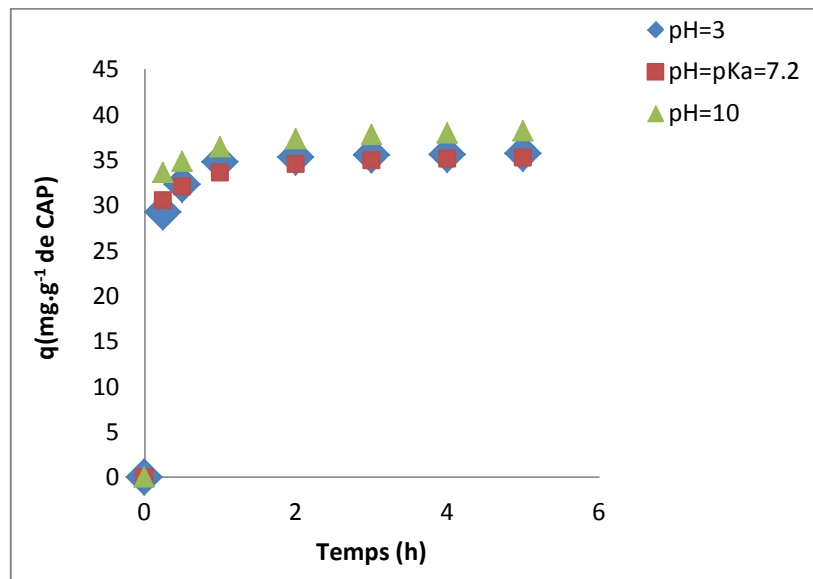


Figure III.22: Capacité d'adsorption du 2-Nitrophénol sur les billes ACCA de 3g.L^{-1} en fonction du pH

La figure III.22 montre qu'il n'y a pas de différence notable entre les quantités adsorbées en 2-Nitrophénol aux différents pH, ceci est expliqué de la même manière que pour le cas du phénol. Bien que les essais ont été faits à pH acide ($\text{pH}=3$) et pH basique ($\text{pH}=10$), on n'a pas constaté une différence de capacité d'adsorption ce qui confirme que le Charbon Actif commercial n'est sensible qu'au milieu très acide ou très basique.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif du présent travail était d'étudier l'adsorption compétitive de deux composés phénoliques par le charbon actif en poudre immobilisé dans les billes d'alginate de calcium. L'alginate étant issue de ressources renouvelables permet de diminuer le coût et de réduire l'impact sur l'environnement. Elle a l'avantage de faciliter la séparation de l'adsorbant de l'effluent après le traitement.

Les billes ACCA ont été obtenues par inclusion du charbon actif en poudre dans le gel d'alginate de sodium et cela par la technique d'extrusion.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les propriétés d'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol en mono-système et en binaire par les billes ACCA à l'équilibre en construisant les isothermes d'adsorption.

Ensuite, nous avons étudié l'influence de quelques facteurs : concentration en polluant, concentration en charbon actif, le pH et la température sur la capacité d'adsorption et cela par la méthode intuitive. Les essais d'adsorption du phénol et du 2-Nitrophénol en mono-système, effectués en mode batch, ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par ces paramètres.

Les résultats obtenus, lors des essais d'adsorption du phénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire, ont montré que :

- Le temps d'équilibre est atteint au bout d'environ 5 heures ;
- L'élimination du polluant croît avec l'accroissement de la concentration initiale en phénol,
- L'isotherme d'adsorption est de types L en mono-système et en binaire ;
- La modélisation des isothermes d'adsorption en mono-système et en binaire en appliquant les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin a permis de déduire que :
 - Ces trois modèles représentent parfaitement le phénomène d'adsorption sauf le modèle de Freundlich en mono-système ;
 - Le mécanisme d'adsorption prépondérant est l'adsorption physique en mono-système et en binaire ;
 - L'adsorption du phénol est défavorisée en présence du 2-Nitrophénol.

- la capacité d'adsorption du phénol par les billes ACCA est inversement proportionnelle à la masse de CA immobilisé ;
- le pH entre 3 et 10 n'a pas d'influence sur la capacité d'adsorption ;
- le pH du milieu très acide (pH=2) et très basique (pH=12) est inversement proportionnel à la quantité de phénol adsorbée ;
- la température n'a aucune influence sur la capacité d'adsorption.

Les résultats obtenus, lors des essais d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA en mono-système et en binaire, ont montré que :

- Le temps d'équilibre est atteint au bout d'environ 3 heures ;
- L'élimination du polluant croît avec l'accroissement de la concentration initiale en phénol,
- L'isotherme d'adsorption est de types L en mono-système et en binaire ;
- La modélisation des isothermes d'adsorption en mono-système et en binaire en appliquant les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin a permis de déduire que :
 - ces trois modèles représentent parfaitement le phénomène d'adsorption sauf le modèle de Langmuir en système binaire ;
 - le mécanisme d'adsorption prépondérant est l'adsorption physique en mono-système et en binaire ;
 - l'adsorption du 2-Nitrophénol est défavorisée en présence du phénol.
- la capacité d'adsorption du 2-Nitrophénol par les billes ACCA est inversement proportionnelle à la masse de CA immobilisé ;
- le pH entre 3 et 10 n'a pas d'influence sur la capacité d'adsorption ;
- le pH du milieu très acide (pH=2) ou très basique (pH=12) influe légèrement sur la capacité d'adsorption.

A l'issu de ce travail, quelques perspectives de réflexion apparaissent :

- Application du procédé de billes mixtes en système continu ;
- Etude de l'efficacité des billes dans des milieux plus complexes, proches des effluents réels ;
- Utilisation d'un matériau adsorbant à base de déchets afin de vérifier la présence de la compétitivité entre les polluants.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques :

- [1] A.BALASKA, Etude de la dégradation du phénol en milieux aqueux en présence des HAP de type DAWSON, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar ,Annaba, Algérie, (2015).
- [2] M.EHTASH, Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, France,(2011).
- [3] Z. RAPPOPORT, The chemistry of phenols, John Wiley & Sons, Ltd,(2003).
- [4] A. EDWIN VASU, Removal of Phenol and *o*-Cresol by Adsorption onto Activated Carbon, E-Journal of Chemistry (2008) 224-232.
- [5] L.ANNAD, Adsorption du phénol sur support combiné, Mémoire de Fin d'Etude, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie,(2010).
- [6] Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire N°26, 2006.
- [7] F.BOUAOUINA, Analyse de l'adsorption d'une substance organique par un charbon actif d'origine végétale, application de la méthode des plans d'expériences, Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie,(2010).
- [8] L.KACHOU, Contribution à l'élimination de composés organiques sur charbon actif d'origine végétale, Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie,(2011).
- [9] Syracuse Research Corporation, Toxicological Profile For Nitrophenols: 2-Nitrophenol, 4 Nitrophenol,(1992).
- [10] C.AYRAL, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France,(2009).
- [11] C.MANOLE, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables, par adsorption puis oxydation catalytique, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, (2007).
- [12] L. M. Sun, F. Meunier, Adsorption: aspects théoriques: Techniques de l'Ingénieur,(2003).
- [13] D.HANK, Etude de la biosorption du phénol dans un lit de charbon actifensemencé par *Pseudomonas aeruginosa* en système continu, Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, (2005).
- [14] A.Dabrowski, Adsorption-from theory to practice, Advances in Colloid and Interface Science 93 (2001)135-224.

- [15] F.JAMES, Développement d'un système de préconcentration miniaturisé pour la détection de gaz à l'état de trace / application à la détection de COV et d'explosifs, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, France, (2015).
- [16] W.LAZLI, Biodégradation du phénol par bactéries fixées sur support combiné, Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, (2012).
- [17] N.ETTLILI, Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion, Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Lorraine, France, (2008).
- [18] F.AL MARDINI, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux, Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, (2008).
- [19] D. Hank, Z. Azi, S. Ait Hocine, O. Chaalal, A. Hellal, Optimization of phenol adsorption onto bentonite by factorial design methodology, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2013).
- [20] G.LESAGE, Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2009).
- [21] A.R.KHAN, T.A.AL-BAHRI et A. AL-HADDAD, Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi component dilute aqueous solutions, *Elsevier Science* 11(1997) 2102- 2112.
- [22] D.MOHAN, K.P. Singh, Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse Fan agricultural waste, *Water Research* 36 (2002) 2304–2318.
- [23] D.MOHAN, C.U.Pittman, J.PHILIP, H.Steele, Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin- a biosorbent, *Journal of Colloid and Interface Science* 297 (2006) 489–504.
- [24] M.PRASAD, H.YAN, S.SAXENA, Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 221–229.
- [25] O.ALI, Biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé dans les billes d'alginate en modes batch et continu, thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, (2016).
- [26] L.ROLLAND, Propriétés physico-chimiques de capsules d'hydrogel à cœur liquide, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, (2013).

- [27] M. BOUDERGA, Adsorption du vert malachite par des composites « alginate/bentonite », Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen,Algérie,(2015).
- [28]V.ROCHER, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie,(2008).
- [29] H.M.ZHU, J.H.YAN, X.G.JIANG, Y.E. LAI, K.F. CEN, Study on pyrolysis of typical medical waste materials by using TG-FTIR analysis, Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 670–676.
- [30] C.DJILANI ,R.ZAGHDOUDI, A.MODARRESSI, M.ROGALSKI, F.AL DJAZI, A.LALLAM, Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste, Chemical Engineering Journal 189– 190 (2012) 203– 212.
- [31] M. MOTSA,M. THWALA,A. M. MSAGAT,B. MAMBA, Adsorption of 2,4,6-Trichlorophenol and ortho-Nitrophenol from Aqueous Media Using Surfactant Modified Clinoptilolite-Polypropylene Hollow Fibre Composites, Water Air Soil Pollut 223 (2012) 1555–1569.

ANNEXES

Annexes :

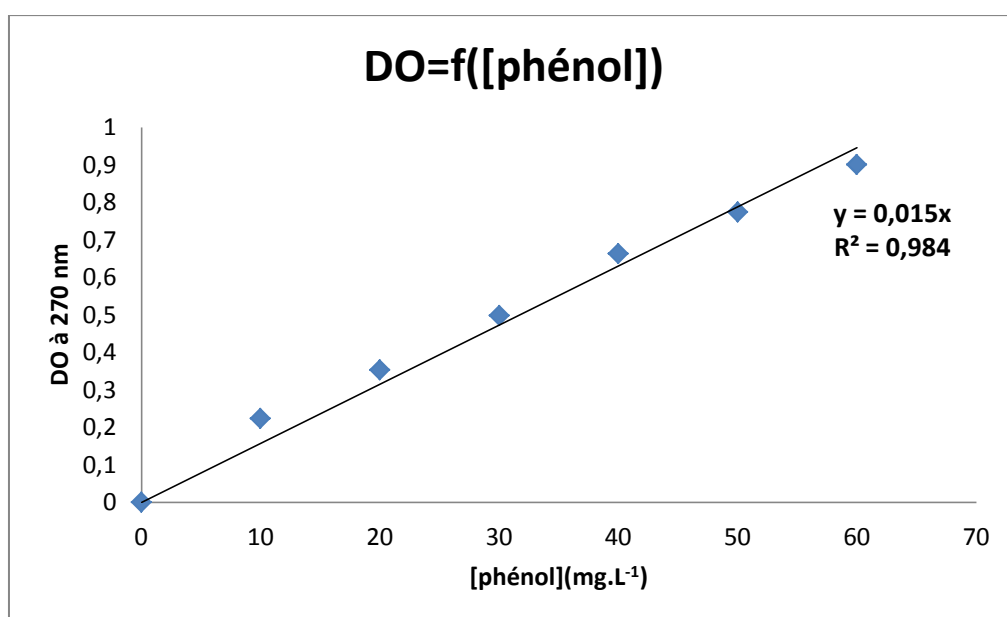
Annexes N°1 :

Tableau : caractéristiques du CAP F400

Caractéristiques F400	
Origine	Huile bitumineuse
Activation	Haute température sous O ₂
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	1050-1200
Indice d'Iode (mg.g ⁻¹)	1050
Fonction de surface acide (mEq.g ⁻¹)	0,23
Structure poreuse	micro

Annexe 2 :

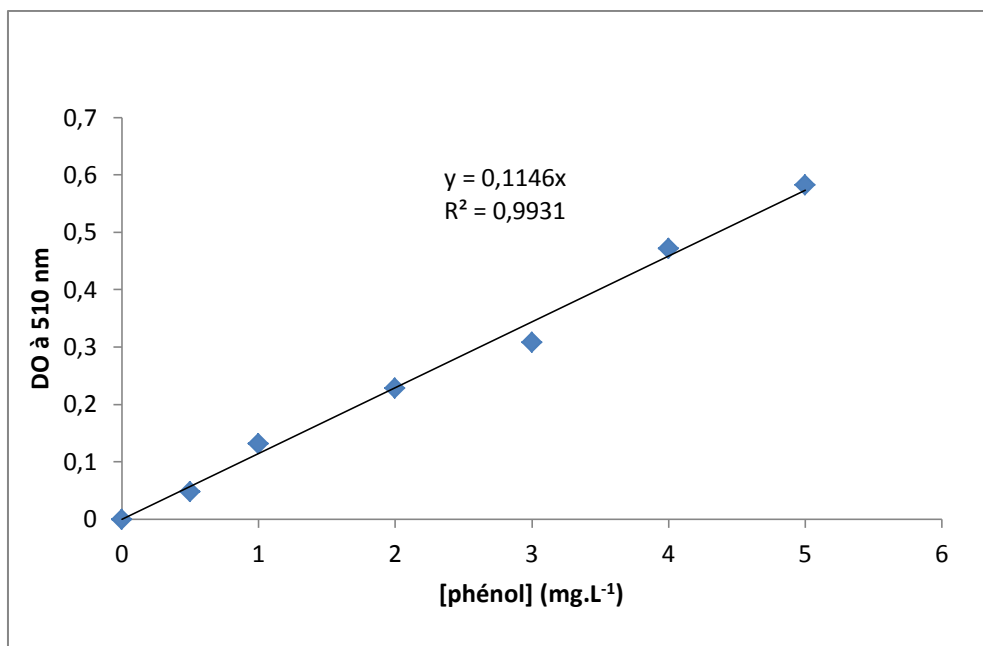
Courbe d'étalonnage du phénol : (pour le dosage en mono-système)



Annexe 3 :

Courbe d'étalonnage du phénol : (pour le dosage en système binaire)

- Faire une dilution du volume prélevé qu'on veut doser de façon à avoir une solution de 100 mL à une concentration comprise entre 0 et 5mg/L.
- placer la solution en bécher et ajouter 5 mL de la solution tampon pH = 9,5;
- ajouter 1.0 mL de la solution de 4-amino antipyrine, agiter immédiatement;
- ajouter 2.0 mL de solution de ferricyanure de potassium, agiter ;
- laisser la coloration se développer à température ambiante pendant 5 min ;
- lire la densité optique à 510 nm.



Annexe 4 :

Pour le dosage du phénol en système binaire, on utilise les réactifs suivant :

1. solution tampon pour 1L :

- 34 g de NH₄Cl
- 200 g de tartre

- 15 mL de NH_3

Faire dissoudre les sels dans l'eau distillée puis ajouter NH_3 pour avoir un $\text{pH}=9.5$.

2. Solution de 4-amino-antipyrine

20 g de 4-amino-antipyrine dans 1L.

La solution de 4-amino-antipyrine est mise dans un flacon teinté.

3. Solution de Ferricyanure de potassium

20 g Ferricyanure de potassium dans 1L.

Pour le dosage du phénol en mono-système à 270 nm ou à 510 nm (avec l'ajout des réactifs), on trouve pratiquement des concentrations identiques (il y a un très petit écart dû aux erreurs expérimentales).

Annexe 5 :

Courbe d'étalonnage du 2-Nitrophénol : (pour le dosage en mono-système et en binaire)

