

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Ecole Nationale Polytechnique d'Alger**



Département du Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

**THESE DE DOCTORAT 3ème cycle**

Génie de l'Environnement

Intitulée

# **Régénération d'un charbon actif par un solvant vert : D-limonène**

Présentée par :

**Mme SADI ALEM, Meriem**

Soutenue devant le jury composé de :

<b>Président</b>	<b>M<sup>elle</sup> ARRAR Jazia</b>	Professeur (ENP)
<b>Directeur de thèse</b>	<b>Mr NAMANE Abdelkader</b>	Professeur (ENP)
<b>Examineurs</b>	<b>Mr YEDDOU Réda</b>	Professeur (ENS Kouba)
	<b>Mr LOUNICI Hakim</b>	Professeur (Univ Bouira)
	<b>Mr CHERGUI Abdelmalek</b>	Professeur (ENP)
	<b>Mr NASRALLAH Nouredine</b>	Professeur (USTHB)

**ENP 2022**

Avenue des Frères Oudek, Hassen Badi, BP 182, 16200 EL HARRACH, Alger, Algérie.

[www.enp.edu.dz](http://www.enp.edu.dz)



**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Ecole Nationale Polytechnique d'Alger**



Département du Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

**THESE DE DOCTORAT 3ème cycle**

Génie de l'Environnement

Intitulée

**Régénération d'un charbon actif par un solvant vert : D-limonène**

Présentée par :

**Mme SADI ALEM Meriem**

Soutenue devant le jury composé de :

<b>Président</b>	<b>M<sup>elle</sup> ARRAR Jazia</b>	Professeur (ENP)
<b>Directeur de thèse</b>	<b>Mr NAMANE Abdelkader</b>	Professeur (ENP)
<b>Examineurs</b>	<b>Mr YEDDOU Réda</b>	Professeur (ENS Kouba)
	<b>Mr LOUNICI Hakim</b>	Professeur (Univ Bouira)
	<b>Mr CHERGUI Abdelmalek</b>	Professeur (ENP)
	<b>Mr NASRALLAH Noureddine</b>	Professeur (USTHB)

**ENP 2022**

Avenue des Frères Oudek, Hassen Badi, BP 182, 16200 EL HARRACH, Alger, Algérie.

[www.enp.edu.dz](http://www.enp.edu.dz)

## ملخص

تم في هذه الدراسة استخدام المذيب الحيوي الليمونين الموجود بشكل طبيعي في قشور الحمضيات وهو المكون الرئيسي للزيوت المستخرجة من هذه القشور. تمت دراسة الليمونين كمذيب لإعادة تجديد الفحم المنشط الحبيبي المشبع بالفينول. تمت دراسة أثر الظروف التجريبية خلال تجديد الفحم المنشط وتمت مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع تلك التي تم الحصول عليها مع الأسيتون تحت نفس الظروف التجريبية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام الليمونين وحده كفاءة أقل من تلك المتحصّل عليها بالأسيتون حيث وصلت نسب التجديد الخاصة بهما إلى 26% و75%. ومع ذلك، يبدو أن 100 مل من مزيج الاثنين (80-20% حجم الأسيتون-الليمونين) أكثر فعالية، فقد بلغت نسبة الانتزاز 86%.

**الكلمات الرئيسية:** الامتزاز؛ تجديد؛ الفحم المنشط الحبيبي؛ الفينول؛ الليمونين؛ الأسيتون

## Abstract

The use of a biosolvent "d-limonene" that is naturally present in the peels of citrus fruits and is the main constituent of the oils extracted from these peels was approached in this study. The d-limonene has been studied as a solvent for regenerating granular activated carbon (GAC) saturated with phenol. The effects of the experimental conditions were studied during the regeneration of the GAC, and the results obtained were compared with those obtained with acetone under the same conditions. The results obtained with d-limonene alone show a lower efficiency than that of acetone with respective regeneration percentage reaching 26% and 75%. However, 100 ml of the mixture of the two (acetone/d-limonene %= 80/20 by volume) seems to be more efficient, the percentage of desorption has reached 86%.

**Keywords:** adsorption; regeneration; granular activated carbon; phenol; d-limonene; acetone

## Résumé

L'utilisation d'un biosolvant le « d-limonène » présent naturellement dans les pelures des agrumes et est le constituant principal des huiles extraites de ces pelures a été abordé dans la présente étude. Le d-limonène a été étudié en tant que solvant vert pour régénérer du charbon actif en grain (CAG) saturé de phénol. Les effets des conditions expérimentales ont été étudiés lors de la régénération du CAG et les résultats obtenus ont été comparé à ceux obtenus avec de l'acétone dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats obtenus avec le d-limonène seul montrent une efficacité inférieure à celle de l'acétone avec des pourcentages de régénération respectifs atteignant 26% et 75%. Cependant, 100 ml de mélange des deux solvants (acétone/d-limonène %= 80/20 en volume) semble être plus efficace, le pourcentage de désorption a atteint 86%.

**Mots-Clés :** adsorption; régénération ; charbon actif en grains; phénol ; le d-limonène; acétone

## Remerciement

En tout premier lieu, je remercie **Dieu**, le tout puissant et miséricordieux, de m'avoir éclairé le chemin et donné force, courage et santé pour dépasser toutes les difficultés et achever ce modeste travail dans les meilleures conditions.

Le travail qui fait l'objet de cette thèse a été réalisé au niveau de Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, ainsi qu'au Laboratoire Bioénergie et Environnement du Centre de Développement des Énergies Renouvelables (CDER).

Je tiens à remercier tout d'abord mon Directeur de thèse, Monsieur NAMANE Abdelkader d'avoir accepté de m'encadrer suite au départ de Mme ZEBOUDJ Saliha à la retraite et de m'avoir apporté une très grande aide sur le plan technique et psychologique. Qu'il trouve ici toute ma gratitude pour son aide et ses conseils et pour avoir partagé ses connaissances dans le domaine.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M<sup>elle</sup> ARRAR Jazia pour avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Mr YEDDOU Réda, Mr LOUNICI Hakim, Mr CHERGUI Abdelmalek et Mr NASRALLAH Noureddine qui m'ont fait l'honneur d'accepter de participer à mon Jury.

Je remercie M<sup>elle</sup> AZZIZA Madjda, Directrice de la Division Bioénergie et Environnement au CDER pour m'avoir autorisé de réaliser les expérimentations au niveau de son laboratoire.

Je remercie vivement mes collègues du CDER pour leur aide précieuse et pour leur présence dans les moments difficiles.

J'associe à mes remerciements toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de connaître et dans le laboratoire LSTE.

Et enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

## Dédicace

Je dédie ce modeste travail à:

Mes chers parents pour leurs encouragements, soutien et sacrifices,

Ma chère sœur et mes frères bien aimés,

Mes fils adorés et mon mari ainsi que ma belle-famille,

Mes chères amies qui m'ont apporté un grand soutien et m'ont supporté durant les moments difficiles,

Toute ma famille et amis.

## Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
<b>Introduction générale</b> .....	13
<b>Partie A: Synthèse bibliographique</b>	
<b>Chapitre I Généralités</b> .....	17
I-1-Principe de l'adsorption sur charbon actif .....	18
I-2-Le charbon actif .....	19
I-2-1-Le charbon actif en poudre .....	21
I-2-2-Le charbon actif en grain .....	21
I-3-Facteurs influençant l'adsorption .....	21
I-3-1-Caractéristiques de l'adsorbant .....	21
I-3-2-Caractéristiques de l'adsorbat .....	22
I-3-3-La température .....	22
I-4-Théorie de l'adsorption .....	23
I-4-1-Cinétique de l'adsorption .....	23
I-4-2-Isothermes d'adsorption .....	25
I-5-Le phénol .....	28
I-5-1- Propriétés physicochimiques .....	28
I-5-3-Règlementation .....	29
I-6- L'acétone .....	30
I-7- La régénération du charbon actif .....	30
I-7-1- La désorption .....	30
I-7-2-Procédés de régénération de charbon actif .....	30
a- La régénération thermique .....	31
b-Régénération par la vapeur .....	31
c-Régénération biologique .....	31
d-Régénération par les ultrasons .....	32
e- Régénération par un fluide supercritique .....	32

<b>Chapitre II La régénération chimique du charbon actif</b> .....	33
II-1- La Régénération par les électrolytes.....	34
II-2-La régénération électrochimique .....	34
II-3-La régénération du charbon actif par les solvants organiques.....	34
II-4-Travaux antérieurs sur la régénération chimique par solvants organiques.....	35
II-5-Le d-limonène comme solvant vert .....	38
II-5-1-Propriété chimique.....	38
II-5-2-Utilisation .....	38
II-5-3-Procédé de fabrication .....	39
II-5-4-Sécurité .....	40
II-5-5-Devenir environnemental .....	40
II-5-6 caractéristiques physiques et chimiques du phénol, acétone et d-limonène .....	41

### **Partie B: Partie expérimentale**

<b>Chapitre III Matériel et méthodes</b> .....	44
III-1-Matériel et produits chimiques .....	45
III-2-Préparation du charbon actif .....	45
III-3-Characterisation du charbon actifs en grain .....	45
III-4-Protocole expérimental.....	46
III-4-1-Cinétique d'adsorption et de désorption.....	46
III-4-2-Analyse des échantillons .....	48
<b>Chapitre IV Résultats et discussions</b> .....	49
IV-1-Characterisation du charbon actif .....	50
IV-2-Adsorption.....	51
IV-2-1-Influence de la concentration initiale de phénol sur l'adsorption .....	51
IV-2-2-Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	52
IV-3-Les isothermes d'adsorption .....	56
IV-3-1-. Isotherme de Langmuir .....	57
IV-3-2- Isotherme de Freundlich.....	59
IV-3-3- Isotherme de Dubinin-Radushkevich.....	60
IV-3-4- Etude thermodynamique .....	63
IV-4-La désorption.....	65
IV-4-1-Désorption par l'acétone .....	66
IV-4-1-1-Effet du volume de l'acétone .....	66

IV-4-1-2-Effet de la température .....	69
IV-4-2- Désorption par le d-limonène.....	73
IV-4-2-1-Effet du volume.....	73
IV-4-2-2-Effet de la température .....	77
IV-4-3-Désorption avec mélange d'acétone et de limonène.....	80
IV-4-4-Désorption de phénol par un mélange (Acétone-limonène) sur charbon actif saturé à différentes concentrations .....	83
IV-4-5-Adsorption sur CAG régénéré à l'acétone.....	85
IV-4-6-Adsorption sur CAG régénéré avec un mélange acétone /limonène .....	86
IV-4-6-1-Effet de la température de séchage sur la capacité d'adsorption du CAG régénéré .....	86
IV-4-6-2-Effet du temps de séchage sur la capacité d'adsorption du CAG régénéré avec un mélange acétone / limonène .....	88
<b>Conclusion générale</b> .....	91
Référence bibliographique .....	95
Annexe I.....	105
Annexe II .....	107
Annexe III.....	108
Annexe IV .....	109
Annexe V .....	110
Annexe VI-1.....	111
Annexe VI-2.....	112

## Liste des tableaux

**Tableau I. 1** : Facteurs définissant les deux types d'adsorption

**Tableau II.1** : Travaux antérieurs sur la régénération chimique du CAG

**Tableau II.2** : récapitulatif des caractéristiques du phénol, acétone et d-limonène

**Tableau IV.1** : caractéristiques physiques du charbon actif vierge utilisé.

**Tableau IV.2** : groupements de surface du charbon actif en grain

**Tableau IV.3** : Paramètres des cinétiques d'adsorption du phénol pour les concentrations initiales 500 et 1000 mg.L<sup>-1</sup>.

**Tableau IV.4** : Paramètre de la diffusion intraparticulaire

**Tableau IV.5** : surfaces occupées par le phénol pour trois températures

**Tableau IV.6**: les constantes des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption de phénol sur charbon actif

**Tableau IV.7** : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du phénol sous trois températures

**Tableau IV.8** : paramètres des cinétiques de désorption par l'acétone par trois différents volumes

**Tableau IV.9**: paramètres de modèle pseudo second ordre des cinétiques de désorption par l'acétone à différentes températures

**Tableau IV.10** : paramètres thermodynamiques relatifs à la désorption du phénol par l'acétone sous trois températures

**Tableau IV.11** : paramètres des cinétiques de désorption par trois différents volumes de limonène

**Tableau IV.12** : paramètres des cinétiques de désorption par le limonène à différentes températures

**Tableau IV.13** : paramètres thermodynamiques relatifs à la désorption du phénol par le limonène

**Tableau IV.14** : paramètres de modèle pseudo second ordre des cinétiques de désorption pour les mélanges

**Tableau IV.15** : quantités de phénol désorbée à différent rapport d'acétone-limonène

## Liste des figures

**Figure I.1** : diffusion interne et externe d'un adsorbat sur un grain de charbon actif

**Figure I.2** : dimensions et structure moléculaire du phénol

**Figure I.3** : structure moléculaire de l'acétone

**Figure II.1** : structure moléculaire du d-limonène

**Figure III.1** : dispositif expérimental

**Figure IV.1**: Aspect général de la surface du charbon actif

**Figure IV.2**: Influence de la concentration initiale sur la quantité de phénol adsorbée.  $V=50$  mL,  $m = 1$ g,  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ., vitesse d'agitation= 150 tpm

**Figure IV.3** : Représentation de la forme linéarisée du Modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain

**Figure IV.4** : Représentation de la forme linéaire du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain.

**Figure IV.5** : Représentation du modèle de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain

**Figure IV.6** : Isothermes d'adsorption du phénol sur charbon actif en grain pour, Volume des solutions =50 mL, masse de charbon = 1g, vitesse d'agitation 150 tpm.

**Figure IV.7** : Modèle de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain

**Figure IV.8** : Modèle de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain

**Figure IV.9** : Modèle de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain

**Figure IV.10** : Représentation de  $\ln(K_D)$  en fonction de la température ( $1/T^{\circ}$ )

**Figure IV.11** : l'effet du volume de l'acétone sur la régénération de CAG saturé en phénol (température :  $30^{\circ}\text{C}$ , vitesse : 150 tpm) ; (a) cinétique de désorption de phénol, (b) pourcentage de désorption maximal pour trois volumes d'acétone

**Figure IV.12** : représentation de la forme linéaire des modèles : (a) pseudo-premier ordre et (b) pseudo-second ordre pour la désorption du phénol par trois volumes d'acétone

**Figure IV.13** : l'effet de la température de l'acétone sur la régénération de CAG saturé en phénol (volume de solvant : 25 ml, vitesse : 150 tpm) ; (a) cinétique de désorption de phénol, (b) pourcentage de désorption maximal pour trois volumes d'acétone.

**Figure IV.14** : Représentation de la forme linéaire du modèle pseudo-second ordre pour la désorption du phénol par l'acétone sous trois températures

**Figure IV.15 :** isotherme de désorption par l'acétone sous trois températures (volume du solvant : 25 ml, vitesse d'agitation : 150 tpm)

**Figure IV.16 :** représentation de  $\ln(K_D)$  en fonction de la température ( $1/T^\circ$ )

**Figure IV.17 :** l'effet du volume de limonène sur la régénération de CAG saturé en phénol (température : 30°C, vitesse : 150 tpm) ; (a) cinétique de désorption de phénol, (b) pourcentage de désorption maximal pour trois volumes d'acétone.

**Figure IV.18 :** représentation de la forme linéaire des modèles : (a) pseudo-premier ordre et (b) pseudo-second ordre pour la désorption du phénol par trois volumes de limonène

**Figure IV.19 :** Représentation schématique de donneurs et récepteurs de liaison d'hydrogène

**Figure IV.20 :** l'effet de la température de limonène sur la régénération de CAG saturé en phénol (volume de solvant : 25 ml, vitesse : 150 tpm) ; (a) cinétique de désorption de phénol, (b) pourcentage de désorption maximal par le limonène.

**Figure IV.21 :** représentation de la forme linéaire du modèle de pseudo-second ordre pour la désorption du phénol par le limonène à différentes températures

**Figure IV.22 :** isothermes de désorption par le limonène à deux températures

**Figure IV.23 :** désorption par un mélange d'acétone et limonène à trois différents rapports (acétone %-limonène%). (a) : 80-20. (b) : 50-50. (c) : 20-80.

**Figure IV.24 :** L'effet de la concentration initiale du phénol adsorbé sur la désorption ; (a) cinétique d'adsorption de phénol sur 1 g de CAG (30°C, 150 tpm) (b) cinétique de désorption sur le charbon saturé (30°C, 150 tpm) avec 50 ml de mélange acétone/limonène (50/50 vol%).

**Figure IV.25 :** adsorption sur charbon actif vierge et charbon régénéré à l'acétone ( $C_0=500 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $m=1 \text{ g}$ , température : 30°C, vitesse : 150 tpm)

**Figure IV.26.** Effet de la température de séchage sur la capacité d'adsorption du CAG régénéré avec un mélange acétone / limonène

**Figure IV.27.** Effet du temps de séchage sur la capacité d'adsorption du CAG régénéré avec un mélange acétone / limonène

**Figure IV.28.** Indice d'iode de charbon vierge et charbon régénéré séché

## Liste des abréviations

**CAG** : charbon actif en grain

**C** : constante de diffusion intraparticulaire

**C<sub>0</sub>** : concentration du soluté à t=0 (mg.L<sup>-1</sup>)

**C<sub>des</sub>** : concentration du phénol désorbé dans le solvant (mg.L<sup>-1</sup>)

**C<sub>i</sub>** : concentration initiale du phénol dans la solution à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>)

**k<sub>1</sub>** : constante de la vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>)

**k<sub>2</sub>** : constante de vitesse de pseudo-second ordre (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

**K<sub>D-R</sub>** : constante de l'isotherme de D-R (mol<sup>2</sup> kJ<sup>-2</sup>)

**K<sub>D</sub>** : Constante de distribution (g.L<sup>-1</sup>)

**K<sub>f</sub>** : la constante de l'isotherme de Freundlich (mg.g<sup>-1</sup>)

**k<sub>i</sub>** : constante de vitesse de diffusion en (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>0.5</sup>)

**K<sub>L</sub>** : constante de Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>)

**m** : masse de l'adsorbant (g)

**n** : intensité d'adsorption

**N<sub>A</sub>** : nombre d'Avogadro

**q<sub>0</sub>** : quantité de phénol adsorbé initialement (mg.g<sup>-1</sup>)

**q<sub>ads</sub>** : quantité de phénol adsorbé à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>)

**q<sub>des</sub>** : quantité de phénol désorbé (mg.g<sup>-1</sup>)

**q<sub>e</sub>** : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>)

**q<sub>s</sub>** : capacité d'adsorption théorique de l'adsorbant (mg.g<sup>-1</sup>)

**q<sub>m</sub>** : capacité d'adsorption maximale (mg.g<sup>-1</sup>)

**q<sub>reg</sub>** : capacité d'adsorption de charbon régénéré (mg.g<sup>-1</sup>)

**q<sub>t</sub>** : quantité adsorbée à l'instant t (mg.g<sup>-1</sup>)

**R** : Constante des gaz parfaits (J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

**R<sub>L</sub>** : facteur de séparation

**S<sub>mol</sub>** : surface moléculaire du phénol (nm<sup>2</sup>)

**S<sub>occ</sub>** : surface occupée par le phénol g/m<sup>2</sup>

**T** : température absolue (°K)

**V** : volume de la solution (L)

**ε** : potentiel de Polanyi

# **Introduction générale**

## Introduction générale

La protection des ressources en eau, constitue un enjeu majeur du fait qu'elles sont constamment menacées, notamment par les activités industrielles et agricoles. L'altération de la qualité des eaux et de leur nature rendent leur utilisation risquée et perturbe aussi bien l'écosystème terrestre qu'aquatique, cette altération est dû essentiellement aux eaux usées issues de multiples origines qui sont rejetées sans traitements.

Lors de l'élimination des micropolluants par les traitements des eaux polluées, les processus d'adsorption sur charbon actif y sont largement appliqués. L'intérêt économique du procédé d'adsorption réside en la régénération possible du charbon actif en grain, ainsi, sa capacité d'adsorber est récupérée et sa réutilisation devient possible.

Plusieurs méthodes de régénération ont fait l'objet de recherche et développement des travaux à travers le monde, elles sont souvent appliquées aux charbons saturés en polluants organiques, notamment le phénol et ses dérivées qui ont été reconnus comme « polluants prioritaires » par l'Agence de Protection de l'Environnement [1, 2].

Parmi les procédés de régénération : la régénération thermique [3], la régénération chimique qui peut se faire en utilisant plusieurs régénérant comme : NaOH [4], les solvants organiques [5] tels que l'éthanol [6], l'acétone [7] et dymethylformamide [8]. Les charbons actifs en grain (CAG) peuvent être régénérés également en utilisant des fluides supercritiques [5, 9], des méthodes électrochimique [10] et microbiologique [11], les ultrasons [12, 10], les microondes [1] ainsi que la méthode sous vide [5].

Les méthodes de régénération thermique, n'est pas sans inconvénients, notamment la forte demande en énergie, la perte d'une quantité appréciable de charbon, les coûts élevés de régénération. La régénération par les micro-ondes, les fluides supercritiques et les ultrasons ainsi qu'électrochimique sont encore à l'échelle expérimentale et sont même loin de répondre aux exigences de l'industrie [13]

La régénération du CAG en utilisant des solvants organiques est une méthode qui s'avère intéressante et innovante. Selon Salvador *et al* (2015) [5], son efficacité peut atteindre 90%, même dans le cas du phénol. L'avantage de la régénération chimique par solvants organiques réside également dans le fait que la récupération des adsorbats notamment

couteux soit possible [5, 14], de même que les solvants par le processus de distillation [14]. Toutefois, ces solvants organiques restent polluants, toxique, couteux et non biocompatibles.

La recherche de produits alternatifs pour les solvants devient nécessaire, d'ailleurs Tobiszewski et Namiesnik (2017) [15] ont affirmé qu'il est beaucoup plus facile de remplacer des solvants problématiques par des solvants organiques écologiques que de passer à une technique utilisant des solvants alternatifs tels que les liquides ioniques ou les fluides supercritiques.

C'est dans ce contexte que l'implication du d-limonène comme solvant vert pourrait être une nouvelle étape pour redémarrer la régénération chimique par solvants vert [16].

C'est l'un des monoterpènes cycliques les plus utilisés, occupant une partie importante dans les huiles essentielles issues d'écorces d'agrumes [17], L'utilité de d-limonène réside en ses qualités de nettoyant et de dégraissant qui ont été reconnues et prises en considération [16] il est utilisé comme substitut des solvants organiques d'origine pétrolière [15].

Dans la littérature, aucune étude n'a été réalisée concernant l'utilisation du d-limonène comme solvant pour la régénération du charbon actif en grain, d'ailleurs ceci est l'objet d'étude du présent travail.

Le présent travail a pour objectif l'étude de la possibilité de régénérer un charbon actif granulaire chargé de phénol en utilisant du d-limonène comme solvant de régénération et de comparer cette efficacité avec celle de l'acétone. Les deux paramètres opératoires importants intervenants dans la désorption ont été étudiés, à savoir : le volume de solvant utilisé et la température. D'abord, l'efficacité du limonène a été étudiée en utilisant ce dernier seul ensuite en mélange avec l'acétone.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre exposera à travers une synthèse bibliographique les généralités sur l'adsorption sur charbon actif.

Le deuxième chapitre est consacré à la régénération chimique du charbon actif, et des généralités sur le solvant vert d-limonène, notamment sa synthèse et son devenir environnemental seront abordés.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des moyens matériels mis en œuvre, du protocole expérimental et de la méthode d'analyses dans le présent travail.

Le quatrième chapitre est dédié aux résultats expérimentaux, au début l'influence de la variation du volume de l'acétone et sa température sur la désorption est étudiée. La même étude est menée avec le solvant vert d-limonène. L'effet de l'application d'un mélange des deux solvants à différentes proportions sur la régénération du charbon actif a été étudié.

**Partie A**

**Synthèse bibliographique**

# **Chapitre I Généralités**

Le traitement de l'eau par adsorption sur charbon actif en grain est un procédé qui remonte à très longtemps. Le charbon actif en grain une fois saturé, pourrait être régénéré afin d'être réutilisé. Sa régénération fait appel à plusieurs méthodes, cependant, l'idéal serait d'appliquer la technique la moins coûteuse et la moins polluante.

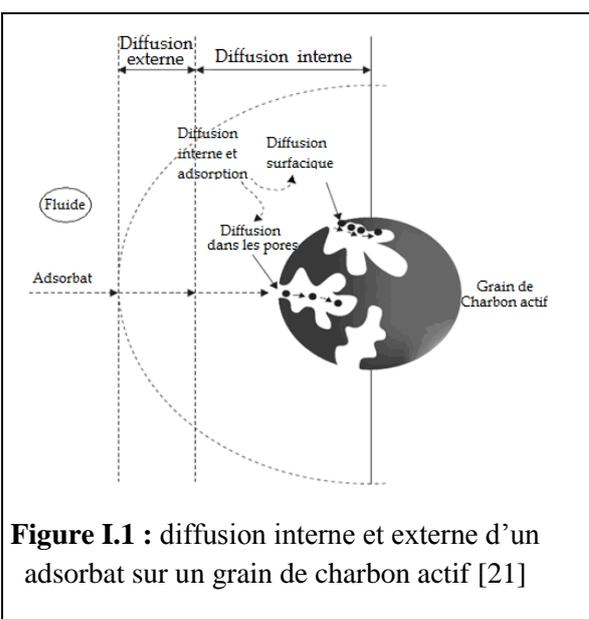
**I-1-Principe de l'adsorption sur charbon actif**

L'adsorption est un processus de séparation au cours duquel des molécules d'un fluide (liquide ou gaz) appelées adsorbats viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. C'est l'une des techniques de séparation les plus utilisées pour purifier des liquides et des gaz dans différents domaines, allant de l'industrie chimique et pharmaceutique, aux applications environnementales. Elle s'avère être le processus le plus efficace pour l'élimination des colorants, bactéries et composés organiques à partir des eaux usées [18].

L'adsorption s'effectue à l'interface de deux phases, solide-liquide, où le transfert de l'adsorbat est généralement caractérisé par soit la diffusion de la couche limite, soit la diffusion intra particulaire selon le processus [19] :

**1<sup>ère</sup> étape (la diffusion externe) :** diffusion des molécules de la solution vers la couche limite externe des particules (par diffusion et par convection) ;

**2<sup>ème</sup> étape (la diffusion extra-particulaire) :** transfert de l'adsorbat du film vers la surface de l'adsorbant : diffusion du film ou transport externe ;



**Figure I.1 :** diffusion interne et externe d'un adsorbat sur un grain de charbon actif [21]

**3<sup>ème</sup> étape (la diffusion intraparticulaire) :** diffusion de l'adsorbat de la surface des particules vers l'intérieur des pores : comprenant à la fois le transport de la molécule de l'adsorbat dans le pore et la diffusion de celui-ci à la surface du pore ;

**4<sup>ème</sup> étape (réaction de surface) :** la fixation de l'adsorbat sur les sites adsorbants : cette étape, qui constitue

L'adsorption, est une phase quasi instantanée en système isotherme et ne limite donc pas la cinétique globale de fixation.

Il existe deux types d'adsorption :

L'adsorption physique ou physisorption où 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 électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique.

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant [20].

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), tandis que pour la chimisorption, l'énergie de liaison est beaucoup plus forte et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [20].

**Tableau I. 1** : Facteurs définissant les deux types d'adsorption [21]

<b>Propriétés</b>	<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
Enthalpie d'adsorption	5 à 40 KJ.mol <sup>-1</sup>	40 à 800KJ.mol <sup>-1</sup>
Température (°C)	Proche ou en dessous de point de condensation du gaz	Illimité
Cinétique	Rapide	Variable et souvent lente
Formation de couche	Monocouche ou Multicouches	Monocouche
Spécificité des sites d'adsorption	Non spécifique	Très spécifique
Désorption	Facile par diminution de la pression ou augmentation de la température	Difficile, une température élevée est nécessaire pour rompre les liaisons
Molécule désorbée	N'est pas modifiée	Peut être modifiée

## **I-2-Le charbon actif**

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement, ils sont considérés comme efficaces, pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques des milieux gazeux et liquide grâce à leur excellente capacité d'adsorption qui dépend de leur structure poreuse bien développée et les caractéristiques

de leur surface. Ce sont des adsorbants à très large spectre et la plupart des molécules organiques se fixent sur leur surface [21].

Le charbon actif peut être obtenu via des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés [20], à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés tels que le bois, le charbon, la coquille de noix de coco, le coke du pétrole, la sciure [22], la balle du riz, la lignine, la tourbe et les goudrons de houille [23].

Outre les propriétés adsorbantes, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée [24].

Les pores du charbon actif sont classés d'après l'IUPAC en trois groupes [25], micropores dont le diamètre varie entre 0,4 à 2 nm, pour les mésopores il varie entre 2 et 50 nm et dépasse 50 nm pour les macropores, certains pores dont les extrémités sont fermées sont inaccessibles [26].

Du fait de la distribution assez large des tailles de ses pores, le charbon actif a des sélectivités plutôt faibles pour l'adsorption des molécules de tailles différentes. Il est possible d'augmenter les sélectivités par la préparation d'un charbon actif via des processus d'activation spécifiques [20].

La structure poreuse du charbon actif est considérée comme sa principale propriété physique qui contient de petites quantités de différents hétéroatomes comme l'oxygène et l'hydrogène. D'autres charbons actifs contiennent des quantités de matières minérales dépendant de la matière première utilisée dans leur fabrication. Par ailleurs, la présence ou l'absence de groupes de surface formés par les hétéroatomes qui peuvent se lier à l'atome de carbone donne lieu à des charbons actifs avec différentes propriétés chimiques [25]. Même si une légère polarité peut se produire par une oxydation de la surface du charbon actif, celle-ci est considérée essentiellement comme non polaire. En conséquence, le charbon actif n'a pas besoin de séchage préalable sévère et adsorbe de préférence les composés organiques non polaires ou faiblement polaires [20].

Selon leur application, les charbons actifs sont disponibles sous deux formes, soit en poudre ou en grains.

**I-2-1-Le charbon actif en poudre**

D'après Çeçen et Aktas (2012) [21], le charbon actif en poudre est largement utilisé dans les traitements des eaux potables, il peut être appliqué comme coagulant pour les fractions colloïdales dans la phase liquide.

Le charbon actif en poudre a l'avantage d'être moins cher que le charbon actif en grain, sa cinétique d'adsorption est rapide, présentant une grande surface directement accessible. Cependant, il présente des inconvénients vu sa régénération impossible et la difficulté d'éliminer les dernières traces d'impuretés sans addition d'un excès de charbon.

**I-2-2-Le charbon actif en grain**

Le charbon actif en grain est souvent sous forme de granules de charbon ou de coquilles broyées, dont la taille varie entre 1 et 5 mm.

**I-3-Facteurs influençant l'adsorption**

L'adsorption des polluants organiques sur le charbon actif en grain est influencée par les caractéristiques de l'adsorbant et l'adsorbat.

**I-3-1-Caractéristiques de l'adsorbant****a- Surface et taille des particules**

Selon Wang *et al* (2006) [27], la surface des particules de l'adsorbant est l'une des caractéristiques les plus importantes influant sur la capacité d'adsorption. La surface d'un adsorbant ne dépend pas de la taille de ses particules, pour un adsorbant poreux tel que le charbon actif en grain, une proportion importante de la surface se situe dans la structure interne des pores. La distribution de la taille des pores des grains du charbon actif indique que les micropores présentent la partie majeure de la surface spécifique.

La surface des particules peut être considérée comme externe lorsque la largeur des pores est supérieure à leur profondeur et interne lorsque ceux-ci ont une profondeur supérieure à leur largeur.

**b- La chimie de surface**

Lors de l'activation du charbon actif, des groupes polaires se forment en surface, cela a un effet sur la capacité d'adsorption. Dépendant de la température de l'activation, les

groupes fonctionnels acides jouent un rôle dans la diminution de la capacité d'adsorption d'adsorbats organiques. Par ailleurs, les oxydes des groupes carbonyles en surface de l'adsorbant font augmenter l'adsorption des composés aromatiques comme le phénol et le naphthalène [27].

### **I-3-2-Caractéristiques de l'adsorbat**

#### **a- La solubilité**

La solubilité de l'adsorbat est le paramètre le plus important à considérer, plus la molécule de l'adsorbat grossit, plus sa solubilité dans le solvant diminue et son degré d'adsorption augmente [27]. Alors qu'une forte solubilité signifie que les liaisons adsorbat-solvant sont plus fortes que les forces attractives entre l'adsorbat et l'adsorbant [21], par conséquent l'adsorption sera faible [27].

#### **b- Caractéristiques physique et chimique**

Généralement l'adsorption d'un composé augmente avec l'augmentation de sa masse molaire [27], ainsi qu'avec l'augmentation du nombre de groupes fonctionnels tels que les doubles liaisons ou les halogènes.

La polarité de l'adsorbat est également un facteur important à prendre en considération, le charbon actif a tendance à mieux adsorber les molécules non polaires que les molécules polaires.

Par ailleurs, la présence de groupes de substitution affecte l'adsorption des composés organiques, d'ailleurs, l'influence d'un groupe substituant dépend de sa position (ortho, meta et para). Les chaînes ramifiées sont généralement mieux adsorbées que les chaînes droites [21]. D'autre part, plus la longueur d'une chaîne augmente, plus le taux d'adsorption augmente [27].

Les arrangements spatiaux des atomes et des groupes dans une molécule influencent l'adsorption, en effet, un composé aromatique est en général mieux adsorbé qu'un composé aliphatique d'une même taille moléculaire [21].

### **I-3-3-La température**

L'adsorption implique des relations spécifiques entre les propriétés du charbon actif et l'adsorbat. De ce fait, l'effet de la température n'est pas le même avec tous les charbons

et adsorbats. L'ampleur de l'adsorption devrait augmenter avec la diminution de la température car les réactions d'adsorption sont exothermiques. Cependant, une température plus élevée augmente également la vitesse de diffusion de l'adsorbat à travers le liquide vers les sites d'adsorption, ce qui conduit finalement à une augmentation de l'adsorption [21].

#### **I-4-Théorie de l'adsorption**

La mise en contact d'un soluté dans une phase liquide avec un adsorbant mène à l'adsorption du premier sur la surface poreuse du deuxième. Un équilibre entre les deux phases va s'établir après un certain temps, ainsi la quantité adsorbée  $q_e(\text{mg.g}^{-1})$  peut être déduite selon l'équation :

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

Où :

$C_0$  : concentration du soluté à  $t=0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$m$  : masse de l'adsorbant (g);

$V$  : volume de la solution (L).

##### **I-4-1-Cinétique de l'adsorption**

La cinétique d'adsorption est l'étude de la vitesse d'un processus pour définir les facteurs influençant sur cette vitesse. L'étude de la cinétique nécessite un contrôle des conditions expérimentales. De telles études conduisent à des informations sur le mécanisme d'adsorption et les différentes étapes qui ont lieu avant la formation du complexe final adsorbat-adsorbant, et aident à développer des modèles mathématiques appropriés pour décrire les interactions [28].

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels, les plus cités dans la littérature sont [29] :

**I-4-1-1-Modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren**

L'équation de Lagergren est probablement le premier exemple connu décrivant la vitesse de l'adsorption dans une phase liquide, elle est parmi les équations les plus utilisées, particulièrement pour les cinétiques du premier ordre [28].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad [\text{I.2}]$$

Où:

$k_1$ : constante de la vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités adsorbées en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) à l'équilibre et à l'instant  $t$ .

L'intégral de l'équation [I.2] dans des conditions limites  $t=0, q_t=0$  et  $t=t, q_t=q_t$  est comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad [\text{I.3}]$$

Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ , où  $k_1$  est la pente de cette droite et  $\ln(q_e)$  en est l'ordonnée à l'origine.

**I-4-1-2-Modèle du pseudo-second ordre**

La cinétique du deuxième ordre peut être testée sur la base de l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad [\text{I.4}]$$

Où:

$k_2$ : constante de la vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

La séparation des variables suivie par intégration et application des conditions limites  $t=0, q_t=0$  et  $t=t, q_t=q_t$  mène à une équation linéaire comme suit :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [\text{I.5}]$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle, à savoir la constante cinétique  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>), peuvent être obtenues grâce à la représentation de  $\frac{t}{q_t} = f(t)$  où  $\frac{1}{q_e}$  est la pente et  $\frac{1}{(k_2 - q_e^2)}$  est l'ordonnée à l'origine.

Les hypothèses de ce modèle sont [30]:

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle de l'adsorption,
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface du l'adsorbant.

#### **I-4-1-3-La diffusion intraparticulaire**

Le transfert d'un adsorbat d'une phase aqueuse sur une phase solide suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées. Le soluté migre de la phase aqueuse vers la surface du solide en premier; la deuxième étape représente la diffusion à travers les espaces interparticulaires (diffusion externe). La troisième est la diffusion intraparticulaire, et en dernier, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les groupements actifs de l'adsorbat. Il est à noter que la dernière étape est plutôt rapide, ce qui laisse supposer que les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes contrôlant l'adsorption [29].

Pour les adsorbants poreux, la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur des pores doit être prise en considération afin de réaliser un bon modèle cinétique du processus. Weber et Morris ont proposé une simple équation pour obtenir la constante de vitesse de diffusion [28].

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad [I.6]$$

Où :

$k_i$  : constante de vitesse de diffusion en (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>0.5</sup>) ;

$q_t$  : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t ;

C : constante.

#### **I-4-2-Isothermes d'adsorption**

Les capacités des adsorbants à adsorber constituent le facteur le plus déterminant les performances des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître

les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisés par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée.

En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique. Les modèles les plus utilisés pour représenter l'isotherme d'adsorption sont :

#### **I-4-2-1-Modèle de Langmuir**

L'isotherme de Langmuir explique la couverture de surface en équilibrant les taux relatifs d'adsorption et de désorption (équilibre dynamique). L'adsorption est proportionnelle à la fraction de la surface disponible de l'adsorbant tandis que la désorption est proportionnelle à la fraction de la surface de l'adsorbant recouverte. L'équation de Langmuir peut être écrite comme suit forme linéaire [31].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad [I.7]$$

Où :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

$q_m$  : la capacité d'adsorption maximale de la monocouche ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

$C_e$  : la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;

$K_L$  : la constante de Langmuir.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée le facteur de séparation  $R_L$  [31]

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_L C_0)} \quad [I.8]$$

Où :

$K_L$  : la constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) ;

$C_0$  : concentration initiale la plus élevée de l'adsorbat ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

Les valeurs  $R_L$  indiquent que l'adsorption est défavorable lorsque  $R_L > 1$ , linéaire lorsque  $R_L = 1$ , favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et irréversible lorsque  $R_L = 0$ .

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité maximale ( $q_m$ ) et la constante de Langmuir  $K_L$  à partir de l'équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{C_e} \frac{1}{k_L q_m} \quad [I.9]$$

#### **I-4-2-2-Modèle de Freundlich**

Ce modèle est utilisé pour décrire les caractéristiques de l'adsorption sur des surfaces hétérogène [32]. L'équation de l'isotherme de Freundlich est comme suit :

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad [I.10]$$

Où :

$q_e$ : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

$K_f$  : la constante de l'isotherme de Freundlich;

$n$  : intensité d'adsorption ;

$C_e$ : la concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

La linéarisation de l'équation ci-dessus permet d'avoir l'équation suivante :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}k_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad [I.11]$$

#### **I-4-2-3-Modèle de Dubinin-Radushkevich**

Le modèle isotherme de Dubinin-Radushkevich suppose un caractère multicouche impliquant les forces de Van Der Waal, applicable aux processus d'adsorption physique, et constitue une équation fondamentale décrivant qualitativement l'adsorption de gaz et de vapeurs sur des adsorbants microporeux. Il est généralement appliqué pour différencier l'adsorption physique et chimique. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich se distingue par le fait qu'elle dépend de la température; donc lorsque les données d'adsorption à différentes températures sont tracées en fonction du logarithme de la quantité adsorbée par rapport au carré de l'énergie potentielle, toutes les données appropriées peuvent être

obtenues [31]. La forme linéaire de l'équation de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich s'exprime comme suit :

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{D-R} \varepsilon^2 \quad [I.12]$$

Où

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad [I.13]$$

Où :

$q_m$  : la capacité d'adsorption maximale théorique de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

$K_{D-R}$  : la constante de l'isotherme de D-R ( $\text{mol}^2 .\text{kJ}^{-2}$ ) ;

$\varepsilon$  : le potentiel de Polanyi ;

$R$  : la constante de gaz parfait ( $\text{J .mol.K}^{-1}$ ) ;

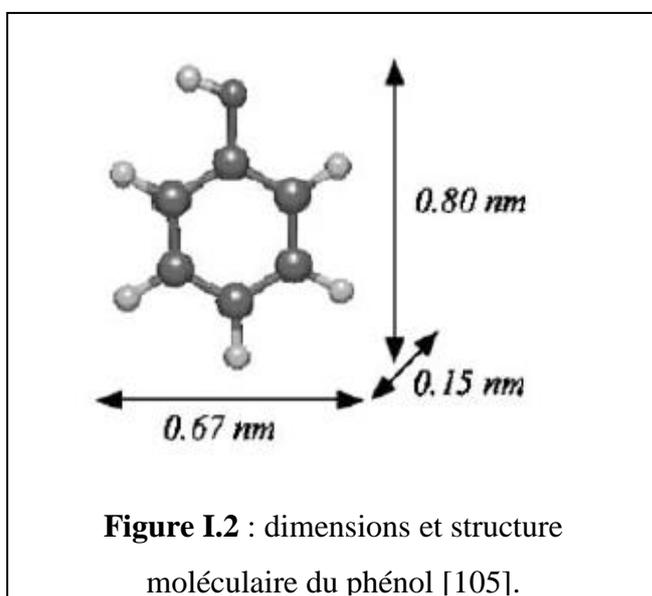
$T$  : est la valeur absolue de la température ( $^{\circ}\text{K}$ ).

L'énergie d'adsorption moyenne  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) peut être obtenue à partir de la valeur de  $K_D$  par l'équation [33]:

$$E = \frac{1}{(2k_{D-R})^{1/2}} \quad [I.14]$$

## I-5-Le phénol

### I-5-1- Propriétés physicochimiques



Le phénol est le premier composé organique appartenant à la catégorie des phénols, il est appelé également acide carbolique, benzophénol ou hydroxybenzène[34].

Le phénol est un solide cristallin à l'odeur particulière, ayant des points de fusion et d'ébullition faible et élevé respectivement. Le caractère

chimique (retrait ou donation d'électrons) ainsi que le mode de substitution - la position et le nombre de groupes fonctionnels attachés au cycle - peuvent altérer considérablement les propriétés du phénol [35]. Le phénol est très soluble dans l'eau, l'huile et dans plusieurs solvants [36].

### **I-5-2- Impacts environnemental et sanitaire**

Le phénol est nocif et extrêmement toxique même à de faibles concentrations et est classé de priorité élevée à cause de son effet néfaste sur la santé de l'être humain [37].

Il est mutagène à forte concentration en ayant le pouvoir d'être absorbé par la peau [36]. Le phénol rejeté constamment dans l'environnement à des concentrations élevées peut rester dans l'air, le sol et les eaux pendant longtemps [36].

La contamination des milieux aquatiques par le phénol est due en premier lieu aux eaux usées rejetées par les industries de la peinture, pesticides, industrie pétrolière et pétrochimique [36], ainsi que l'industrie du papier, cuir [38] et plastique [37].

La contamination par le phénol peut être due également aux produits chimiques ménagers. Il est présent dans les désinfectants et les antiseptiques ; produits médicaux ou pharmaceutiques, notamment les lotions pour le corps, les onguents, les bains de bouche et certains sprays oraux destinés à des fins anesthésiques ou pour le traitement des maux de gorge contiennent tous du phénol. Le phénol est également présent dans d'autres produits ménagers tels que les savons, les peintures et les laques, les eaux usées domestiques qui les contiennent sont généralement évacuées dans les milieux récepteurs [34].

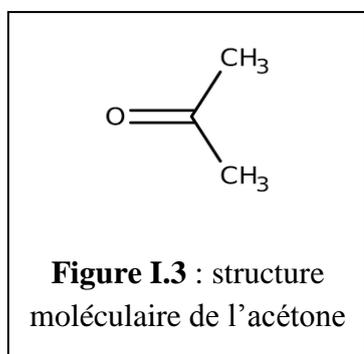
### **I-5-3-Règlementation**

A l'échelle nationale, le Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 a fixé la concentration de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  comme valeur maximale pour les rejets industriels [39].

La circulaire française de 29 septembre 2010, relative à la surveillance des micropolluants dans les eaux rejetées en milieux naturels par les stations de traitement des eaux usées, estime que la valeur maximale de phénol à ne pas dépasser est  $25 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ . Par ailleurs, l'Agence de la Protection de l'Environnement des Etats Unis a fixé une concentration limite de phénol pour les eaux de surface supérieure à  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  [19].

**I-6- L'acétone**

L'acétone est un liquide incolore, très volatil, il est totalement miscible avec l'eau ainsi que nombreux solvants organiques, notamment l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et les esters. Il est également un excellent solvant pour un grand nombre de produits organiques et minéraux.



**Figure I.3** : structure moléculaire de l'acétone

Sa formule chimique est C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O et elle est connue également sous les noms de Diméthylcétone, bêta-cétopropane et 2-Propanone. L'acétone est utilisée dans l'industrie des peintures, vernis, encres et colles.

Chez l'Homme, l'exposition à de fortes concentrations d'acétone provoque des effets déprimeurs du système nerveux central et une irritation des muqueuses [40].

**I-7- La régénération du charbon actif**

D'après Badosz (2006)[25], le charbon actif saturé ne peut plus être utilisé, il serait donc éliminé par incinération ou enfouissement sous terrain comme il peut être régénéré pour être réutilisé.

**I-7-1- La désorption**

La désorption représente le processus inverse de l'adsorption par lequel les molécules adsorbées se détachent de l'adsorbant. C'est un phénomène complexe et son étude est primordiale au même titre que l'adsorption.

**I-7-2-Procédés de régénération de charbon actif**

Le processus de régénération sur charbon actif a pour but d'éliminer les matériaux adsorbés auparavant et lui redonner sa capacité d'adsorber [27].

L'utilisation du charbon actif a été accompagnée par le développement et l'application d'un certain nombre de processus de régénération [21], à savoir : La régénération thermique ; par la vapeur ; par un fluide supercritique ; biologique ; par ultrasons ; électrochimique et chimique (par solvants organiques, électrolytes, tensioactifs).

Les processus de régénération du charbon actif ont été développés du fait que celle-ci présente divers avantages, d'où la diminution d'utilisation d'un charbon vierge à chaque

fois ainsi que la possibilité de récupération de produits adsorbés ayant une grande valeur commerciale [25].

### **a- La régénération thermique**

C'est la technique la plus couramment utilisée et se déroule en plusieurs étapes, à savoir [41]:

1. évaporation de l'eau ;
2. désorption des composés volatils (100-260°C) ;
3. pyrolyse et carbonisation des composés non volatils (200-650°C) ;
4. gazéification des résidus de pyrolyse à haute température (650-850 °C).

Des fours à microondes ont également été utilisés, puisqu'ils ont des avantages aussi bien environnementaux qu'économiques par rapport aux procédés classiques de chauffage.

La régénération thermique a pour inconvénient une consommation de l'énergie relativement élevée [25].

### **b-Régénération par la vapeur**

Cette méthode est la plus couramment employée pour les adsorbats ayant un point d'ébullition bas, d'ailleurs elle est effectuée à basse température. Lorsque le charbon est saturé, un flux de vapeur passe à travers un lit du charbon actif, souvent à contrecourant que celui du courant qui sature le charbon.

Cette méthode permet souvent de récupérer les adsorbats, toutefois, pour les composés solubles dans l'eau, d'autres processus additionnels tel que l'entraînement à la vapeur ou la distillation doivent être appliquée pour séparer l'adsorbat de l'eau [25].

### **c-Régénération biologique**

Le charbon actif saturé est régénéré biologiquement en le mettant en contact avec une population microbienne qui est capable de métaboliser les adsorbats [42].

Les bactéries utilisées sont uniquement aptes à réaliser les fonctions pour lesquelles elles ont été génétiquement programmées. Elles ne peuvent donc dégrader qu'un seul type de polluants. De plus, les conditions environnementales doivent être satisfaisantes pour que les réactions de catalyse enzymatique aient lieu à une vitesse significative. Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle mais elle a été initiée en laboratoire [41].

**d-Régénération par les ultrasons**

Les ultrasons sont les ondes à une fréquence supérieure à 16 kHz. Quand les ultrasons sont irradiés à travers un liquide, un cycle alterné de compression et réfraction adiabatique se produit dans le milieu [18]. Les ultrasons sont généralement classés en deux domaines suivant la puissance qu'ils peuvent transmettre au milieu réactionnel.

**e- Régénération par un fluide supercritique**

La régénération par extraction dans des fluides supercritiques (souvent le CO<sub>2</sub>) pour la désorption de composés adsorbés est possible. Dans ce processus, un gaz est chauffé à une pression donnée pour atteindre son point critique. La masse volumique du fluide est à un intermédiaire entre le gaz et le liquide permettant la dissolution des composés organiques. Cette méthode s'est avérée efficace pour la désorption de molécules organiques dans des charbons actifs. L'un des avantages d'utiliser le CO<sub>2</sub> comme agent de désorption est qu'il n'y a aucune altération du matériau adsorbant. Ce solvant apolaire va également pénétrer préférentiellement dans la porosité et déplacer l'eau préalablement imprégnée et adsorbée dans le matériau [43].

# **Chapitre II**

## **La régénération chimique du charbon actif**

La régénération chimique est l'une des plus importantes méthodes de régénération des charbons actifs, en effet, elle est apparue comme une alternative à la régénération thermique dans le but de réduire la consommation énergétique et améliorer l'efficacité de la régénération [5]. La régénération chimique fait appel à plusieurs types de regenerants tels les solvants organiques et NaOH, toutefois le développement de nouvelles méthodes doit prendre en considération non seulement le volet économique et l'efficacité de la régénération mais aussi son impact environnemental.

De ce fait, l'étude de l'opportunité de substitution des solvants d'origine pétrochimique par un solvant d'origine naturelle pour régénérer le charbon actif en grain s'avère une approche intéressante.

### **II-1- La Régénération par les électrolytes**

Les charbons actifs pour certains adsorbats peuvent être régénérés par des solutions de NaOH. Certaines études mènent la régénération par NaOH associée aux solvants et considèrent la régénération comme «régénération chimique». Ces méthodes utilisent non seulement différents agents de régénération, mais aussi différents mécanismes de régénération pour restaurer la capacité d'adsorption [5, 14].

### **II-2-La régénération électrochimique**

La régénération électrochimique fonctionne en partageant le courant électrique en tant qu'agent de régénération. Elle est basée sur le processus qui survient lorsqu'un adsorbant saturé est exposé à un courant électrique dans une cellule électrochimique. Les cellules électrochimiques sont constituées d'un réservoir contenant une solution d'électrolyte dans laquelle deux électrodes connectées à une source d'alimentation externe sont immergées. Une membrane échangeuse d'ions entre les électrodes est facultative. Les lits des charbons actifs saturés sont généralement maintenus à l'une des électrodes, cathode ou anode, permettant ainsi la régénération cathodique ou anodique [5].

### **II-3-La régénération du charbon actif par les solvants organiques**

La régénération du CAG par des solvants organiques est une méthode ayant une efficacité de régénération supérieure à 80–90% même pour le phénol [5]. En générale, elle est appliquée pour les procédés d'adsorption réversible telle que les traitements des eaux usées hautement contaminées [44]. Les propriétés chimique et physique d'un solvant

affectent son influence sur les réactions chimique. L'un des rôles des solvants est d'affaiblir l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [6].

La méthode de régénération par solvants organique présente plusieurs avantages, à savoir :

- Elle peut se faire rapidement in situ [7];
- Il n'y a pas d'attrition de charbon [5, 14]; ainsi, le remplacement le coût du charbon épuisé est évité;
- Il n'y a pas de dégradation de la surface de charbon ou de structure des pores [5], une perte minime de la capacité d'adsorption au cours des premiers cycles se produit [7];
- La récupération des adsorbats précieux est possible [5, 14], par ailleurs, les adsorbats peuvent être facilement éliminés en les combinant avec le solvant résiduel [7];
- L'élimination des solvants à partir des colonnes et leur récupération par la distillation peut être faite facilement [14] ;

Les inconvénients rencontrés lors de la régénération chimique avec des solvants organiques sont comme suit :

- Les solvants peu solubles dans l'eau sont adsorbés fortement sur le charbon actif, il est important de développer une méthode pour les désorber du charbon;
- La capacité d'adsorption totale du charbon soumis au traitement est loin d'être complètement rétabli ;
- Les solvants organiques utilisés comme regenerants sont coûteux.

#### **II-4-Travaux antérieurs sur la régénération chimique par solvants organiques**

Plusieurs travaux de recherche sur la régénération chimique du charbon actif en utilisant des solvants organiques ont été réalisés durant le siècle dernier. Selon Martin et Ng (1984) [45], depuis le début des années 1950, le chloroforme ou l'alcool ont été utilisés pour la désorption d'adsorbats organiques sur un lit de charbon actif.

Cooney *et al* (1983) [7], affirme que plus tard en 1963, Hamilton [46] a clairement montré qu'un mélange de dichlorure de propylène et méthanol forme un solvant supérieur pour la désorption des matières organiques.

De leur part, Cooney *et al* (1983) [7] ont évalué l'effet de la température et la vitesse d'écoulement sur la désorption de phénol, ils affirment que le volume et le type de solvant sont les facteurs les plus importants dans la désorption de phénol.

Les résultats obtenus par Martin et Ng en 1984 et 1985 lors la régénération chimique du charbon actif saturé, ont montré que l'efficacité de la solubilisation organique des régénérant sa diminué à mesure que leurs masse molaire et tailles ont augmenté et que la relation entre la masse molaire de l'adsorbat et du régénérant organique est significativement importante.

Salvador *et al* (2015) [5] ont réalisé une étude bibliographique approfondie sur toutes les méthodes de régénération du charbon actif. En ce qui concerne la régénération par solvants organique, ils indiquent que l'extraction de l'adsorbat de la surface du charbon par un solvant est un phénomène basé aussi bien sur la solubilité de l'adsorbat dans le solvant que sa solubilité dans le liquide pollué (généralement l'eau). Cette extraction dépend directement des interactions ci-dessous:

**-Solvant-adsorbant :** le solvant doit atteindre les sites actifs de l'adsorbant situés souvent dans les micropores où est retenu l'adsorbat, les solvants les plus efficaces sont les plus légers du fait qu'ils atteignent facilement les micropores.

**-Solvant-adsorbat:** la taille de la molécule du solvant et de l'adsorbat est un facteur important, si les molécules de l'adsorbat sont petites elles atteindront les micropores les plus profonds ce qui compliquera l'accès du solvant. De ce fait, il serait intéressant de choisir un solvant dont la molécule est plus petite par rapport à celle de l'adsorbat.

**-Adsorbant-adsorbant :** la régénération devient difficile lorsque l'adsorbat est fortement adsorbé, quelques chercheurs ont modifié les caractéristiques chimiques de charbon actif pour rendre facile la régénération.

Le tableau suivant est un récapitulatif des travaux antérieurs réalisés dont l'objet d'étude était la régénération chimique de charbon actif en grain.

**Tableau II. 1** : Travaux antérieurs sur la régénération chimique du CAG

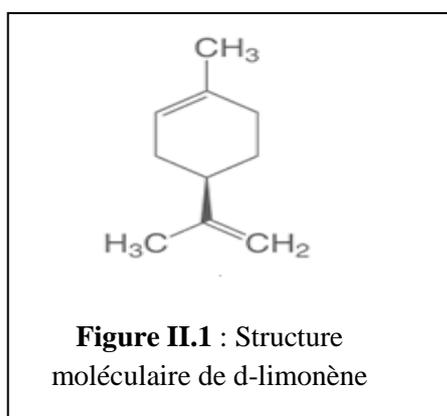
Solvants	Adsorbats	Mode de désorption	% de régénération	Efficacité de régénération	Référence
Méthanol	phénol	Soxhlet/continu	10,4/39,9	77,7	[48]/[49]/[7]
Méthanol	2-naphtol/2-MXphénol/2-Cphénol/cresol/2-Nphénol	e/batch Batch		79,1/37,4/50,6 /25,4/67,7	[47]
Méthanol	OC-phénol/MC-phénol	Batch	32/12		[50]
Méthanol	Phénol	Batch	78,2/83,5/90,5		[8]
<b>25°C/35°C/55°C</b>					
Cyclohexane	phénol	Soxhlet/continu	0,7/3,3		[48]/[49]
Acétonitril	phénol	Soxhlet/continu	10,6/48,8		[48]/[49]
Cellosolve	phénol	continue	1,5/54		[48]/[49]
1,4 dioxane	phénol	continue	12,4/58,5		[48]/[49]
Tetrahydrofuran	phénol	continue	11,3/43,5		[48]/[49]
DMF	Phénol	continue	26,8/70		[48]/[49]
DMF	Phénol	Batch	83,2/87,3/95,2		[8]
<b>25°C/35°C/55°C</b>					
Dodécanol	Phénol	continue	6,5/4,8		[48]/[49]
Benzene	Phénol	continue	16/51,1		[48]/[49]
Benzene	OC-phenol/MCphénol	Batch	22/7		[50]
Benzene	2-naphtol/2-MXphénol/2-Cphénol/cresol/2-Nphénol	batch		73,2/22,7/41,8 /1,5/55,3	[47]
chloroforme	phénol	continue	36,2		[49]
Acétone	phénol	Batch/continue		90,2/70	[7]/[51]
Acétone	Phénol	Batch	83,3/87,7/95,8		[8]
<b>25°C/35°C/55°C</b>					
Acétone	2-naphtol/2-MXphénol/2-Cphénol/cresol/2-Nphénol	batch		85,4/44,2/55,7 /42,9/81,1	[47]
Acétone	OCphénol/MCphénol	Batch	37/15		[50]
Acide formique	Phénol/aniline/benzylalchool/Benzylaldehyde/nitrobenzene	batch		98/84/98,2/ 90,5/91,8	[45]
Acide formique	2-naphtol/2-MXphénol/2-Cphénol/cresol/2-Nphénol	batch		67,7/32,9/47,9 /29,1/75,6	[47]
Acideacétique	Phénol/aniline/benzylalchool/Benzylaldehyde/nitrobenzene	batch		99/72/72,7/ 91,8/87	[45]
Acideacétique	2-naphtol/2-MXphénol/2-Cphénol/cresol/2-Nphénol	batch		92,7/32,9/47,9 /29,1/75,6	[47]
Ethanol	2-naphtol/2-MXphénol/2-Cphénol/cresol/2-Nphénol	Batch		74,4/36,3/52,8 /27,6/66,8	[47]
Ethanol	Phénol	Continue		68	[51]
Ethanol	OCphénol/MCphénol	Batch	38/24		[50]

10.% HCl	2-naphtol/2-MXphénol/2-	Batch	35/22,2/28,4/	[47]
	Cphénol/cresol/2-Nphénol		-27,6/1,4	
6M NaOH	2-naphtol/2-MXphénol/2-	Batch	66,1/26,3/36,4	[47]
	Cphénol/cresol/2-Nphénol		/5,2/72,4	
n-pentane	Eaux usées de cokéfaction		98,27	[44]

**MXphénol** :méthoxyphénol, **Cphénol** :chlorophénol, **OCphénol** :ortho-chlorophénol, **Nphénol** :nitrophénol, **METphénol** :méthachlorophénol, **DMF** :diméthylformamide

### II-5-Le d-limonène comme solvant vert

#### II-5-1-Propriété chimique



**Figure II.1** : Structure moléculaire de d-limonène

Le d-limonène est un liquide incolore possédant une odeur brillante, fraîche et propre, caractéristique des agrumes. Ce monoterpène combustible est soluble dans les solvants organiques et la plupart des huiles mais pratiquement insoluble dans l'eau [52].

Le limonène est une molécule chirale, et existe sous la forme de deux énantiomères : le d-limonène et le l-limonène. Le dipentène ou dl-limonène est le

mélange racémique des deux molécules (d-limonène et l-limonène). Sa formule est C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> et sa densité est de 0,8411 g/L, il est non toxique, faiblement volatil et son impact sur l'environnement est très faible, il est azéotrope avec l'eau à 97,4°C[53].

Ce solvant vert a plusieurs appellations, à savoir : d-limonène; R-1-méthyl-4-[1-méthyléthényle] cyclohexène; D-[+]-limonène; [R]-[+]limonène; [+]-4-isopropényle-1-méthylcyclohexène; p-mentha-1,8-diène; Carvène; Citrène; Hespéridène ; [+]-1-Méthyl-4-[1-méthyléthényle]cyclohexène [52].

#### II-5-2-Utilisation

L'intérêt croissant pour le d-limonène est dû à ses propriétés nettoyantes et dégraissantes, c'est un substitut des solvants pétroliers tels que le dichlorométhane, le toluène, l'hexane, le méthyléthyle cétone, l'acétone, le glycol éther, les solvants fluorés ou chlorés pour l'extraction de produits naturels. Il est impliqué dans la fabrication des insecticides (il été homologué comme insecticide aux Etats-Unis [52], des produits cosmétiques et parfumerie (parfums, savons, crèmes, lotions), et l'industrie alimentaire (arôme dans les

aliments et boissons)[53], des médicaments, et est également utilisé comme carburant potentiel pour les moteurs [54].

Le limonène est utilisé dans d'autres domaines, notamment comme monomère pour la fabrication des biopolymères [55], il a été également utilisé comme solvant alternatif pour l'extraction par soxhlet par Chemat *et al* (2012)[53].

Ce biosolvant est utilisé comme nettoyant des pâtes de soudage dans l'industrie de l'électronique et comme dégraissant de surfaces métalliques dans diverses industries de fabrication de produits métalliques ainsi que lors de travaux d'entretien mécanique [52].

### **II-5-3-Procédé de fabrication**

Le d-limonène est largement répandu dans la nature. Selon le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), il a été détecté dans plus de 300 huiles essentielles. Le d-limonène est un sous-produit de l'industrie des jus d'oranges, de citrons et de pamplemousses. Il est obtenu à partir de l'huile des pelures de ces agrumes dans laquelle sa concentration peut atteindre 97 % en poids [52].

D'après Zeboudj (2006)[56], dans le cas de l'orange, ils existent trois procédés d'extraction de l'huile essentielle:

- Les procédés mécaniques pour l'huile essentielle de zeste.
- La distillation pour les feuilles, les fleurs et, dans certains cas les fruits ou les jus de fruits.
- L'extraction par solvant pour les fleurs ou le distillat de fleurs.

L'écorce du fruit se décompose en deux parties, le flavedo qui forme la partie colorée et renferme les glandes à huile essentielle et l'albêdo, enveloppe blanche et spongieuse. L'huile essentielle des fruits étant contenue dans des poches ou des glandes, exerce une pression sur les parois de la poche. La technologie d'extraction consiste ainsi en l'éclatement des glandes par différents procédés, à savoir :

- Les procédés manuels et semi manuels pratiqués durant des siècles, et qui ont cédé le pas aux procédés mécaniques.
- Les procédés mécaniques sont de deux types :
  - 1- L'extraction du jus et de l'huile essentielle sont réalisées simultanément sans contact réciproque, c'est le cas de l'extracteur « FMC in line » utilisé par l'entreprise

nationale ENAJUC de Blida. Le fruit est distribué dans une coupelle pour la récupération du jus, tandis qu'en surface un jet d'eau entraîne l'émulsion d'huile essentielle exprimée de l'écorce par des doigts métalliques.

2- Les fruits circulent sur des rouleaux abrasifs et sont arrosés par une série de jets d'eau, l'émulsion eau-huile essentielle est recueillie dans un bac situé sous les rouleaux alors que les fruits sont dirigés vers l'extracteur de jus. L'émulsion est filtrée, décantée dans des bacs florentins puis centrifugée. C'est le cas de l'extracteur « polycirrus indelicato » utilisé par Conserverie Algérienne « NCA » de Rouiba.

Le principe d'abrasion et râpage reste le même pour d'autres types d'extracteurs

#### **II-5-4-Sécurité**

À faible dose le d-limonène est non toxique et sans danger pour l'humain. Il est en effet classé dans la catégorie GRAS « Generally Recognized as Safe » par l'administration américaine des aliments et drogues. L'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) et l'Organisation mondiale de la santé (OMS) en recommandent une dose journalière acceptable maximum de 1,5 mg/kg de poids corporel pour le d-limonène.

Chez l'humain le d-limonène est absorbé rapidement par voie pulmonaire et métabolisé également rapidement, il passe également à travers la peau mais beaucoup plus lentement [52].

Par ailleurs, il a été démontré que le limonène associé à d'autres terpènes peut être un agent anti cancer très efficace [17].

#### **II-5-5-Devenir environnemental**

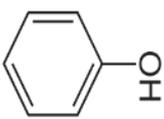
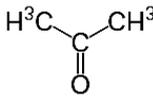
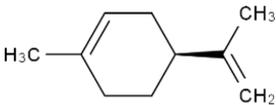
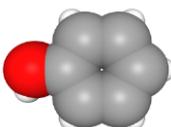
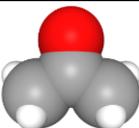
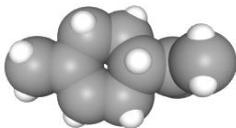
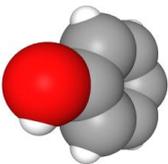
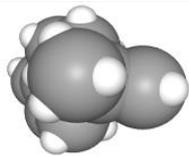
L'avantage principal de l'utilisation du d-limonène réside dans sa biodégradabilité [56, 57]. C'est une substance ubiquiste dans l'environnement, s'il est déversé sur le sol extérieur humide ou sec, le d-limonène devrait se volatiliser rapidement, cependant son adsorption pourrait atténuer ce phénomène. Son évaporation se produit également lors d'un déversement dans les cours d'eau. Par ailleurs, un phénomène de bioaccumulation chez le poisson pourrait être observé.

Le d-limonène rejeté dans l'atmosphère extérieure devrait se dégrader rapidement en réagissant avec les radicaux hydroxyles, l'ozone troposphérique et pendant la nuit avec les radicaux nitrates [52].

**II-5-6 caractéristiques physiques et chimiques du phénol, acétone et d-limonène**

Dans cette étude, la connaissance des caractéristique chimique et physiques de l'adsorbat (phénol) d'une part ainsi que l'acétone et le d-limonène (solvants de régénération chimique du charbon actif granulaire) d'autre part est nécessaire, et ce pour expliquer les résultats obtenus lors de l'adsorption et la désorption du phénol. Le **Tableau II.2** regroupe les caractéristiques chimiques et physiques du phénol, acétone ainsi que le d-limonène.

**Tableau II.2** : récapitulatif des caractéristiques du phénol, acétone et d-limonène

Caractéristiques	Phénol	Acétone	d-limonène
Formule chimique	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
Structure chimique			
Modèles remplissant l'espace (face) <sup>1</sup>			
Modèles remplissant l'espace (profil) <sup>1</sup>			
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	94,11[58]	58,08 <sup>1</sup>	136,23 <sup>1</sup>

<sup>1</sup><https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

---

Diamètre moléculaire (nm)	0,72 [58]	0,48 <sup>1</sup>	-
<hr/>			
Nombre de donneurs de liaison hydrogène <sup>1</sup>	1	0	0
<hr/>			
Nombre d'accepteurs de liaison hydrogène <sup>1</sup>	1	1	0
<hr/>			
Surface polaire topologique Å <sup>2</sup>	20,2	17,1	0
<hr/>			
Température d'ébullition (°C) <sup>1</sup>	182	56	176
<hr/>			

## **Partie B**

# **Partie Expérimentale**

# **Chapitre III**

## **Matériel et méthodes**

### **III-1-Matériel et produits chimiques**

L'étude de la désorption du phénol adsorbé sur un charbon actif en grain (**Sigma-Aldrich**) nécessite l'utilisation de différents produits chimiques et appareils, à savoir :

#### **Produits chimiques :**

- Acétone de pureté 99,5% (WWW prolabo CHEMICALS) ;
- Limonène de pureté 97% (Sigma-Aldrich) ;
- Phénol (BIOCHEM chemopharma).

#### **Matériels :**

- Verrerie de laboratoire ;
- Tamiseur électrique ;
- Shaker incubateur (HEIDOLPH) ;
- Spectrophotomètre UV-Visible (SHIMADZU UV MINI-1240) ;
- Étuve (MEMMERT UE-400) ;
- Balance électronique de précision (KERN).

### **III-2-Préparation du charbon actif**

Le charbon actif a été tamisé et la fraction comprise entre les diamètres des grains 1 et 1,25mm a été gardée. Avant son utilisation, ce dernier a été bouilli dans l'eau distillée pendant 2h, séché à 105°C jusqu'à masse constante puis mis dans un dessiccateur.

### **III-3-Caractérisation du charbon actifs en grain**

La surface spécifique, le volume des pores et la surface externe du charbon actif ont été déterminés suite à la réalisation des isothermes d'adsorption et désorption de l'azote à -196°C par l'analyseur de surface spécifique Quantachrom NovaWin2.(Voir Annexe I)

L'indice d'iode qui est la mesure du contenu de charbon actif en micropores [59]a été calculée selon la méthode standard **Lubrizol Standard Test Method, 2006** [60]. D'après Chae *et al* (2013) [61], le calcul de cet indice permet d'évaluer les propriétés physiques d'un charbon actif ayant subi une régénération en suivant la variation des valeurs de l'indice d'iode (voir annexe II)

La détermination des fonctions de surface a été réalisée par la méthode de Boehm [30], (voir annexe III)

**III-4-Protocole expérimental****III-4-1-Cinétique d'adsorption et de désorption**

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées en introduisant 50 mL d'une solution phénolique de 500 mg.L<sup>-1</sup> et 1g de charbon actif dans des erlenmeyers de 250 ml fermés et placés dans le shaker à une température et une vitesse d'agitation fixées à 30 °C et 150 tours par minute (tpm) respectivement.

Après l'obtention de l'équilibre, le charbon actif est récupéré rincé et séché à 105°C jusqu'à masse constante. En ce qui concerne le séchage de charbon, certains chercheurs travaillant avec le phénol ou ses dérivés affirment que l'humidité résiduelle après l'étape de l'adsorption empêche la régénération à cause de la formation d'un complexes eau-phénol sur la surface du charbon. Ils estiment alors que l'étape de séchage précédant la désorption est nécessaire pour éliminer cette humidité [5].

Une fois le charbon séché, il est mis en contact avec le solvant pour la désorption, autrement dit, il est régénéré afin de le réutiliser pour un deuxième cycle d'adsorption.

Les cinétiques de désorption sont effectuées de la même manière que celle pour l'adsorption. À des intervalles de temps, des échantillons sont prélevés et analysés.

L'adsorption du phénol sur le charbon actif suivie par sa désorption et l'analyse des filtrats ont permis de calculer les quantités en (mg.g<sup>-1</sup>) de phénol adsorbée  $q_{ads}$  et désorbée  $q_{des}$ , et de déduire les pourcentages de désorption du phénol en (%) et l'efficacité de régénération.

**a- Quantité de phénol adsorbée :**

$$q_{ads} = \left( \frac{C_i - C_e}{m} \right) V \quad \text{[III.1]}$$

Où :

$q_{ads}$ : la quantité de phénol adsorbé à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>) ;

$C_e$  : concentration du phénol dans la solution à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>) ;

$C_i$  : concentration initiale du phénol dans la solution (mg.L<sup>-1</sup>) ;

$V$ : volume du solvant (L)

**m** : masse de l'adsorbant (g).

**b- Quantité de phénol désorbée :**

$$q_{des} = \frac{(C_{des} V)}{m} \quad \text{[III.2]}$$

Où :

**q<sub>des</sub>**: la quantité de phénol désorbée (mg.g<sup>-1</sup>) ;

**C<sub>des</sub>** : concentration du phénol désorbé dans le solvant (mg.L<sup>-1</sup>) ;

**V**: volume du solvant (L) ;

**m** : masse de l'adsorbant (g).

**c- Taux de désorption :**

$$\% \text{désorption} = \left( \frac{q_{des}}{q_0} \right) \cdot 100 \quad \text{[III.3]}$$

% désorption : taux de désorption ;

**q<sub>des</sub>**: quantité de phénol désorbée (mg.g<sup>-1</sup>) ;

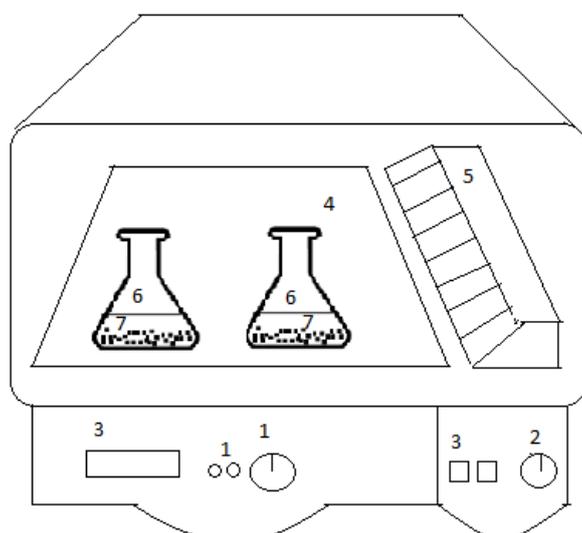
**q<sub>0</sub>**: quantité de phénol adsorbée initialement (mg.g<sup>-1</sup>).

**d- Efficacité de régénération**

$$\text{Efficacité de régénération} = \left( \frac{q_{reg}}{q_e} \right) \cdot 100 \quad \text{[III.4]}$$

**q<sub>reg</sub>** : capacité d'adsorption de charbon régénéré (mg.g<sup>-1</sup>) ;

**q<sub>e</sub>**: capacité d'adsorption du charbon vierge (mg.g<sup>-1</sup>).



- 1 Réglage de la vitesse d'agitation
- 2 Réglage de la température
- 3 Ecran d'affichage
- 4 Plaque d'agitation
- 5 Sortie de la chaleur
- 6 Erlenmeyer
- 7 Solution phénolique contenant du CAG

**Figure III.1** : photo et schéma du dispositif expérimental (shaker incubateur) utilisé pour les essais d'adsorption et désorption

### III-4-2-Analyse des échantillons

Les prélèvements des filtrats effectués durant l'adsorption et la désorption sont analysés par la méthode de complexation au 4-aminoantipyrine [19] (voir réactifs et mode opératoire de dosage en annexe IV). La mesure de la densité optique (DO) s'est faite par spectrophotométrie UV-visible à 510 nm (voir la courbe d'étalonnage du phénol (Annexe V))

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussions**

**IV-1- Caractérisation du charbon actif**

Avant de commencer l'étude des cinétiques d'adsorption et de désorption du phénol sur le charbon actif en grain, il est impératif de caractériser le charbon actif en grain utilisé, et ce pour mieux comprendre les deux processus.

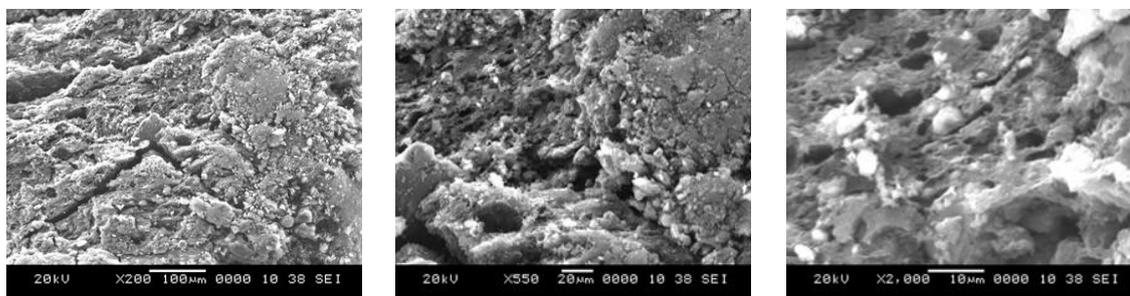
Les caractéristiques physiques sont récapitulées dans le tableau **IV.1**, les groupements de surface sont présentés sur le tableau **IV.2**, tandis que la morphologie de la surface du charbon actif est illustrée sur les figures **IV.1**.

**Tableau IV.1** : caractéristiques physiques du charbon actif vierge utilisé.

Diamètre (mm)	$1 \leq d_i \leq 1,25$
$d_i$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1,28
$d_{app}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	0,51
Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	476
Surface des micropores (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	210
Surface des macropores (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	266
Volume total des pores (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,52
Volume des micropores (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,090
Indice d'iode (mg.g <sup>-1</sup> )	571

**Tableau III.2** : groupements de surface du charbon actif en grain.

CAG	Carboxyl	Phénol	Lacton	Total acide	Total basique	Caractère
Résultats (meq.g <sup>-1</sup> )	0,01	0	0,74	0,75	0	Acide



**Figure IV.1:** Aspect général de la surface du charbon actif

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet de produire des images de la surface d'un échantillon. Des observations au Microscope Électronique à Balayage (MEB) ont été réalisées à différents agrandissements et ont permis de préciser la structure apparente du charbon actif **Sigma-Aldrich** utilisé dans cette étude.

La photographie du grossissement (x200) montre l'aspect général de la surface du charbon qui présente une structure irrégulière et plus ou moins compacte. Tandis que les photographies des grossissements 550 et 2000, montrent des vues plus détaillées de la surface du charbon. Celles-ci permettent de mettre en évidence de nombreuses cavités dont la taille est inférieure à  $10\mu\text{m}$ .

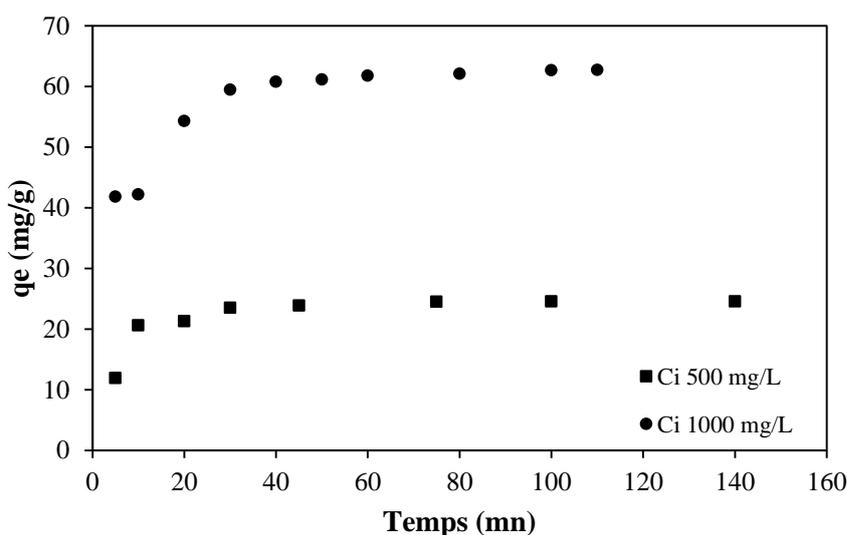
## IV-2-Adsorption

L'adsorption d'un composé sur du charbon actif est liée généralement à deux facteurs importants: la structure des pores et les caractéristiques chimiques de la surface [62].

Elle est caractérisée par deux études :

- L'étude de la cinétique permet d'identifier les phénomènes limitant,
- L'étude de l'isotherme permettant de caractériser la nature du processus.

### IV-2-1-Influence de la concentration initiale de phénol sur l'adsorption



**Figure IV.2:** Influence de la concentration initiale sur la quantité de phénol adsorbée.  $V=50\text{ mL}$ ,  $m = 1\text{ g}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ., vitesse d'agitation= 150 tpm

Sur la figure IV.2 on peut remarquer que les allures des courbes sont similaires pour les deux concentrations initiales. L'évolution temporelle de la quantité de phénol adsorbé montre que le temps d'équilibre a été atteint à environ 60 min pour les deux concentrations, indiquant ainsi que le temps d'équilibre est indépendant de la concentration initiale.

On observe deux régions cinétiques :

La première est caractérisée par un taux d'adsorption élevé et cela est dû au nombre de sites de charbon actif disponibles et plus élevé et la force motrice pour le transfert de masse est plus grande. Par conséquent, le phénol atteint facilement le site d'adsorption.

La deuxième où les courbes présentent un plateau correspondant à l'équilibre d'adsorption et la quantité de phénol adsorbé atteint une valeur constante.

Au fil du temps, le nombre de site diminue et les molécules non adsorbées s'assemblent en surface limitant ainsi la capacité d'adsorption. L'augmentation de charge du charbon avec l'augmentation de la concentration de phénol peut être due à une interaction  $\pi$ - $\pi$  plus élevée entre le phénol et la fonction de surface du charbon actif. L'interaction  $\pi$ - $\pi$  est généralement le mécanisme impliqué moyen de l'adsorption du phénol.

La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale où les capacités d'adsorption sont respectivement de 24,55 et 62,74 mg.g<sup>-1</sup>, cela peut être attribué aux interactions entre la surface et le phénol qui sont due aux liaisons chimiques, liaisons d'hydrogène ou les forces de Van der Waals [63]. L'interaction  $\pi$ - $\pi$  [64][65] et la formation des complexes donneur-accepteur sont généralement les mécanismes moyens impliqués dans l'adsorption du phénol [65].

Selon Raoul (2016) [66] et Abdelkreem (2013) [67], la concentration initiale fournit une force d'entraînement importante pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse de toutes les molécules entre la phase aqueuse et les adsorbants.

#### **IV-2-2-Modélisation de la cinétique d'adsorption**

Afin de modéliser le mécanisme d'adsorption d'un adsorbat sur un adsorbant, plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés, les mécanismes de contrôle du processus d'adsorption ont été évalués en utilisant les modèles cinétiques de pseudo-premier et second ordre et de la diffusion intraparticulaire.

La forme linéaire du modèle de pseudo-premier ordre et pseudo second ordre sont illustrée sur la figure IV.3 et IV.4 respectivement, les constantes cinétiques des deux modèles sont présentées sur le tableau IV.3.

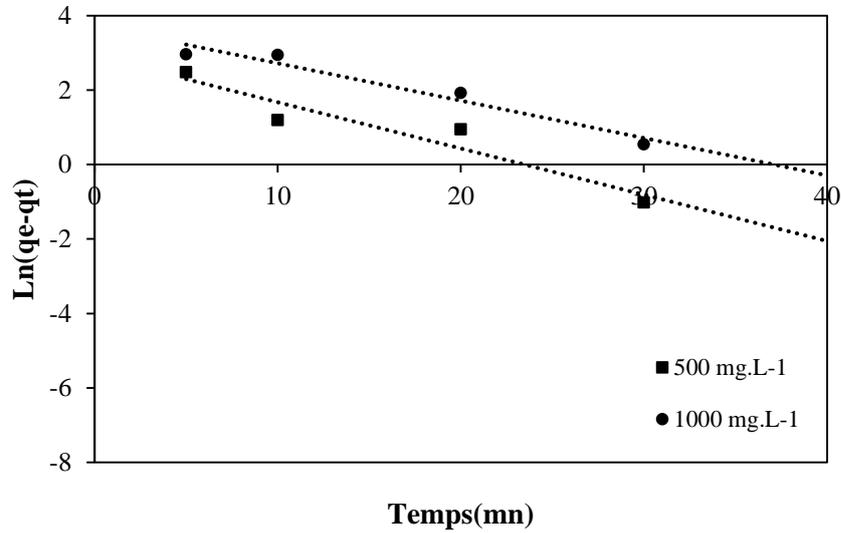


Figure IV.3 : Représentation de la forme linéarisée du Modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain

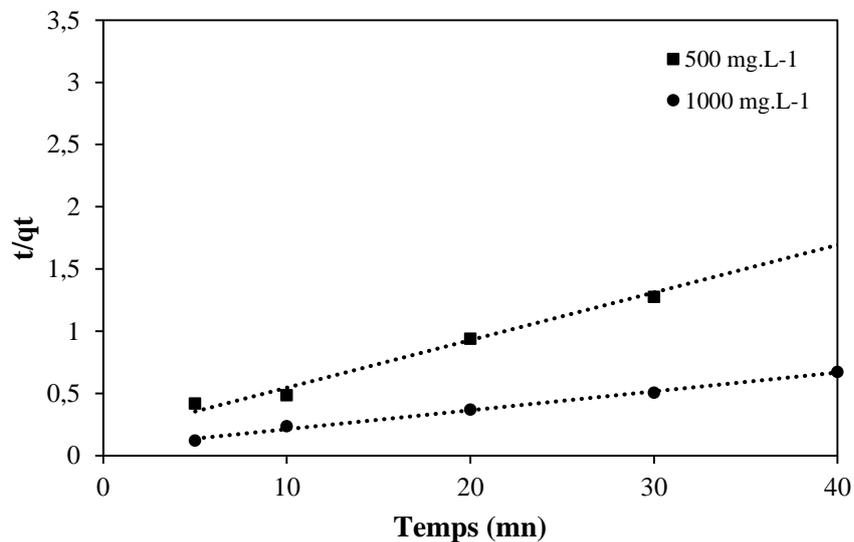


Figure IV.4 : Représentation de la forme linéaire du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain.

**Tableau IV.3 :** Paramètres des cinétiques d'adsorption du phénol pour les concentrations initiales 500 et 1000 mg.L<sup>-1</sup>.

<u>C<sub>i</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</u>	<u>Pseudo premier ordre</u>			<u>Pseudo second ordre</u>			
	<u>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</u>	<u>q<sub>e</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</u>	<u>R<sup>2</sup></u>	<u>k<sub>2</sub> (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</u>	<u>q<sub>e</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</u>	<u>R<sup>2</sup></u>	<u>q<sub>e</sub>exp (mg.g<sup>-1</sup>)</u>
500	0,12	18,17	0,951	0,0088	26,17	0,993	24,55
1000	0,1	41,26	0,909	0,0037	65,78	0,994	62,74

A partir des valeurs obtenues sur le tableau **IV.3**, le modèle de pseudo-premier ordre n'a pas été en mesure de donner des prédictions raisonnables pour l'ensemble de la période d'adsorption. Par contre le modèle de pseudo second ordre la décrit parfaitement.

De plus, les quantités de phénol adsorbé à l'équilibre sont proche des résultats expérimentaux. Cela suggère aussi qu'il peut être appliqué pour prédire la quantité d'adsorption à différents intervalles de temps de contact et à l'équilibre.

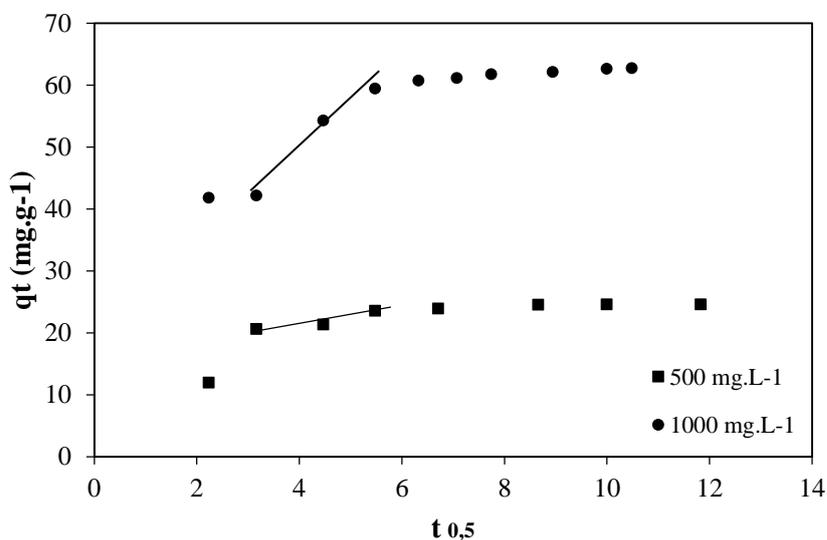
D'ailleurs d'après Aarfane et al [68], l'équation du modèle de pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant, ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle du pseudo second ordre est basé sur l'hypothèse que l'étape limitant la vitesse peut être la chimisorption [69]qui implique les forces de valence par partage ou échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat[70, 71]. Il est à noter que la constante cinétique diminue avec l'augmentation des concentrations initiales. Cela montre l'importance de la diffusion interne dans la cinétique globale d'adsorption. Cela peut être lié au fait que le nombre de pores disponible s'amenuise au fur et à mesure de leur occupation. Ou alors à leur blocage par un encombrement stérique exercé par les molécules adsorbées sur la surface du charbon, ce qui ralentit éventuellement le processus d'adsorption.

L'adsorption est un processus en plusieurs étapes impliquant le transport des molécules d'adsorbat de la solution aqueuse à la surface des particules solides puis suivie de la diffusion des molécules de l'adsorbat à l'intérieurs de pores (diffusion intraparticulaire).Si l'expérience se déroule en batch, avec une agitation rapide, il est possible que le transport de l'adsorbat de la solution vers les pores de l'adsorbant est

l'étape qui contrôle de la vitesse [72]. Son effet pour les deux concentrations initiales est présenté sur la **Figure.IV.5**.

Les deux courbes présentent des allures plus ou moins similaires, elles débutent par une petite partie incurvée suivie d'une partie linéaire puis d'un plateau.



**Figure IV.5 :** Représentation du modèle de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain

Franca *et al*(2009)[73] attribuent la partie incurvée initiale à la diffusion en solution et la partie linéaire à la diffusion intraparticulaire, cette partie linéaire de la courbe correspond à la période pendant laquelle la diffusion intraparticulaire contrôle l'adsorption. La première région qui correspond à l'adsorption en surface externe peut être attribuée à la diffusion du film. La seconde est l'étape d'adsorption progressive où la diffusion intraparticulaire est le facteur limitant. Cela confirme que la diffusion intraparticulaire n'était pas le seul facteur limitant le mécanisme dans le processus d'adsorption.

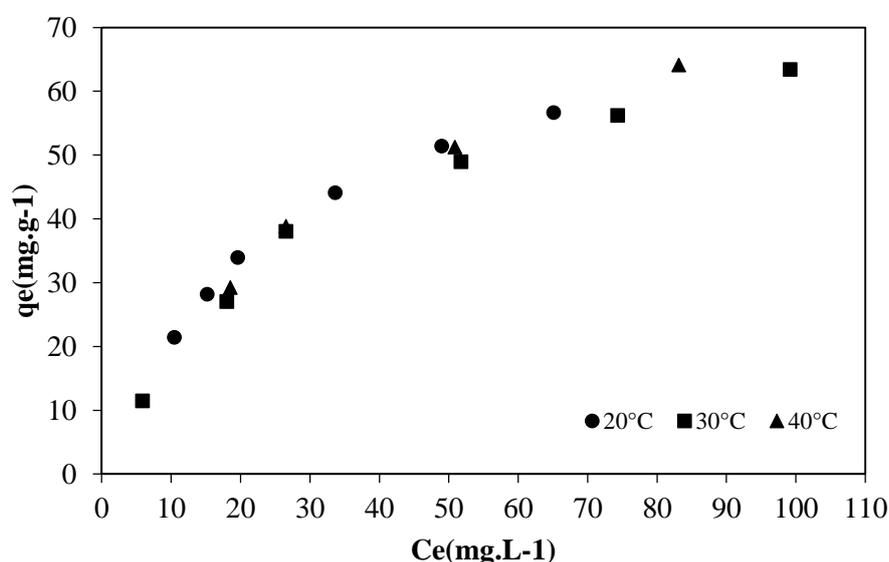
Les paramètres de ce modèle sont sur le tableau **IV.4**, (si la courbe passe par l'ordonnée à l'origine ( $C = 0$ ), la diffusion intraparticulaire serait l'étape de contrôle de la vitesse de diffusion [73]), or, les valeurs obtenues (tableau **IV.4**) indiquent que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape de contrôle de la vitesse, dont la constante augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de phénol.

Tableau IV.4 : Paramètre de la diffusion intraparticulaire

$C_0$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_i$	C	R <sup>2</sup>
500	1,23	16,41	0,878
1000	7,53	19,03	0,977

### IV-3-Les isothermes d'adsorption

L'équilibre d'adsorption de phénol sur le charbon actif a été réalisé à trois températures différentes 20, 30 et 40°C en mettant en contact 1g de charbon actif avec 50 ml de solutions de différentes concentrations allant de 200 à 1250 mg.L<sup>-1</sup>.



**Figure IV.6 :** Isothermes d'adsorption de phénol sur charbon actif en grain, Volume des solutions =50 mL, masse de charbon = 1g, vitesse d'agitation 150 tpm.

La figure IV.6 montre les isothermes d'adsorption obtenues par le tracé des quantités de phénol adsorbé à l'équilibre ( $q_e$ ) en fonction des concentrations de phénol dans les solutions à l'équilibre ( $C_e$ ).

Les isothermes d'adsorption permettent de comprendre les mécanismes d'interactions entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat [74]. Afin d'étudier la nature du phénomène d'adsorption, la forme de l'isotherme est le premier outil expérimental à prendre en compte.

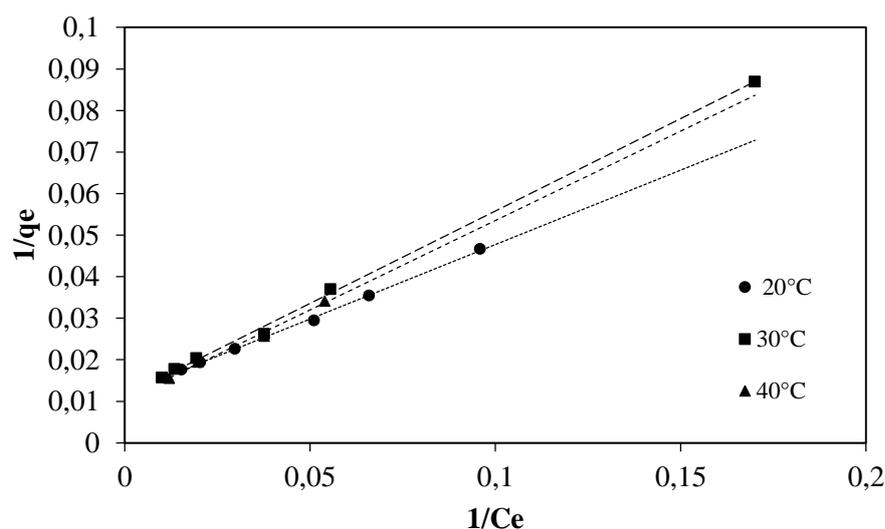
On constate que dans notre cas, la température dans le domaine considéré influe peu sur la quantité adsorbée de phénol.

Les isothermes ont été classées selon la classification de Giles en quatre groupes principaux : L, S, H et C[75]. Selon cette classification, les isothermes sur la figure IV.6 présentent une courbe en L caractéristique d'une hausse initiale raide et une courbure concave à de faibles concentrations d'équilibre typiques par un plateau ou limite de saturation qui signifie que plusieurs sites dans la surface de l'adsorbant sont remplis, il devient plus difficile pour une molécule non adsorbée de trouver un site encore libre[76].

Les données d'équilibre obtenues pour l'élimination du phénol ont été modélisées avec les modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Raduskevich.

#### IV-3-1-. Isotherme de Langmuir

La figure IV.7 illustre la forme linéarisée de modèle de Langmuir, les constantes calculées du modèle sont indiquées dans le tableau IV.6.



**Figure IV.7 :** Modèle de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain

D'après De Oliveira Penalver (2011) [30], dans l'adsorption en phase liquide, le modèle de Langmuir est l'un des plus utilisés dans la littérature. Il repose sur des interactions chimiques entre les molécules de soluté et l'adsorbant.

Ce modèle suppose que l'adsorption se produit en une seule couche (formation de monocouche moléculaire) et que la surface adsorbante contient un nombre limité de sites identiques [32] où est localisée l'adsorption, ces sites sont spécifiques et ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site [30].

Le modèle de Langmuir repose sur plusieurs hypothèses, à savoir:

- Tout les sites sont d'énergie équivalente et la surface est supposée uniforme [77];
- Il n'y a pas de transmigration de l'adsorbat dans le plan de la surface [77];
- La réaction est instantanée et réversible [30];
- La chaleur de l'adsorption est indépendante de la surface et donc indépendante du nombre de molécules déjà adsorbées [30].

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation [78]. Les facteurs de séparation obtenue  $R_L$  sont de 0,024, 0,028 et 0,029 L.mg<sup>-1</sup> pour 20, 30 et 40°C respectivement, indiquant ainsi que le processus d'adsorption est favorable.

En considérant que  $q_m$  (**Tableau IV.6**) représente la capacité maximale d'adsorption en monocouche (d'après le modèle de Langmuir), la surface occupée  $S_{occ}$  par l'adsorbat (phénol) peut être calculée selon l'équation **[IV.1]** [30] :

$$S_{occ} = q_m \cdot N_A \cdot S_{mol} \quad \text{[IV.1]}$$

Où :

$N_A$  : nombre d'Avogadro  $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;

$S_{mol}$  : surface de la molécule de phénol  $0,45 \text{ nm}^2$  [58].

Il est à noter, qu'à de faibles concentrations, les molécules de phénol s'adsorbent de manière à ce qu'elles soient parallèles à la surface, tandis qu'à des concentrations plus élevées, l'accessibilité à la surface pour les molécules individuelles diminue, ainsi, les molécules doivent changer leur disposition en position verticale pour permettre un rassemblement plus rapproché où elles sont parallèles les unes aux autres [35].

La surface occupée par le phénol a été calculée, les résultats obtenus sont mentionnés sur le tableau **IV.5**.

Les valeurs  $S_{occ}$  indiquent que les molécules de phénol n'ont pas occupé toute la surface du charbon actif. Les groupes fonctionnels de la surface de l'adsorbant jouent un rôle déterminant du processus de l'adsorption [2]. En se référant au tableau **IV.2**, il peut être remarqué que la surface du charbon actif présente un caractère acide.

Dans la physisorption, la seule attraction entre les espèces adsorbées et la surface résulte des forces de van der Waals. Mais l'interaction d'une molécule avec une surface donnée dépendra également de la présence de toute espèce adsorbée. Les plus courants sont l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le phosphore et le soufre présents sous forme d'hétéroatomes ou / et sous forme de groupes fonctionnels. Il en résulte en surface, une hétérogénéité chimique.

Lors de l'approche de la molécule vers la surface, l'énergie moléculaire et la configuration électronique changent, y compris l'orientation angulaire, la modification des angles des liaisons internes, de même que les longueurs de liaison, la position de la molécule à la surface et la distribution des charges électriques. La présence de radicaux (-OH) implique une polarisation de la liaison ( $\varphi$ -OH), le radical phényle ( $C_6H_5$ ) est donneur d'électrons par délocalisation des liaisons, alors que le groupe hydroxyle (-OH) est accepteur d'électrons, Il y aurait un effet électrique, Phénol:  $\varphi-OH \Rightarrow \varphi^{\delta+} \rightarrow OH^{\delta-}$ , délocalisation des charges électriques et création d'un dipôle électrique ( $\delta^+$ ,  $\delta^-$ , charges électriques inductives). La nature de la surface oriente les molécules (effet inductif) et les laisse s'adsorber, le groupe (-OH) en avant (la surface est acide dans ce cas). L'effet de la polarisation implique une position préférentielle pendant le mécanisme d'adsorption. Un autre acteur intervient dans la limitation de l'adsorption est la taille des molécules, Bien que l'effet de la polarisation implique une position préférentielle et peut être bénéfique à l'adsorption, l'aire de la section transversale de la molécule qui s'ajoute à l'effet stérique, peuvent perturber considérablement l'adsorption [79].

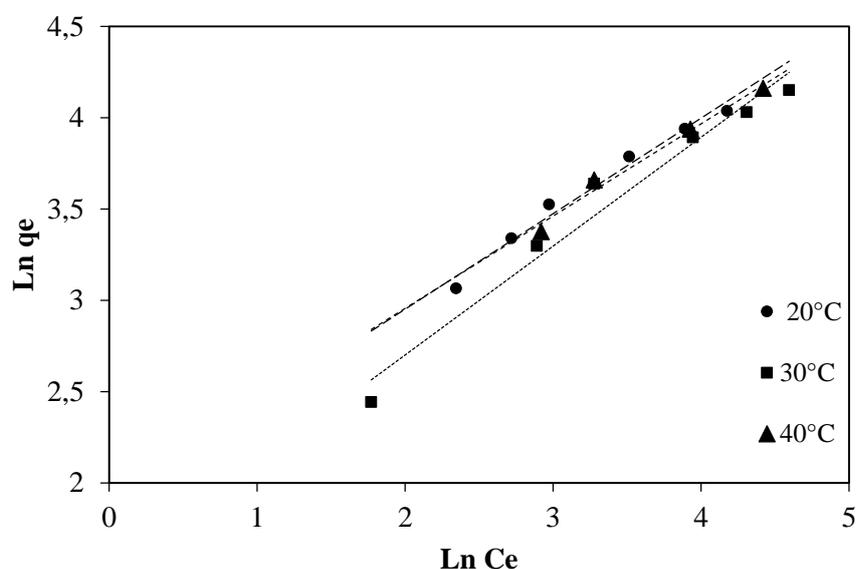
**Tableau IV.5 :** surfaces occupées par le phénol pour trois températures

Températures (°C)	20	30	40
$S_{occ} (m^2.g^{-1})$	242	253	270
$S_{nonocc} (m^2.g^{-1})$	234	223	206

### IV-3-2- Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est à l'origine de nature empirique, mais a ensuite été utilisée pour l'adsorption sur des surfaces hétérogènes ou des surfaces des sites d'affinités variées la valeur de n, la constante de Freundlich, est un paramètre empirique qui varie avec le degré d'hétérogénéité indiquant le degré de non-linéarité entre la capacité d'absorption et la concentration non adsorbée.

La linéarisation du modèle de Freundlich est illustrée sur la figure IV.8, à partir de ces droites les constante empirique  $n$  et  $K_f$  ont été déterminées (tableau IV.6).



**Figure IV.8 :** Modèle de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain

$K_f$  est un indicateur approximatif de la capacité d'adsorption, tandis que  $n$  indique l'intensité de l'adsorption dans le processus. Lorsque  $n > 1$ , l'adsorption qui a lieu est bonne [33]. Le paramètre  $n$  caractérise également l'hétérogénéité du système dans l'adsorbant, dans l'adsorbat ou les deux [71].

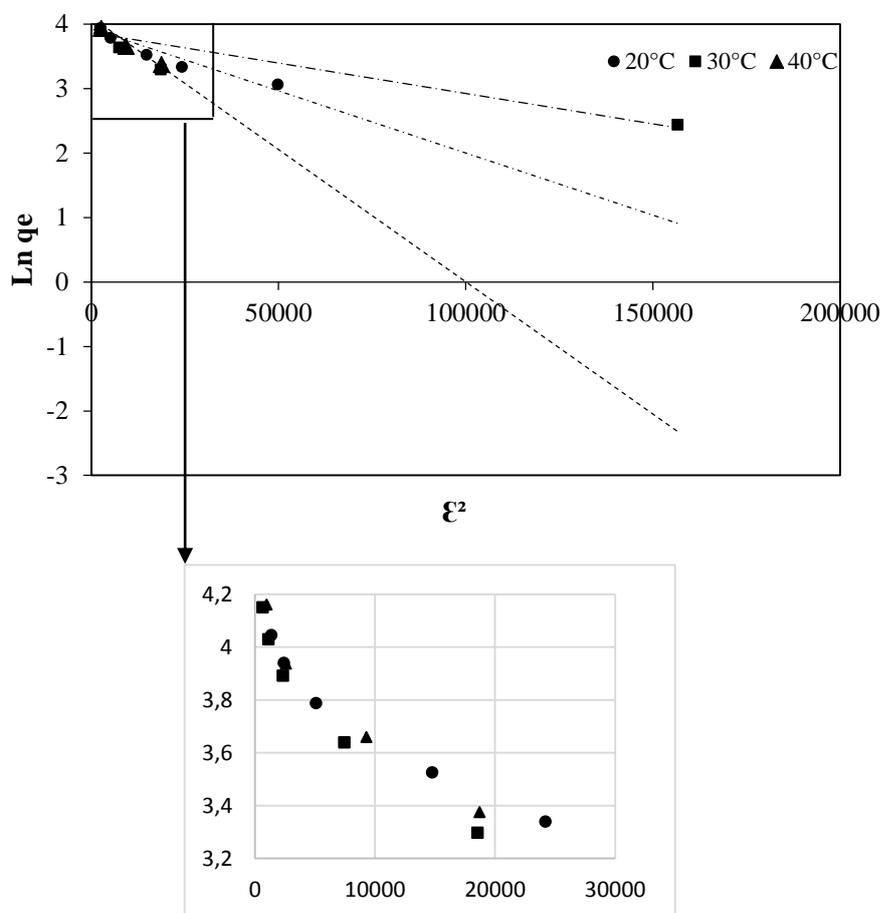
D'après les résultats mentionnés sur tableau IV.6, les valeurs de  $n$  sont 1,91/ 1,67 et 1,98 pour 20, 30 et 40°C respectivement indiquant ainsi que l'adsorption de phénol sur ce charbon actif en grain est favorable.

### IV-3-3- Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Le modèle isotherme de D-R est un modèle empirique qui est généralement appliqué pour exprimer un mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur des surfaces hétérogènes et pour différencier l'adsorption physique et chimique.

Une caractéristique distinctive de l'isotherme D-R est le fait qu'il dépend de la température; par conséquent, lorsque les données d'adsorption à différentes températures sont tracées en fonction du logarithme de la quantité adsorbée par rapport au carré de l'énergie potentielle, toutes les données appropriées peuvent être obtenues [80].

La présentation linéaire de ce modèle sur la figure IV.9 permet de déduire les constantes  $q_m$  et  $k_D$  présentés et tableau IV.6.



**Figure IV.9 :** Modèle de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain

L'énergie d'adsorption moyenne  $E$  a été calculée en tenant compte de la valeur de  $k_{D-R}$ , la valeur de  $E$  est utile pour estimer le type de processus d'adsorption. Selon Radjenovic (2015) [33], si  $8 < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$  le processus d'adsorption est suivi d'un échange d'ions, et si  $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , l'adsorption est de nature physique.

Comme il est montré sur la Tableau IV.6, les valeurs respectives de  $E$  pour les trois températures (20, 30 et 40°C) sont de 0,158/ 0,235 et 0,129  $\text{kJ mol}^{-1}$ , ce qui implique une physisorption.

En se référant au tableau IV.6, les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich extrapolées à partir des équations de ces modèles et en tenant compte des valeurs des coefficients  $R^2$ , il apparaît que le modèle de Langmuir exprime

mieux le type d'adsorption avec des coefficients de corrélation  $R^2$  respectifs de 0,999/ 0,999 et 0,992 pour 20, 30 et 40°C. De ce fait, les molécules de phénol pourraient être adsorbées en monocouches avec des quantités maximale de phénol adsorbé atteignant 84/ 89 et 94 mg.g<sup>-1</sup> respectivement.

**Tableau IV.6:** les constantes des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption de phénol sur charbon actif

Modèle d'adsorption	Paramètres	Températures (°C)		
		20	30	40
<b>Langmuir</b>	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	84,03	89,28	94,33
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,033	0,025	0,024
	$R_L$	0,024	0,028	0,029
	$R^2$	0,999	0,999	0,992
<b>Freundlich</b>	$1/n$	0,52	0,59	0,50
	$n$	1,91	1,67	1,98
	$K_f$ (mg.g <sup>-1</sup> )	6,72	4,51	6,95
	$R^2$	0,981	0,969	0,983
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	50,92	47,46	60,34
	$K_{D,R}$ (mol <sup>2</sup> /KJ <sup>2</sup> )	2.10 <sup>-5</sup>	9.10 <sup>-6</sup>	4.10 <sup>-5</sup>
	$E$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	0,158	0,235	0,129
	$R^2$	0,91	0,850	0,94

## IV-3-4- Etude thermodynamique

Afin de mieux comprendre la nature des interactions mises en jeu lors de l'adsorption, il est intéressant de calculer les paramètres thermodynamiques d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption pour en déduire les mécanismes d'adsorption.

Les paramètres thermodynamiques à savoir : l'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$  (J.mol<sup>-1</sup>), l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$ (KJ.mol<sup>-1</sup>) et l'entropie standard  $\Delta S^\circ$ (J.mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes [81] :

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad [\text{IV.2}]$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \text{Ln } K_D \quad [\text{IV.3}]$$

$$\text{Ln } K_D = \left( \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad [\text{IV.4}]$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad [\text{IV.5}]$$

Où :

**K<sub>D</sub>**: Constante de distribution (g.L<sup>-1</sup>);

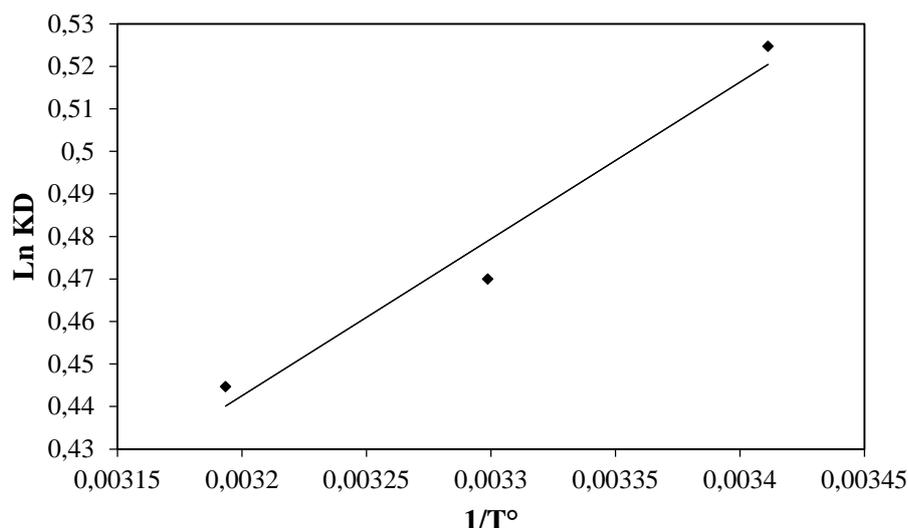
**q<sub>e</sub>** : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>);

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg.L<sup>-1</sup>) ;

**R** : Constante des gaz parfaits (J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>);

**T** : Température absolue (°K).

Les valeurs de l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ) pour les trois températures ont été calculées à partir des expérimentations. Les valeurs du changement d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) ont été déduites à partir de la pente et interception de **Ln K<sub>D</sub>** en fonction de **1/T** (figureIV.10). Les résultats obtenus son illustré sur le tableau IV.7.



**Figure IV.10 :** Représentation de  $\text{Ln}(K_D)$  en fonction de la température ( $1/T^\circ$ )

**Tableau IV.7 :** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du phénol sous trois températures

T (°K)	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
293,15	-1,276		
303,15	-1,184	-3,064	-6,12
313,15	-1,155		

L'énergie libre  $\Delta G^\circ$  représente l'énergie disponible pour que le processus d'adsorption eu lieu [82], les résultats obtenus par notre étude thermodynamique révèle des valeurs négative de  $\Delta G^\circ$  indiquant la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption.

Il est à noter que les valeurs de  $\Delta G^\circ$  obtenues sont inférieures à 10 KJ.mol<sup>-1</sup> mettant ainsi en évidence que le phénomène d'adsorption est physique [83]. Les valeurs de l'énergie libre calculées pour les trois températures se rapprochent étroitement indiquant que la température influe peu sur l'adsorption.

La mesure de  $\Delta H^\circ$  permet l'obtention des informations concernant les interactions adsorbant-solvant et solvant-adsorbant lors de l'adsorption [83].

La valeur négative de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  obtenue pour l'adsorption du phénol sous les trois températures indique que les réactions d'adsorption sont exothermiques, il serait possible que les liaisons adsorbant-adsorbant actif soient faibles [71].

Par ailleurs, selon Benhamed (2015) [84] : d'après certains auteurs, l'effet de l'eau pourrait même être prépondérant lors de l'adsorption de phénol en solution. Cet effet est appelé l'effet de solvant, et il correspond aux interactions entre les fonctions situées sur la surface du charbon et la molécule d'eau. Certains auteurs affirment que la nature des interactions est la même pour l'eau et le phénol, c'est-à-dire une liaison hydrogène entre l'hydrogène de chacune de ces molécules et l'oxygène de la fonction acide du charbon actif. Les molécules d'eau sont ainsi adsorbées et certains sites ne sont plus accessibles au phénol.

De sa part, Sobiesiak (2017) [35], affirme que de nombreux chercheurs ont constaté une diminution de la quantité de phénol adsorbé lorsque la surface du charbon actif a un caractère acide, ce phénomène pourrait être expliqué d'une part, par une importante interaction entre le phénol et les fonctions de surface, permettant ainsi la création de polymorphes de phénol et d'autre part, l'adsorption des molécules d'eau qui occupent les sites actif empêchant ainsi l'adsorption de phénol.

Le fait que  $\Delta H^\circ$ , dont la valeur est égale à  $-3,064 \text{ KJ.mol}^{-1}$  soit inférieure à  $20 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , implique que l'adsorption est principalement physique impliquant les forces de Van der Waals et pourrait être réversible [85].

La valeur négative de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) indique que l'ordre de distribution des molécules de l'adsorbat sur l'adsorbant augmente par rapport à celui de la solution [29].

#### **IV-4-La désorption**

L'eau polluée étant traitée, l'inconvénient majeur maintenant est la pollution secondaire créée par l'adsorbant utilisé. Une régénération chimique est préférée au traitement thermique (perte de propriétés adsorbantes) parce qu'il n'y a pas de perte d'adsorbant et les solvants peuvent être réutilisés. Par conséquent, une méthode non destructive, telle que la régénération chimique à l'aide de solvants, s'avère réalisable pour récupérer les propriétés de l'adsorbant.

Pour cela, à la fin de l'adsorption, les charbons saturés sont filtrés puis séchés à  $105^\circ\text{C}$  jusqu'à une masse constante, par la suite ils sont mis en contact de solvant dans des Erlenmeyer scellés de 250 ml.

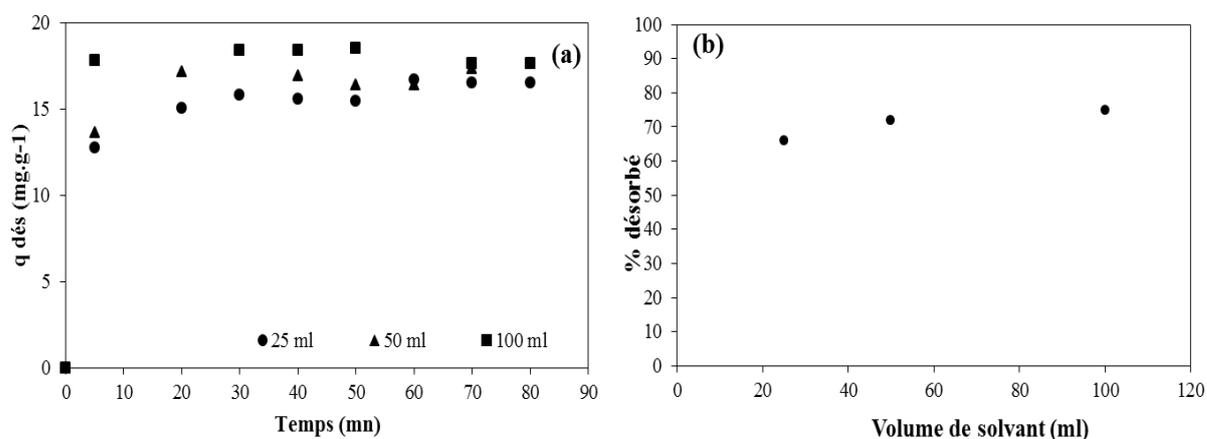
En général, la régénération des charbons actifs chargés de composés aromatiques ayant un substituant donneur d'électron comme le phénol est difficile, tandis que les composés aromatiques ayant un substituant accepteur d'électron peuvent être facilement désorbés par un solvant [6].

D'après Cooney *et al* (1983) [7], le volume de solvant et sa nature sont les paramètres les plus importants lors de la désorption de phénol, tout en ayant dans la littérature que très peu d'informations sur les mécanismes de désorption selon Ahammad *et al* (2021) [86] et Orduz *et al* (2021) [87].

#### IV-4-1-Désorption par l'acétone

##### IV-4-1-1-Effet du volume de l'acétone

La régénération du charbon saturé en phénol à  $24,55 \text{ mg.g}^{-1}$  a été effectuée à une température de  $30^\circ\text{C}$  avec trois volumes différents. La **figure IV.11** illustre les résultats obtenus, à savoir : la cinétique de désorption de phénol ainsi que le pourcentage de désorption.



**Figure IV.11** : l'effet du volume de l'acétone sur la régénération de CAG saturé en phénol (température :  $30^\circ\text{C}$ , vitesse : 150 tpm) ; (a) cinétique de désorption de phénol, (b) pourcentage de désorption maximal pour trois volumes d'acétone.

On constate que le volume de l'acétone influe peu sur la cinétique de désorption, les quantités désorbées varient légèrement avec l'augmentation du volume du solvant. La différence entre les trois désorptions est négligeable, d'ailleurs l'utilisation de 100, 50 et 25 ml d'acétone a permis la récupération de  $18,4$ ,  $17,3$  et  $16,7 \text{ mg.g}^{-1}$  respectivement. En multipliant par 4 le volume de solvant le gain n'est que de 10%, ceci est en accord avec Cooney *et al* [7] et Sutikno et Himmelstein [88] qui affirment d'après leurs résultats des

essais de désorption de phénol par l'acétone en batch que l'augmentation du volume de l'acétone influe peu sur le taux de désorption.

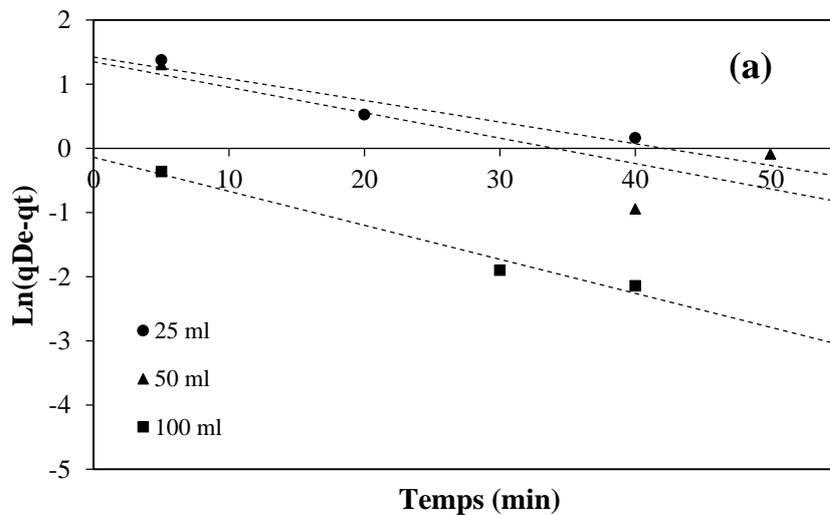
Sur la figure IV.11, les cinétiques de désorption par l'acétone pour les trois volumes sont rapides au début (les dix premières minutes), ce qui permet de suggérer qu'une bonne partie du phénol retenu sur la surface du charbon est plutôt faiblement adsorbée et par la suite sa désorption est aisée.

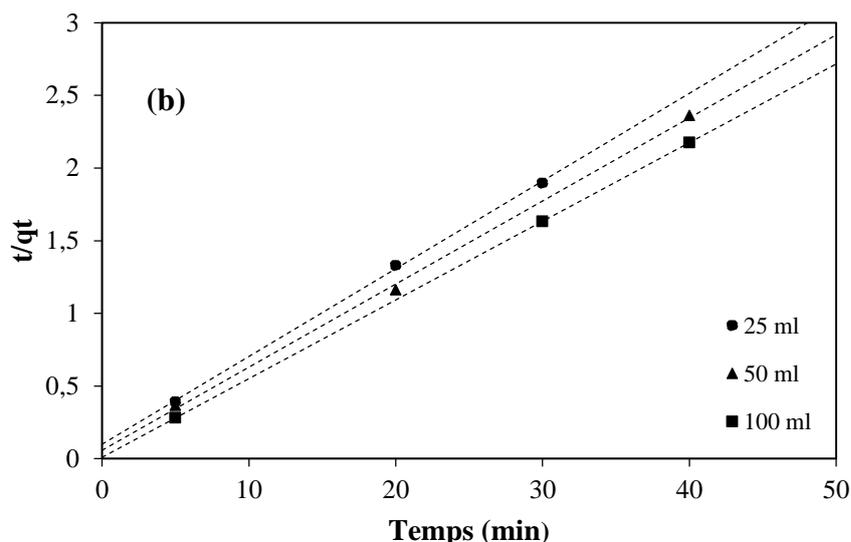
La modélisation des cinétiques de désorption basée sur les modèles cinétiques du pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre donne [89] :

$$\frac{dq}{dt} = -K(q_{Des} - q_t)^n \quad [VI.6]$$

$$\ln(q_{Des} - q_t) = \ln(q_{Des}) - k_{D1}t \quad [VI.7]$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_{D2}q_{De}^2)} + \frac{t}{q_{De}} \quad [VI.8]$$





**Figure IV.12 :** représentation de la forme linéaire des modèles :**(a)** pseudo-premier ordre et **(b)** pseudo-second ordre pour la désorption du phénol par trois volumes d'acétone.

En se référant au tableau **IV.9**, les coefficients de corrélation pour le pseudo second ordre (**PSO**) sont nettement supérieurs à ceux du pseudo premier ordre (**PPO**) pour les trois volumes indiquant que la désorption du phénol est mieux représentée par le modèle de pseudo second ordre (figure **IV.12**). Les constantes de vitesse  $k_{D2}$  augmente avec l'augmentation du volume de solvant ce qui signifie que la vitesse de désorption augment avec le volume. Les trois valeurs de  $k_{D2}$  sont supérieures aux valeurs de  $k_2$  (constante de vitesse d'adsorption) indiquant que la vitesse de désorption dans ce cas est plus rapide que celle de l'adsorption.

**Tableau IV.8 :** paramètres des cinétiques de désorption par l'acétone par trois différents volumes

Volume (ml)	PPO		PSO			
	$k_{D1}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_{D2}$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$q_{Des}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{Des\text{exp}}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
25	0,033	0,905	0,036	16,66	0,999	16,7
50	0,039	0,680	0,056	17,54	0,998	17,3
100	0,053	0,976	0,32	18,51	0,999	18,4

IV-4-1-2-Effet de la température

La régénération du charbon a été effectuée sous l'effet de trois différentes températures : 20, 30 et 55°C (au-delà de cette dernière, l'acétone s'évapore), le volume de l'acétone est maintenu à 25 ml. La figure IV.13 indique les cinétiques de désorption sous les trois températures. Les cinétiques sur la figure IV.13 (a) montrent que la quantité de phénol extrait augmente avec l'élévation de température, elle varie de 12,92 mg.g<sup>-1</sup> à 20°C jusqu'à 18,93 mg.g<sup>-1</sup> à 55°C, soit un gain d'environ 25%.

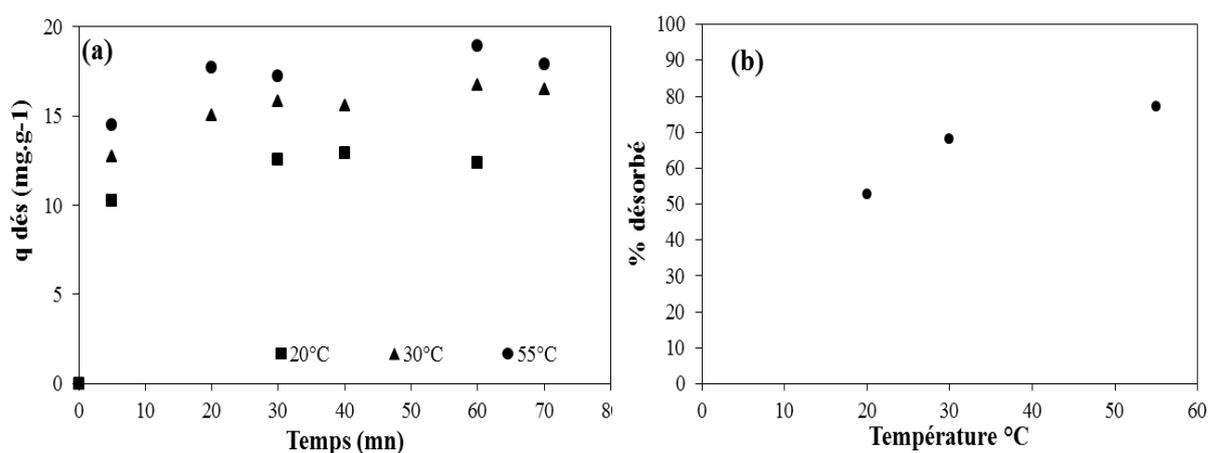


Figure IV.13 : l'effet de la température de l'acétone sur la régénération de CAG saturé en phénol (volume de solvant : 25 ml, vitesse : 150 tpm) ; (a) cinétique de désorption de phénol, (b) pourcentage de désorption maximal pour trois volumes d'acétone.

L'application du modèle cinétique PSO est représentée sur la (figure IV.14).

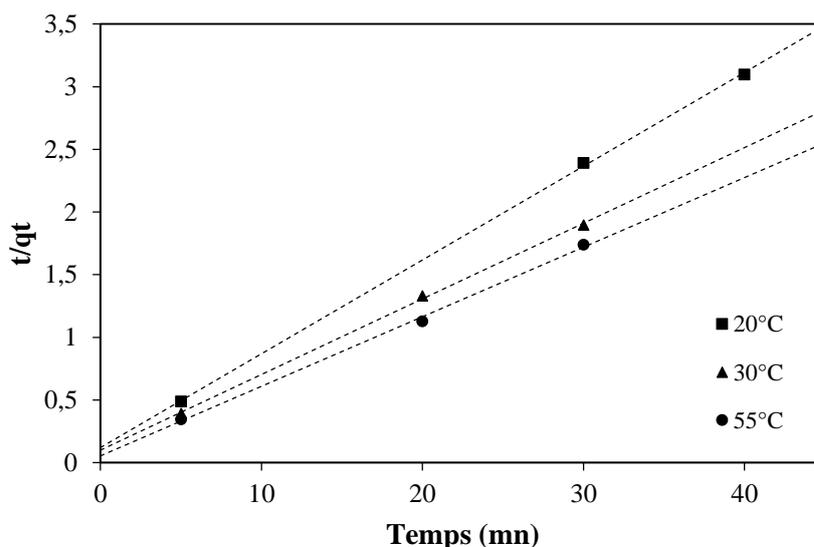


Figure IV.14 : Représentation de la forme linéaire du modèle pseudo-second ordre pour la désorption du phénol par l'acétone sous trois températures

La modélisation nous permet de déduire les valeurs de la vitesse de désorption  $k_{D2}$  à chaque température (Tableau IV.9). La valeur de  $k_{D2}$  diminue avec l'augmentation de la température. En général cela peut être expliqué par le fait que, l'énergie d'activation nécessaire pour la désorption diminue avec l'augmentation de la température, ainsi la solubilité de l'adsorbat dans le solvant est améliorée [89].

**Tableau IV.9:** paramètres de modèle pseudo second ordre des cinétiques de désorption par l'acétone à différentes températures

PSO				
T (°C)	$k_{D2}$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$q_{De}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$q_{De}$ exp (mg.g <sup>-1</sup> )
20	0,045	13,51	0,999	12,92
30	0,036	16,66	0,999	17
55	0,058	18,18	0,998	18,93

Afin de déterminer la nature de la désorption et l'effet de la température sur celle-ci, des isothermes de désorption ont été effectuées (figure IV.15) suivies par une étude thermodynamique.

Une isotherme de désorption relie les quantités de phénol restant dans la phase solide ( $q_e$ , mg.g<sup>-1</sup>) après la désorption avec les concentrations de phénol à l'équilibre dans la phase aqueuse ( $C_e$ , mg.L<sup>-1</sup>) à une température constante [86, 90].

Trois isothermes d'adsorption à 30°C ont été réalisées à différentes concentrations initiales de phénol (allant de 200 à 1250 mg.L<sup>-1</sup>) pour chaque isotherme.

A l'équilibre, les charbons ont été récupérés, rincés, séchés puis mis en contact de 25 ml d'acétone pour subir une désorption.

A chaque isotherme d'adsorption correspond une isotherme de désorption, en effet ; trois isothermes de désorption ont été effectuées à trois différentes températures (20, 30 et 55°C) (Figure IV.15).

Les quantités restantes sur la surface du charbon actif  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) sont calculées comme suit :

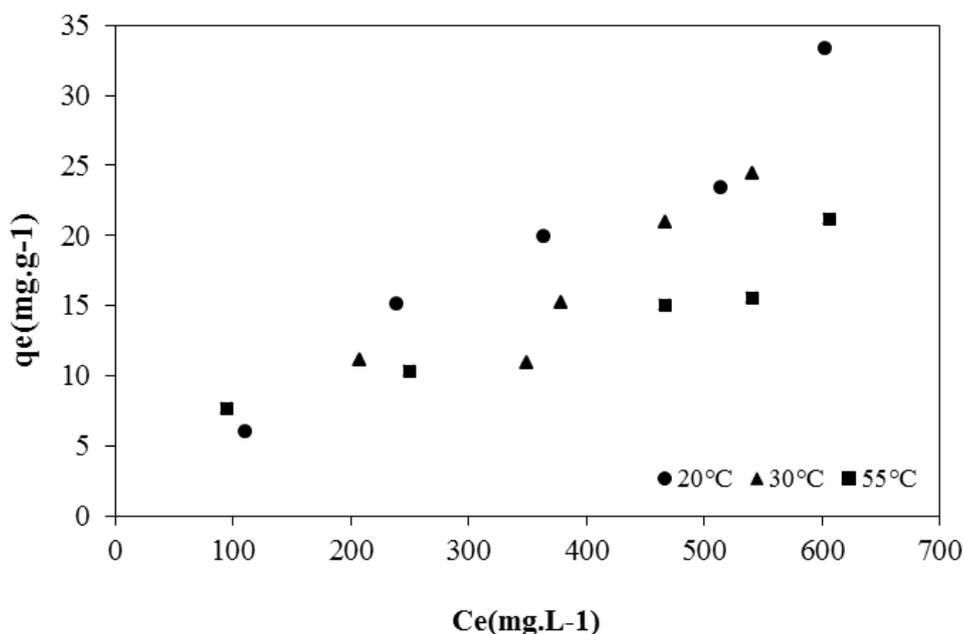
$$q_e = q_{ads} - \left( \frac{C_{des} \cdot V}{m} \right) \quad [IV.9]$$

$q_{ads}$  : quantité de phénol initialement adsorbé sur le charbon

$C_{des}$  : concentration du phénol désorbé dans le solvant ( $mg.L^{-1}$ ) ;

$V$  : volume du solvant (L) ;

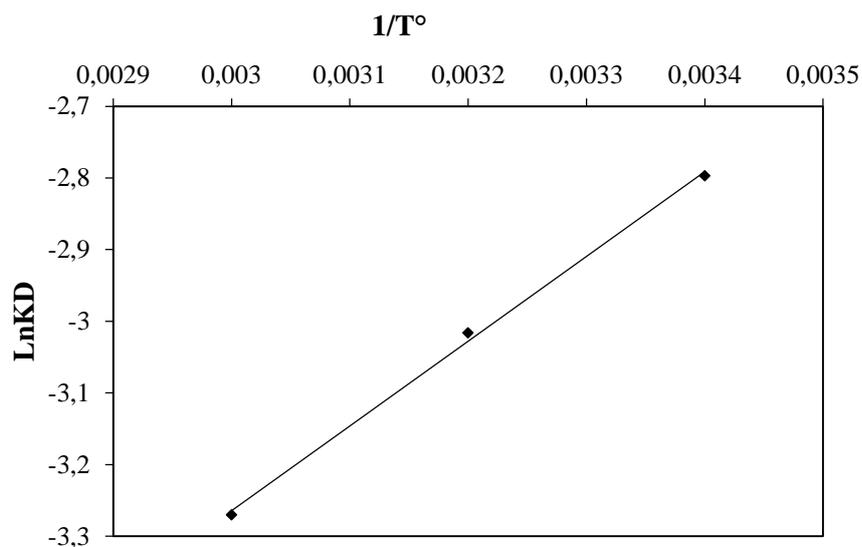
$m$  : masse de l'adsorbant (g).



**Figure IV.15** : isotherme de désorption par l'acétone sous trois température (volume du solvant : 25 ml, vitesse d'agitation : 150 tpm)

L'effet de la température sur la désorption a été évalué à partir de l'étude thermodynamique qui est similaire à l'étude thermodynamique de l'adsorption [71]. Les valeurs de l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ) pour les trois températures ont été calculées à partir des expérimentations. Les valeurs du changement d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) ont été déduites à partir de la pente et interception de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  (**figure IV.16**). Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau **IV.10**.

La valeur négative de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) indique la nature exothermique de la désorption qui devient plus importante avec l'augmentation de la température, tandis que la valeur négative de l'entropie ( $\Delta S$ ) implique une faible affinité entre le phénol et l'adsorbant [71], favorisant ainsi la désorption du phénol par l'acétone.



**Figure IV 16** : représentation de Ln ( $K_D$ ) en fonction de la température ( $1/T^\circ$ )

**Tableau IV.10** : paramètres thermodynamiques relatifs à la désorption du phénol par l'acétone sous trois températures

T (°K)	$\Delta G^\circ$ KJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ KJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
293,15	6,81		
303,15	7,58	-9,83	-56,6
328,15	9,13		

Nous pouvons remarquer que les deux processus d'adsorption et de désorption sont de nature exothermique, ceci peut se confirmer par les valeurs négatives de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) obtenues par l'étude thermodynamique de l'adsorption et la désorption. Les mêmes résultats étaient obtenus par Hoppen *et al* (2019) [71], Selon ces derniers ainsi que Zhu *et al* (2014) [91], l'adsorption aussi bien que la désorption pourraient être favorisées par l'augmentation de la température.

La valeur de l'énergie de Gibbs ( $\Delta G$ ) est positive pour les trois températures, d'après Masson (2015) [83], une valeur positive de ( $\Delta G$ ) est théoriquement non significative, car elle signifierait une adsorption non spontanée. Selon Żółtowska-Aksamitowska *et al* (2018) [92], quand la valeur de  $\Delta G^\circ$  est comprise entre 80 et 400 kJ/mol, cela indique l'influence de la chimisorption, or dans cette étude ce n'est pas le cas.

L'effet de la température sur la désorption pourrait être expliqué par l'augmentation de l'agitation moléculaire avec la température favorisant la rupture des liaisons adsorbant-adsorbat [93]. Le fait que la force d'adsorption entre les sites actifs de la surface du charbon actif et le phénol soit faible peut expliquer l'augmentation proportionnelle de la désorption avec l'augmentation de la température. En effet, la quantité de phénol  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) résiduelle sur la surface du charbon actif diminue avec l'augmentation de la température (**Figure IV 15**).

L'étude de l'effet de la température sur la désorption pourrait servir à avoir une idée sur le mouvement des molécules de solvant ainsi que la viscosité de ce dernier.

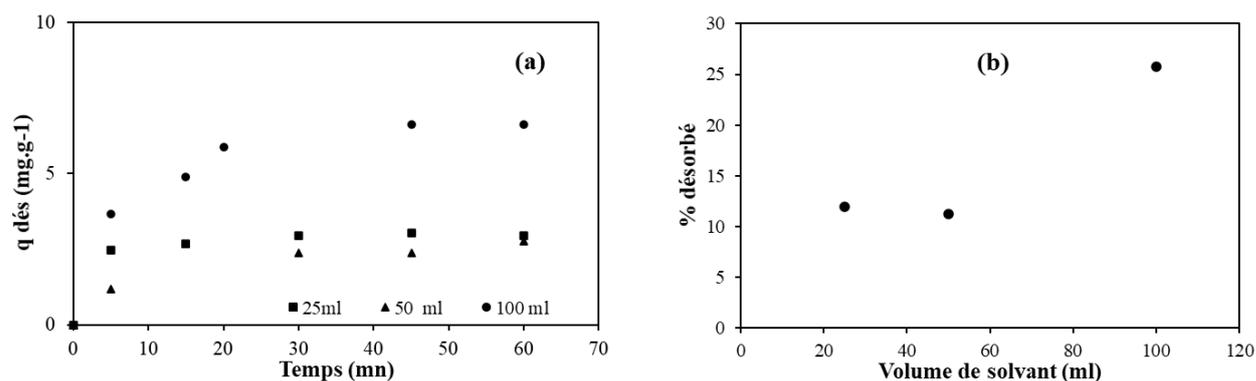
Lorsque la température augmente, le mouvement des molécules de solvant augmente également, alors que la viscosité du solvant diminue, ainsi la vitesse de diffusion des molécules de solvant vers la couche limite externe augmente et la diffusion ultérieure dans des pores internes devient importante [94].

#### **IV-4-2- Désorption par le d-limonène**

##### **IV-4-2-1-Effet du volume**

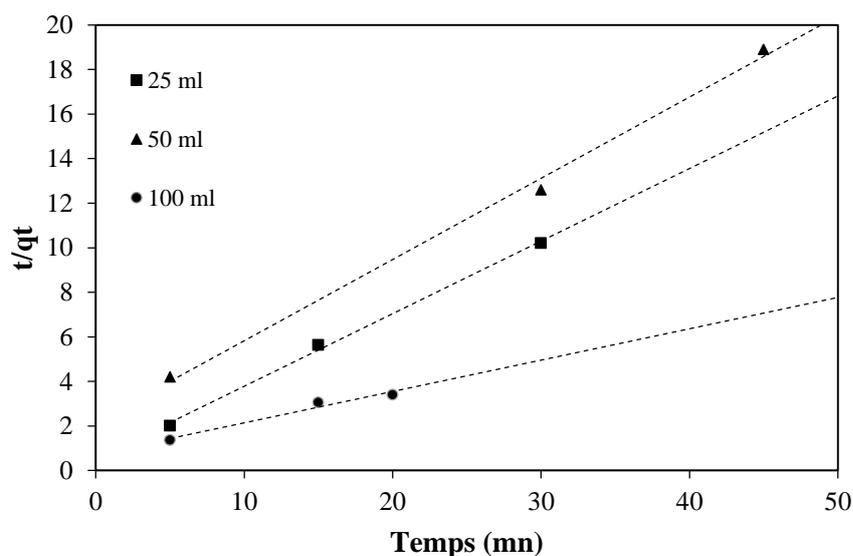
La régénération du charbon saturé en phénol à  $24,55 \text{ mg.g}^{-1}$  par du d-limonène a été effectuée à une température de  $30^\circ\text{C}$  avec trois volumes différents. **La figure IV.17** présente les cinétiques de désorption ainsi que les pourcentages de désorption obtenus pour chaque volume. Il peut être observé que la quantité de phénol désorbée n'augmente pas de façon significative quand on passe de 25 à 50ml et augmente notablement avec le volume de 100 ml. En effet, l'augmentation du volume de limonène a fourni une interaction plus élevée entre la phase liquide et la phase solide. De plus, en augmentant le volume du solvant, le rapport solvant/ charbon actif augmente et la quantité de phénol désorbée augmente [90].

Toutefois, les quantités de phénol désorbé restent faibles en comparaison avec celles extraites par l'acétone : 2,9 ; 2,7 et  $6,61 \text{ mg.g}^{-1}$  ont été éliminés par 25, 50 et 100 ml, respectivement.



**Figure IV.17 :** l’effet du volume de limonène sur la régénération de CAG saturé en phénol (température : 30°C, vitesse : 150 tpm) ; **(a)** cinétique de désorption de phénol, **(b)** pourcentage de désorption maximal pour trois volumes d’acétone.

La figure IV.18 est la représentation graphique de modèle Pseudo Second Ordre. Selon les résultats obtenus sur le Tableau IV.11, on constate que contrairement à la désorption par l’acétone, les valeurs des constantes de vitesse diminuent avec l’augmentation du volume. Tandis que, les quantités désorbées augmentent avec le volume.



**Figure IV.18 :** représentation de la forme linéaire de modèles du pseudo-second ordre pour la désorption du phénol par trois volumes de limonène.

Tableau IV.11 : paramètres des cinétiques de désorption par le limonène

Volume (ml)	$k_{D2}$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	PSO		
		$q_{De}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{De}^{exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )
25	0,20	3,07	0,997	2,9
50	0,060	3,74	0,996	2,7
100	0,026	7,14	0,968	6,61

La désorption est un phénomène extrêmement complexe dépendant de multiples paramètres, notamment : la structure et les dimensions de la molécule ; la masse molaire, le volume molaire, la polarisabilité du système adsorbat-solvant ainsi que les fonctions de surface de l'adsorbant.

Selon la littérature, la capacité de désorption d'un solvant diminue lorsque la masse molaire et la dimension de celui-ci augmentent. Fondamentalement, la molécule d'un solvant déplace physiquement la molécule de l'adsorbat de la surface de l'adsorbant, toutefois, à la suite de ce mécanisme les molécules de solvant pourraient être retenues sur la surface adsorbante [5].

La molécule de phénol a une masse molaire et un diamètre moléculaire de 94,11 g/mol et 0,72 nm respectivement, son volume moléculaire est de 0,16 nm<sup>3</sup> [95], ce qui favorise son accès aux micropores.

La molécule d'acétone est plus petite que celle du phénol avec une masse molaire et diamètre moléculaire de 58,08 g/mol et 0,48 nm respectivement, ce qui lui permet d'atteindre les micropores pour déplacer la molécule de phénol.

Dans le cas de limonène, la masse molaire et le volume moléculaire sont de : 136,23 g.mol<sup>-1</sup> et 0,27nm<sup>3</sup><sup>2</sup>, la dimension de la molécule a été estimée à environ 0,8 nm par Hale *et al* (2015) [96] qui ont considéré que la dimension des molécules des monoterpènes est d'environ 0,8 nm, ce qui pourrait signifier que la molécule de limonène pourrait atteindre les micropores. Toutefois le phénol n'a pas été désorbé et le taux de désorption est resté faible, ce qui pourrait être attribué à un blocage des pores qui fait baisser le taux de désorption due à l'encombrement stérique [97].

<sup>2</sup><https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/22311>

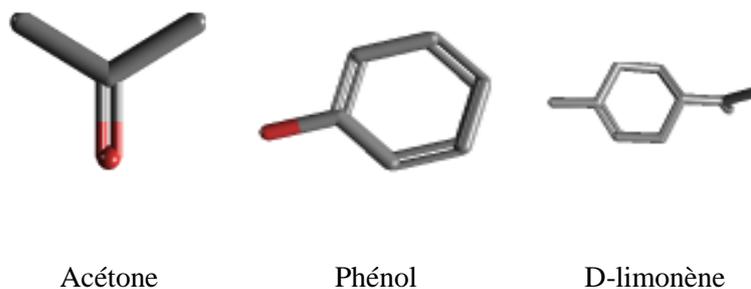
Il serait possible par ailleurs, que seul la quantité de phénol qui n'a pas atteint les micropores soit désorbée par le limonène, et ce dernier a été adsorbé par le charbon actif expliquant ainsi la faible quantité de phénol extraite par le solvant vert, d'ailleurs selon John Thomas *et al*(1998) [23], puisque la surface du charbon actif est hydrophobe et organophile, elle adsorbe les composés organiques ayant une faible polarité, sachant que la surface polaire topologique de limonène est nulle (Tableau **II.2**).

La structure 3D moins encombrée du limonène permet probablement une occupation favorable des sites de sorption et peut avoir un meilleur accès aux pores étroits qui ont une énergie de sorption élevée. Par ailleurs, la géométrie moléculaire de limonène est plane trigonale ce qui rend son adsorption plus facile. [96]

Les molécules planes aromatique tel le limonène ont la capacité de s'approcher de près de la surface adsorbante et peuvent créer ainsi des liaisons  $\pi$  avec la surface de l'adsorbant [98].

En tenant compte également de la surface du charbon actif qui n'a pas été totalement occupée par le phénol, ainsi, l'adsorption du limonène sur les sites libres de la surface du charbon peut se confirmer. D'après Hu *et al* (2021) [99], les charbons actifs montrent une forte affinité pour les composés organiques hydrophobes (tel que le limonène), cette affinité d'adsorption a été attribuée aux effets hydrophobes, aux liaisons hydrogène, aux interactions  $\pi - \pi$ , et au remplissage des micropores

La différence des rendements obtenus par l'acétone et le limonène aurait été liée aux polarités des deux solvants et l'adsorbat, le limonène est une molécule non polaire alors que l'acétone est polaire (surface polaire topologique est  $17,1 \text{ \AA}^2$ ). En effet, l'acétone contrairement au limonène aurait plus d'affinité avec le phénol qui est également polaire (surface polaire topologique est  $20 \text{ \AA}^2$ ). Autrement dit, le phénol a un groupe hydroxyle et l'acétone a un oxygène avec deux électrons libres, le phénol peut ainsi établir des liaisons hydrogène avec des molécules d'acétone contrairement au limonène dont les nombres de récepteurs et de donneurs de liaison hydrogène sont nuls ( $=0$ ) (Tableau **II.2**).Figure **IV.19**.



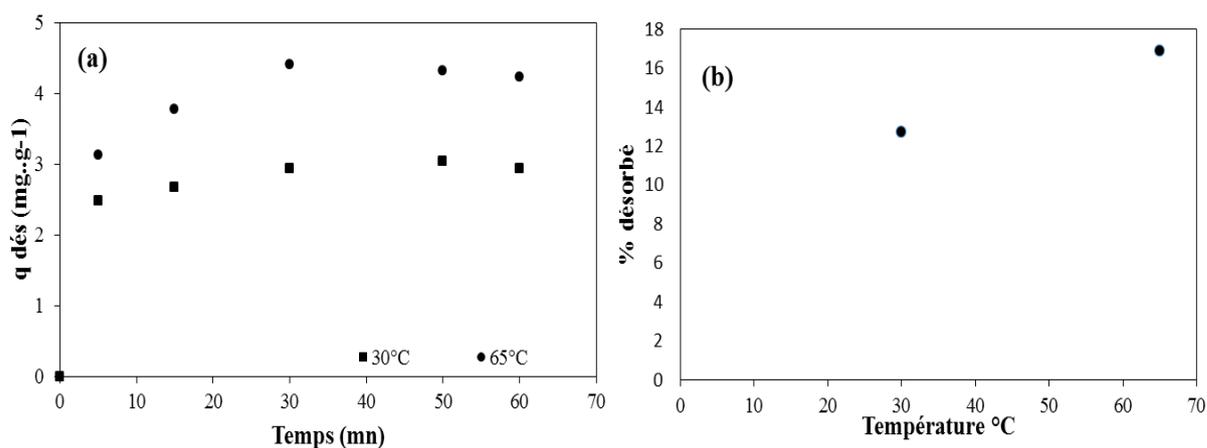
**Figure IV.19** Représentation schématique de donneurs et récepteurs de liaison d'hydrogène

Sasikala *et al* (2018) [100] affirment que le pouvoir éluant d'un solvant repose sur sa concentration et sa polarité, plus un solvant est polaire, plus l'adsorbat est rapidement déplacé de la surface du charbon.

On conclue finalement que la désorption par le d-limonène donne des résultats inférieurs à ceux de l'acétone à cause de son encombrement et sa très faible interaction avec le milieu environnant.

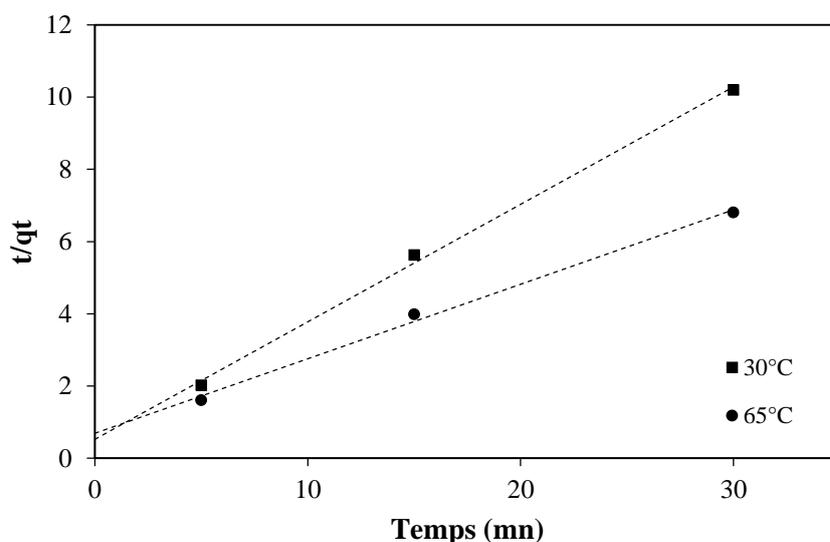
#### IV-4-2-2-Effet de la température

La régénération au limonène du charbon saturé a été réalisée à deux températures : 30 et 65°C. Comme le montre la figure IV.20, on constate que la capacité de désorption augmente légèrement avec la température de 3 à 4,41 mg.g<sup>-1</sup>.



**Figure IV.20:** l'effet de la température de limonène sur la régénération de CAG saturé en phénol (volume de solvant : 25 ml, vitesse : 150 tpm) ; (a) cinétique de désorption de phénol, (b) pourcentage de désorption maximal par le limonène.

L'application du modèle cinétique pseudo second ordre (figure IV.21) nous permet de déduire les valeurs de la vitesse de désorption  $k_{D2}$  à chaque température (Tableau IV.12), celles-ci diminuent de 0,092 à 0,01  $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  avec l'augmentation de la température de 30 à 65°C, ce qui peut être attribué au fait que, l'énergie d'activation nécessaire pour la désorption diminue avec l'augmentation de la température, ainsi la solubilité de l'adsorbat dans le solvant est améliorée [89], cependant, la quantité désorbée n'augmente que légèrement indiquant que la solubilité de phénol dans le limonène n'est pas aussi importante par rapport à l'acétone.



**Figure IV.21** : représentation de la forme linéaire du modèle de pseudo-second ordre pour la désorption du phénol par le limonène à différentes températures

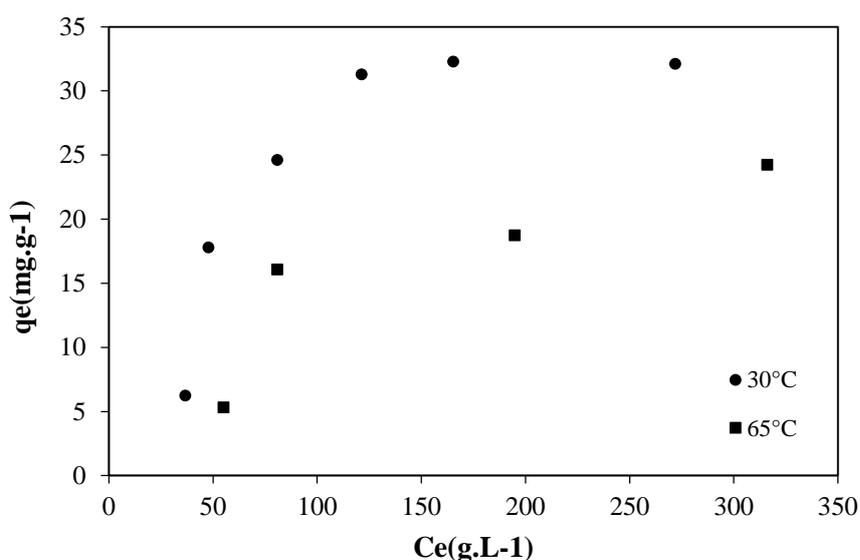
**Tableau IV.12** : paramètres des cinétiques de désorption par le limonène

PSO				
T (°C)	$k_{D2}$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$q_{De}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{De\text{exp}}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
30	0,2	3,07	0,997	2,9
65	0,06	4,85	0,995	4,41

La détermination de la nature de la désorption et l'effet de la température sur la désorption par le limonène repose sur la réalisation d'isothermes de désorption ainsi que sur l'étude thermodynamique.

Les isothermes de désorption ont été effectuées (figure IV.22) à la suite de la réalisation des isothermes d'adsorption, en effet, deux isothermes d'adsorption ont été effectuées dans les mêmes conditions à 30°C, et à chacune d'elles correspond une isotherme de désorption à 30 et 65°C.

Les charbons ayant subi une adsorption à différentes concentrations de phénol (allant de 200 à 1250 mg.L<sup>-1</sup> pour chaque isotherme) ont été mis en contact de 25 ml de limonène pour désorption.



**Figure IV.22** : isothermes de désorption par le limonène à deux températures

Les valeurs de l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ) pour les deux températures ainsi que d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) ont été calculées à partir des isothermes de désorption. Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau IV.13.

La nature exothermique de la désorption peut être confirmée par la valeur négative de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) (tableau IV.13), tandis que la valeur négative de l'entropie ( $\Delta S$ ) implique une faible affinité entre le phénol et l'adsorbant [71].

La valeur de l'énergie de Gibbs ( $\Delta G$ ) est positive pour les deux températures, ce qui implique la non spontanéité de la désorption.

**Tableau IV.13** : paramètres thermodynamiques relatifs à la désorption du phénol par le limonène

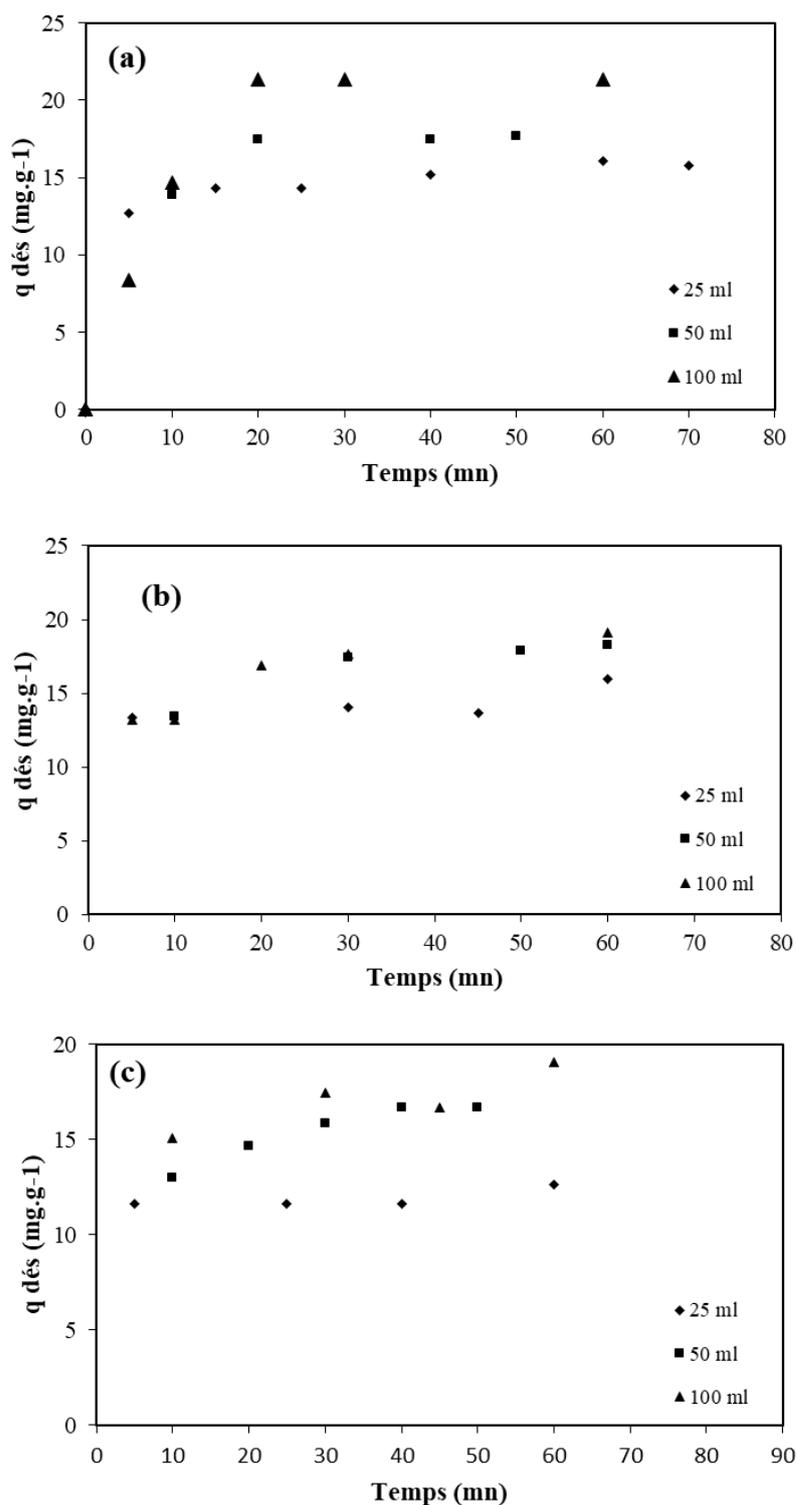
T (°K)	$\Delta G^\circ$ KJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ KJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
303,15	3,023	-29,204	-106,31
338,15	6,744		

Selon les caractéristiques du charbon actif obtenues par BET, la surface spécifique de ce dernier est essentiellement constituée de micropores (Tableau III.1), les molécules de phénol les ont atteints en raison de leur petite taille moléculaire. Bien que la taille moléculaire de limonène lui permette d'atteindre les micropores, ce dernier n'a pu extraire qu'une faible quantité de phénol même à une température plus élevée. Un encombrement stérique conduisant à un blocage des pores aurait fait baisser le taux de désorption de phénol [97].

#### IV-4-3-Désorption avec mélange d'acétone et de limonène

Les résultats obtenus lors de l'application du solvant vert le d-limonène à l'état pur dans le but de régénérer du CAG ont montré que l'application de limonène comme solvant n'a permis l'extraction que de faibles quantités de phénol comparativement à l'acétone.

Trois mélanges ont été employés pour désorption à différents volumes et rapports volumiques (acétone-limonène % : (a) : 80-20. (b) : 50-50. (c) : 20-80)) sur un charbon saturé à 24,55 mg.g<sup>-1</sup> comme le montre la figure IV.23.



**Figure IV.23** : désorption par un mélange d'acétone et limonène à trois différents rapports (acétone %-limonène%). (a) : 80-20. (b) : 50-50. (c) : 20-80. ( $T^\circ$  :  $30^\circ\text{C}$ , vitesse : 150 tpm)

Les différents résultats expérimentaux ont été modélisés selon le modèle de pseudo premier ordre et second ordre (voir figures en **annexe VI**). Les paramètres de modèle pseudo second ordre des cinétiques de désorption sont sur le tableau ci-dessous.

**Tableau IV.14** : paramètres de modèle pseudo second ordre des cinétiques de désorption pour les mélanges

PSO				
Mélange aceto- limo	$k_{D2}$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$q_{De}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{Deexp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )
25 ml (80-20%)	0,024	16,47	0,997	16,07
50 ml (80-20%)	0,021	18,65	0,997	17,65
100 ml (80-20%)	0,012	23,5	0,999	21,32
25 ml (50-50%)	0,024	15,87	0,98	15,97
50 ml (50-50%)	0,012	19,53	0,999	18,25
100 ml (50-50%)	0,010	20,40	0,998	19,11
25 ml (20-80%)	0,05	12,65	0,995	12,63
50 ml (20-80%)	0,013	18,18	0,999	16,66
100 ml (20-80%)	0,013	19,45	0,9847	19,04

Nous pouvons remarquer d’une part que quelque soient les pourcentages des mélanges, les quantités de phénol désorbées augmentent avec l’augmentation de volume, de façon logarithmique et inversement proportionnelles à la quantité de d-limonène. Par contre on constate que les quantités désorbées par les mélanges sont supérieures aux solvants pris séparément.

Les valeurs de  $k_{D2}$  diminuent avec l’augmentation du volume de mélange et restent globalement inférieurs à celles obtenues dans le cas de la désorption par l’acétone et le limonène. Indiquant que l’application d’un mélange fait ralentir le processus de la désorption, et que la désorption par un mélange nécessite une énergie d’activation plus importante.

La comparaison entre les résultats obtenus par la désorption par l’acétone, limonène et la désorption par les mélanges acétone/limonène est récapitulée dans le tableau **IV.15**.

Nous constatons que la désorption par l'acétone seule ou par un mélange (acétone/limonène) du même volume mène à des résultats approximatifs. Cela signifie que bien que l'acétone n'a pas pu être substituée totalement, elle pourrait être remplacée par le solvant vert : d-limonène partiellement, d'ailleurs, selon Guilane et Hamdaoui [93] les régénérants mélangés offrent la possibilité de combinaison de manière synergique plusieurs mécanismes pour améliorer l'efficacité de la désorption.

**Tableau IV.15** : quantités de phénol désorbée à différent rapport d'acétone-limonène

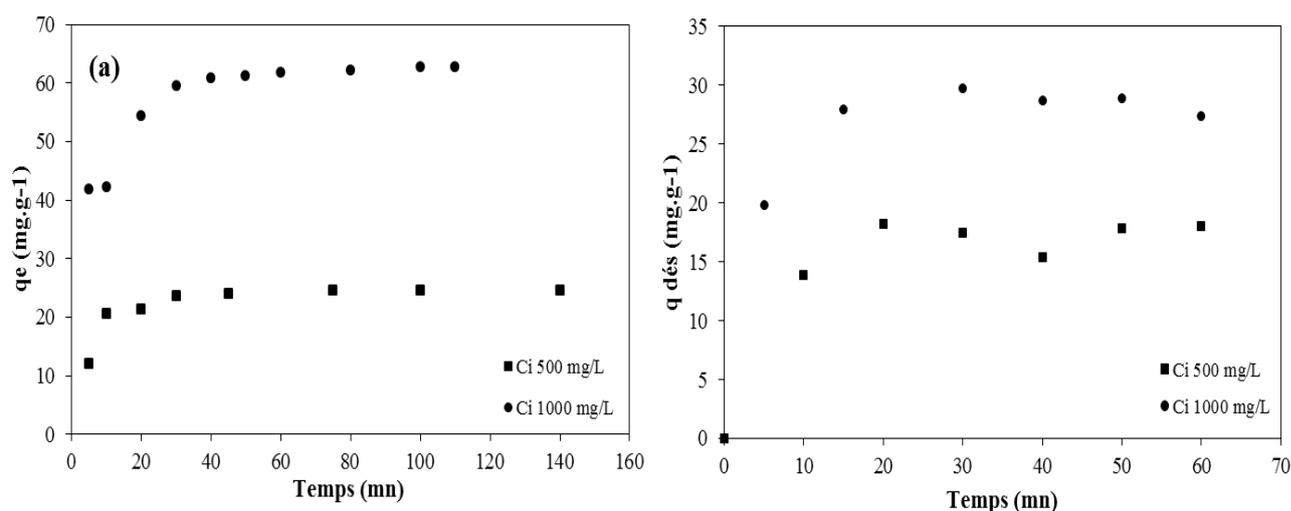
V (ml)	Acetone (mg.g <sup>-1</sup> )	d-Limonène (mg.g <sup>-1</sup> )	Aceto/limo (20-80) (mg.g <sup>-1</sup> )	Aceto/limo (50-50) (mg.g <sup>-1</sup> )	Aceto/limo (80-20) (mg.g <sup>-1</sup> )
25	16,73	2,9	12,63	15,97	16,07
50	17,3	2,7	16,66	18,25	17,65
100	18,4	6,61	19,04	19,11	21,32

Le fait que la désorption par le mélange (acétone/limonène) a abouti à des résultats similaires ou légèrement supérieurs à ceux obtenus par l'acétone, pourrait être attribué d'une part à la miscibilité des deux solvants [101], et d'autre part aux interactions dipôle permanent-dipôle induit entre les molécules des deux solvants.

L'acétone est une molécule polaire dont le moment dipolaire est 2,88 D, ce qui a permis la polarisabilité de la molécule de limonène. En effet, la déformation du nuage électronique provoqué par le champ électrique de l'acétone rend la molécule de limonène polaire, de ce fait, l'interaction entre le mélange et la molécule de phénol polaire (moment dipolaire= 1,224) est devenue plus forte permettant ainsi la désorption de phénol.

#### **IV-4-4-Désorption de phénol par un mélange (Acétone-limonène) sur charbon actif saturé à différentes concentrations**

L'effet de la quantité de phénol adsorbé sur la désorption a été étudié. Les résultats sont représentés sur la figure **IV.24**. L'adsorption a été réalisée avec deux différentes concentrations initiales comme indiqué sur la figure **24 (a)**, tandis que la désorption a été effectuée avec 50 ml de mélange acétone/limonène (50/50 vol%) figure**24 (b)**.



**Figure IV.24.** L'effet de la concentration initiale du phénol adsorbé sur la désorption; (a) cinétique d'adsorption de phénol sur 1 g de CAG (30°C, 150 tpm) (b) cinétique de désorption sur le charbon saturé (30°C, 150 tpm) avec 50 ml de mélange acetone/limonene (50/50 vol%).

Sur la figure 24 (b), les résultats montrent que pour un même volume de régénérant, la quantité de phénol désorbée augmente avec l'augmentation de la quantité de phénol adsorbé due à la force motrice de transfert de masse, qui est devenue plus grande lorsque la concentration de phénol a augmenté. En effet, 18,25 et 29,77 mg.g<sup>-1</sup> ont été désorbés de la surface des charbons saturés initialement à 24,55 et 62,74 mg.g<sup>-1</sup> respectivement.

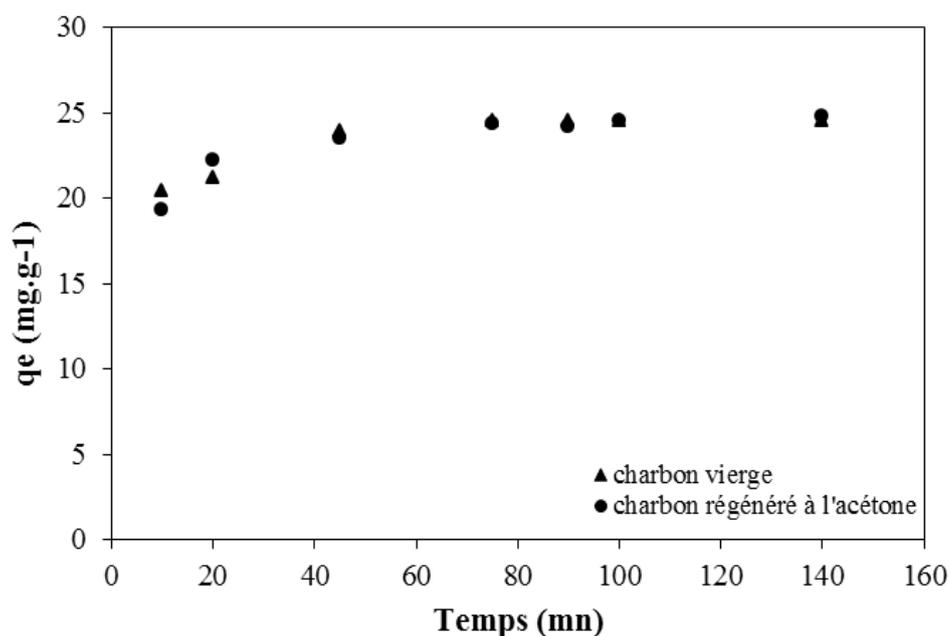
Toutefois, les pourcentages de désorptions sont inversement proportionnel, autrement dit, à une concentration initiale de 500 mg.L<sup>-1</sup>, 74,33% de phénol ont été désorbés tandis que, 47,44% ont été désorbés lorsque l'adsorption avait débuté à une concentration initiale de 1000 mg.L<sup>-1</sup>. Ceci pourrait être attribué à la formation d'amas entre les groupes fonctionnels de la surface et les molécules des régénérants, empêchant la diffusion des molécules de phénol quand la concentration de ce dernier en surface est élevée.

Les mêmes résultats ont été obtenus par Ahammad *et al* (2021) [86] lors de la désorption de chloramphénicol (CPC) à partir de billes de charbon et alginate en utilisant de l'eau distillée. Ils ont attribué la diminution de taux de désorption à la formation d'amas plus fort entre les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et les molécules d'eau par des liaisons d'hydrogène à la surface des billes charbon-alginate, ce qui semblerait être la raison de la diminution de la diffusion du CPC lorsque les concentrations sont plus élevées.

## IV-4-5-Adsorption sur CAG régénéré à l'acétone

Le charbon actif régénéré avec de l'acétone a été réutilisé pour un deuxième cycle d'adsorption de phénol afin d'évaluer l'efficacité de l'acétone sur la régénération.

Comme le montre la figure IV.25 deux cinétiques d'adsorption de phénol ont été effectuées dans les mêmes conditions opératoires, la première est réalisée sur un charbon vierge, tandis que la deuxième sur un charbon régénéré par de l'acétone.



**Figure IV.25** : adsorption sur charbon actif vierge et charbon régénéré à l'acétone  
( $C_0 = 500 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 1 \text{ g}$ , température :  $30^\circ\text{C}$ , vitesse :  $150 \text{ tpm}$ )

Le charbon régénéré par l'acétone a été rincé puis séché à  $105^\circ\text{C}$ . Nous remarquons que les deux cinétiques ont la même allure et que les quantités de phénol adsorbé à l'équilibre sont identiques, autrement dit le charbon n'a pas perdu sa capacité d'adsorption et l'efficacité de régénération a atteint 99%.

Il est à noter, que l'acétone est un solvant miscible dans l'eau et s'évapore à  $56^\circ\text{C}$ . En effet, son élimination de la surface du charbon semble être facile, un simple rinçage à l'eau distillée et séchage peuvent suffire pour l'éliminer.

D'autre part, de points de vue des caractéristiques chimiques de la surface du charbon actif, la présence de l'atome d'oxygène O dans les groupements de surface favorise l'adsorption de l'acétone [62]. La capacité de son adsorption augmente selon les groupes

comme suit: **lactone**<**carboxyle**< **hydroxyle**. Les Carboxyle et hydroxyle pourrait former une liaison hydrogène avec la molécule d'acétone et améliorent donc considérablement la force d'adsorption [62]. Or, en se référant au **tableau IV.2** des caractéristiques de surface de notre charbon, l'absence des hydroxyles et la prédominance des lactones auraient réduit l'adsorption de l'acétone. Par ailleurs, la quantité d'acétone adsorbée été éliminée par rinçage et séchage.

#### **IV-4-6-Adsorption sur CAG régénéré avec un mélange acétone /limonène**

Le charbon ayant subi une régénération avec un le mélange (acétone-limonène) a été employé pour un deuxième cycle d'adsorption. Toutefois, la présence de limonène sur la surface du charbon actif fait baisser la capacité d'adsorption du charbon, ainsi, l'élimination du limonène de la surface de charbon actif nécessite une température et un temps de séchage plus importants.

##### **IV-4-6-1-Effet de la température de séchage sur la capacité d'adsorption du CAG régénéré**

Pour étudier l'efficacité de régénération par le mélange acétone/limonène, nous avons régénéré du charbon actif avec 50 ml de mélange acétone-limonène (50/50%).

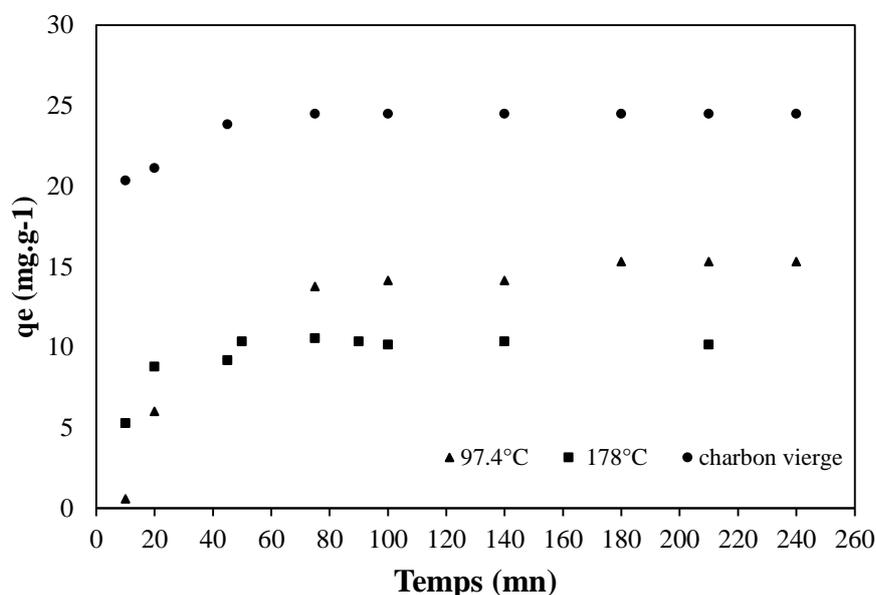
Ce charbon été ensuite séchés pendant 72 h à deux températures différentes: l'un à 178°C et l'autre à 97,4 ° C, sachant que 178 ° C est une température supérieure aux point l'ébullition de limonène et 97,4 ° C est la température où le limonène et l'eau s'évaporent en formant un azéotrope [53].

De nouveaux cycles d'adsorption ont été réalisés sur les charbons séchés dans les mêmes conditions que le premier cycle d'adsorption. Les résultats sont présentés sur la figure **IV.26**.

Les résultats obtenus montrent que la température de séchage du charbon régénéré à un effet sur la récupération de sa capacité d'adsorption.

En effet, les charbons séchés à 97,4 et 178°C adsorbent 15,3 et 10,15 mg.g<sup>-1</sup> respectivement, tandis que la quantité de phénol adsorbée sur le charbon vierge est de 24,55 mg.g<sup>-1</sup>. A partir de ces résultats, nous avons pu déduire l'efficacité de régénération qui est de 62,3% pour le charbon séché à 97,4°C et 41,34% pour celui séché à 178°C. Le

séchage à 97,4°C aurait pu permettre l'élimination à la fois du limonène et de l'eau résiduelles.



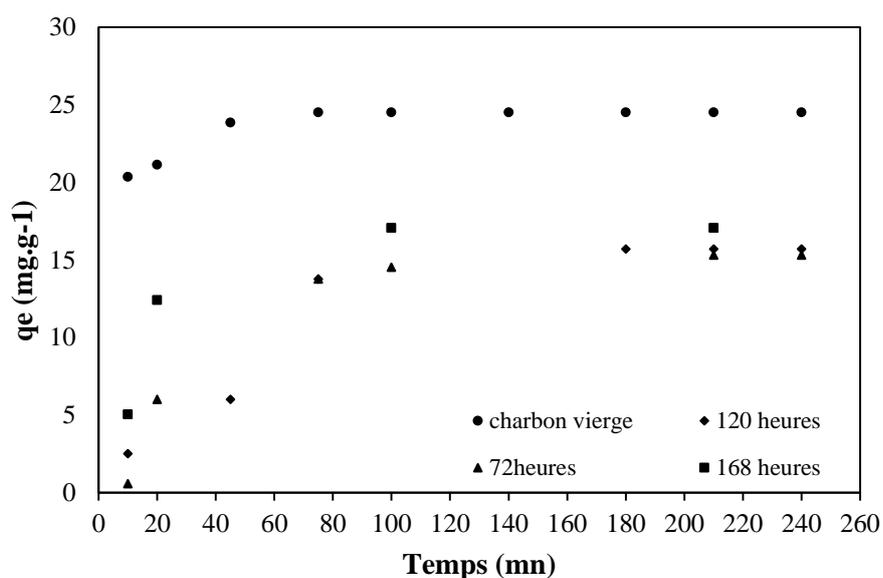
**Figure IV.26.** Effet de la température de séchage sur la capacité d'adsorption du CAG régénéré avec un mélange acétone / limonène (vol= 50 ml, m= 1g, T= 30°C, vitesse d'agitation 150 tpm,  $C_0= 500 \text{ mg.L}^{-1}$ )

La capacité d'adsorption des charbons lors de séchage aux deux températures n'a pas été récupérée totalement, en effet, cette perte de capacité d'adsorption pourrait être due à la molécule de limonène qui n'a pas été totalement éliminé et est resté dans les sites actifs, vu qu'elle est apolaire et adsorbe fortement sur la surface du charbon actif. Certaines études ont montré que l'adsorption et la désorption des composés organiques hydrophobes sont étroitement liées à leur diamètre moléculaire, leur hydrophobicité et leur planéité [99].

Par ailleurs, l'influence de l'eau résiduelle présente sur la surface du charbon est mal connue et risque de compliquer les phénomènes d'adsorption ou/et désorption. De plus, l'effet de l'élimination de l'eau de la surface du charbon fait varier considérablement l'efficacité de régénération, ce qui signifie que la présence de l'eau affecte les interactions charbon-phénol [49].

#### IV-4-6-2-Effet du temps de séchage sur la capacité d'adsorption du CAG régénéré avec un mélange acétone / limonène

Pour étudier l'efficacité de régénération sur le charbon régénéré par le mélange acétone/limonène, des charbons saturés au phénol ( $24,55 \text{ mg.g}^{-1}$ ) puis régénérés par 50 ml de mélange acétone-limonène (50/50%) ont été séchés à  $97,4^\circ\text{C}$  à différents intervalles de temps. De nouveaux cycles d'adsorption ont eu lieu sur chaque charbon, les cinétiques d'adsorption sont indiquées sur la figure IV.27.



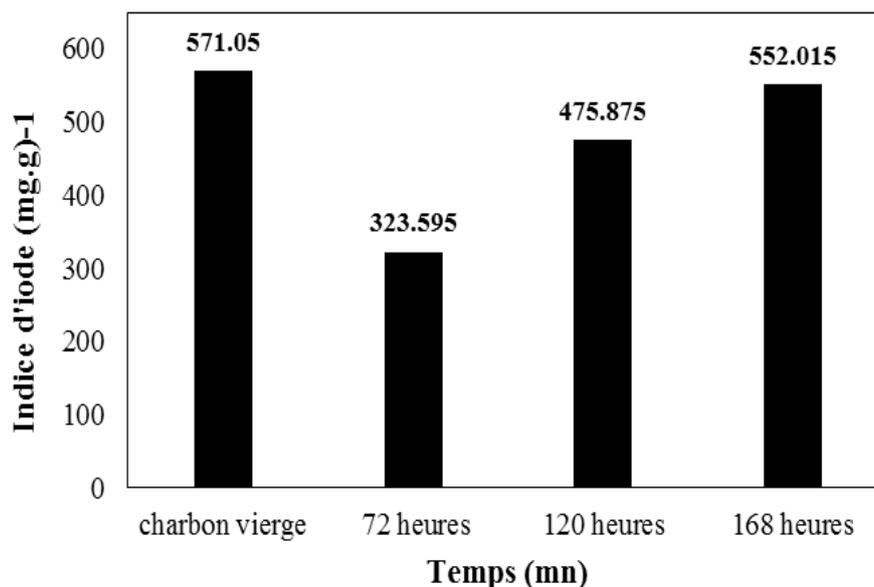
**Figure IV.27.** Effet du temps de séchage sur la capacité d'adsorption du CAG régénéré avec un mélange acétone / limonène (vol= 50 ml, m= 1g, T=  $30^\circ\text{C}$ , vitesse d'agitation 150 tpm,  $C_0= 500 \text{ mg.L}^{-1}$ )

On constate que l'augmentation du temps de séchage du charbon n'a pas un effet important sur la récupération de sa capacité d'adsorption. Les charbons séchés adsorbent  $15,31$  et  $15,69 \text{ mg.g}^{-1}$  après 72 et 120 heures respectivement. Après 168 heures, la capacité d'adsorption atteint  $17,05 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Ces résultats peuvent indiquer que l'élimination du limonène de la surface du charbon actif ne peut être totale, l'adsorption des molécules de limonène au niveau des micropores rend sa désorption difficile. Cela pourrait être confirmé par l'étude de Ligotski *et al* (2021) [102], qui ont réalisé la désorption de limonène à partir de deux types de charbon actif par l'humidité relative élevée. Une légère influence de l'humidité a été observée sur le charbon actif ayant plus de micropores en raison d'une liaison plus forte entre les

molécules et la surface du charbon actif. Tandis que sur le charbon actif ayant moins de micropores, l'humidité avait un effet positif sur la désorption du limonène.

Afin de comprendre la raison de la diminution de la capacité d'adsorption après la régénération par le mélange de solvants acétone/limonène, l'indice d'iode des charbons séchés à 97,4 ° C à plusieurs intervalles de temps été calculé. Les résultats obtenus par le calcul des indices d'iode sont illustrés sur la figure IV.28.



**Figure IV.28.** Indice d'iode de charbon vierge et charbon régénéré séché

La valeur de l'indice d'iode augmente avec l'augmentation du temps de séchage du charbon actif, après 168 h de séchage, elle se rapproche de celle du charbon vierge, ce qui pourrait signifier que seules quelques sites actifs notamment les micropores de la surface du charbon sont restés inaccessible.

Ces résultats indiquent que les molécules de limonène n'auraient pas été complètement éliminées de la surface du charbon régénéré et occupent encore quelques sites. Ainsi, les sites de surface du charbon actif occupés par le limonène deviennent indisponibles pour l'adsorption de phénol au cours du deuxième cycle. Par conséquent, le charbon actif après la régénération n'a pas pu reprendre sa capacité d'adsorption initiale [103].

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail consiste à étudier et évaluer la possibilité de remplacer l'acétone solvant organique en par un solvant vert ou biosolvant : le **d-limonène** totalement ou partiellement dans le but de régénérer un charbon actif en grain saturé en phénol. Du fait que l'acétone comme d'autres solvants organiques peuvent entraîner des effets néfastes sur le corps humain ainsi que sur l'environnement, il a été jugé nécessaire de chercher une alternative inoffensive pour remplacer ces solvants organiques.

Les caractéristiques du charbon actif en grain Sigma-Aldrich utilisé dans cette étude ont été déterminées afin de bien comprendre et expliquer les deux processus d'adsorption et désorption.

Les expériences d'adsorption et de désorption de phénol ont été réalisées en batch. La désorption a été effectuée par l'acétone puis par le limonène en variant le volume et la température des deux solvants, par la suite un mélange des deux solvants à trois différentes proportions a été appliqué.

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que :

Les cinétiques d'adsorption de phénol et de désorption sont décrites parfaitement par le modèle pseudo second ordre.

Les isothermes d'adsorption effectuées à trois différentes températures indiquent que le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption.

L'étude thermodynamique de l'adsorption ainsi que la désorption indique que les deux processus sont de nature exothermique.

La régénération de GAC saturé en phénol en utilisant de l'acétone seul a atteint un taux de désorption de 75%, la capacité d'adsorption du charbon régénéré n'a pas baissé, d'ailleurs l'efficacité de régénération été de 99%.

L'application du limonène seule pour la désorption de phénol s'avère faible, en effet le taux de désorption été de 26%.

L'utilisation du mélange des deux solvants pour la désorption de phénol semble être efficace, le pourcentage le plus élevé de désorption a été obtenu avec 100 ml de mélange acétone / limonène (80/20 vol%), il atteint 86%.

Pour récupérer la capacité d'adsorption du GAC, le charbon régénéré avec 50 ml d'acétone / limonène (50/50 vol%) a été séchés à différentes températures et à trois intervalles de temps. Pour le deuxième cycle d'adsorption sur charbon régénéré, l'adsorption n'a pas été totale mais reste importante, en effet l'efficacité de régénération a atteint 69,45%, autrement dit la substitution partielle de l'acétone s'avère intéressante puisque le charbon a gardé une capacité d'adsorption d'environ 70%.

D'un point de vue économique, le charbon actif régénéré à un coût inférieur à celui du charbon neuf, toutefois, il serait judicieux de s'assurer que le coût de régénération ne dépasse pas celui d'un charbon actif neuf.

En ce qui concerne le limonène, le prix d'achat été supérieur aux prix de l'acétone, or, c'est un solvant issu de la valorisation de déchets d'une part et d'autre part il est possible de le récupérer par une distillation pour une éventuelle réutilisation.

Il ressort de cette étude que :

La désorption du phénol à partir d'un charbon actif en grain avec du limonène et de l'acétone dépend d'une manière générale du volume de solvant et de la température de désorption, mais tient compte essentiellement de la polarité et groupes fonctionnels des solvants et de l'adsorbat, la taille des molécules et la chimie de surface du charbon.

L'élimination du limonène restant sur la surface du charbon carbone est une étape importante pour récupérer la capacité d'adsorption du charbon. Afin d'obtenir de meilleurs résultats, d'autres études et expérimentations doivent être effectuées.

L'implication du limonène en tant que régénérant du CAG est d'abord une tentative intéressante d'un point de vue environnemental et économique; de plus, c'est une alternative potentielle car elle respecte au moins un des 12 principes de la chimie verte.

A l'issue de ce travail, plusieurs perspectives de réflexion apparaissent

Afin d'améliorer ce travail et pour mieux comprendre le comportement de la molécule de limonène ainsi que son interaction avec la surface du charbon et la molécule de l'adsorbat, il serait intéressant de :

- Étudier la cinétique d'adsorption de limonène sur le charbon actif;
- Choisir une molécule d'adsorbat dont la masse molaire est supérieure à celle du limonène en tenant compte également des paramètres qui influent sur la désorption, notamment la polarité et les groupes fonctionnels;
- Réaliser la régénération sur d'autres types de charbon actif en tenant compte essentiellement de la porosité. Ce paramètre qui est à prendre en considération lors de l'élimination du limonène résiduel sur la surface du charbon actif
  
- Cette étude a été réalisée avec une molécule d'adsorbat modèle, il serait intéressant de travailler avec des molécules présentes réellement dans des rejets et réaliser la régénération du charbon actif par le limonène en mode continue, ce qui permettra de vérifier la pertinence et l'efficacité réelle du solvant vert.

**Références  
bibliographiques**

## Référence bibliographique

- [1] E. Yagmur.; S. Turkoglu.; A. Banford. ; Z. Aktas. (2017) The relative performance of microwave regenerated activated carbons on the removal of phenolic pollutants. *Journal of Cleaner Production*, vol. 149: 1109-1117.
- [2] A. Supong.; P. C. Bhomick.; R. Karmaker.; S. L. Ezung.; L. Jamir.; U. B. Sinha.; D. Sinha. (2020) Experimental and theoretical insight into the adsorption of phenol and 2, 4-dinitrophenol onto *Tithonia diversifolia* activated carbon. *Applied Surface Science*, vol. 529:147046.
- [3] G. San Miguel.; S. D. Lambert.; N. J. D. Graham. (2002) Thermal regeneration of granular activated carbons using inert atmospheric conditions. *Environmental technology*, vol. 23, n 112: 1337-1346.
- [4] H. E. Wenhui.; L. Ü. Guocheng.; C. U. I. Jie.; W. U. Limei. ; L. I. A. O. Libing (2012) Regeneration of spent activated carbon by yeast and chemical method. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 20, n 14: 659-664.
- [5] F. Salvador. ; N. Martin-Sanchez, R. ; Sanchez-Hernandez. ; M. J. Sanchez-Montero. ; C. Izquierdo (2015) Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: chemical, microbiological and vacuum regeneration. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 202: 277-296.
- [6] W. Tanthapanichakoon.; P. Ariyadejwanich.; P. Japthong.; K. Nakagawa.; S. R. Mukai.; H. Tamon (2005) Adsorption–desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires. *Water Research*, vol. 39, n 17: 1347-1353.
- [7] D. O. Cooney.; A. Nagerl.; A. L. Hines (1983) Solvent regeneration of activated carbon, *Water Research*, vol. 17, n 14 : 403-410.
- [8] S. Kim.; Y. K. Kim (2004) Apparent desorption kinetics of phenol in organic solvents from spent activated carbon saturated with phenol. *Chemical Engineering Journal*, vol. 98, n 13; 237-243.
- [9] F. Salvador.; N. Martin-Sanchez.; M. J. Sanchez-Montero. ; J. Montero. ; C. Izquierdo (2013) Regeneration of activated carbons contaminated by phenol using supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 74: 1-7.
- [10] S. Guilane.; O. Hamdaoui (2016) Desorption of 4-chlorophenol from spent granular activated carbon in continuous flow ultrasonic reactor, *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, n° 27: 12708-12716.
- [11] K. Nath.; M. S. Bhakhar (2011) Microbial regeneration of spent activated carbon dispersed with organic contaminants: mechanism, efficiency, and kinetic models, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 18, n°14:534-546,.

- [12] S. Guilane.; O. Hamdaouin (2016) Ultrasound-assisted regeneration of granular activated carbon saturated by 4-chlorophenol in batch-loop reactor, *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, n° 137:17262-17270 .
- [13] S. Tang.;N. Lu.; J. Li.; Y. Wu (2012) Design and application of an up-scaled dielectric barrier discharge plasma reactor for regeneration of phenol-saturated granular activated carbon, *Separation and purification technology*, vol. 95: 73-79.
- [14] C. C. Leng.; N. G. Pinto (1996) An investigation of the mechanisms of chemical regeneration of activated carbon, *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 35, n°16 :2024-2031.
- [15] M. Tobiszewski.; J. Namieśnik (2017) Greener organic solvents in analytical chemistry, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 5: 1-4.
- [16] Z. Chemat-Djenni.; M. A. Ferhat.; V. C. F. Tomao (2010) Carotenoid extraction from tomato using a green solvent resulting from orange processing waste, *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, vol. 13, n° 12: 139-147.
- [17] M. A. Śmiałek.; M. J. Hubin-Franskin. ; J. Delwiche. ; D. Duflot. ; N. J. Mason.; S. L.-V. P. Vrønning-Hoffmann (2012) Limonene: electronic state spectroscopy by high-resolution vacuum ultraviolet photoabsorption, electron scattering, He (I) photoelectron spectroscopy and ab initio calculations, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, n° 16: 2056–2064.
- [18] R. S. Juang.; S. H. Lin.; C. H. Cheng (2006) Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound, *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 13, n°13: 251-260.
- [19] D. Hank (2011) Bioprocédés d'élimination du phénol dans l'eau par *Pseudomonas aeruginosa*: modélisation et optimisation. *Thèse de Doctorat*, ENP.
- [20] L. M. SUN. ; F. Meunier (2003) Adsorption. aspects théoriques, *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, vol. 2, n° 1J2730.
- [21] F. Çeçen.; Ö. Aktas (2011) Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment, John Wiley & Sons.
- [22] S. J. Park.; Y. S. Jang (2002) Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr (VI), *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 249, n° 12: 458-463.
- [23] F. W John Thomas.; B. Crittenden, (1998) Adsorption technology and design, Butterworth-Heinemann ISBN 0750619597.
- [24] J. Monod (1989) *Mémento technique de l'eau*.
- [25] T. J. Bandosz (2006) Activated carbon surfaces in environmental remediation, *Elsevier*, vol. 7.

- [26] H. F. Stoeckli (1990) Microporous carbons and their characterization: the present state of the art, *Carbon*, vol. 28, n° 11: 1-6.
- [27] L. K. Wang.; Y. T. Hung.; Shammass (2006) Handbook of Environmental Engineering: Advanced Physicochemical Treatment Processes, vol. 4, Humana.
- [28] S. S. Gupta.; K. G. Bhattacharyya (2011) Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review, *Advances in colloid and interface science*, vol. 162, n° 11-2: 39-58.
- [29] K. Belaid. ; S. Kacha (2011) Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 24, n° 12 : 131-144.
- [30] T. F. De Oliveira Penalver (2011) Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, *Thèse de Doctorat* ; Université'Orléans.
- [31] N. Ayawei.; A. N. Ebelegi.; D. Wankasi (2017) Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of Chemistry*.
- [32] A. O. Dada.; A. P. Olalekan.; A. M. Olatunya.; O. Dada (2012) Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> unto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, n°11: 38-45.
- [33] A. Radjenovic et G. Medunic (2015), «adsorptive removal of cr (vi) from aqueous solution by carbon black, *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, vol. 50, n 11.
- [34] W. W. Anku.; M. A. Mamo.; P. P. Govender (2017) Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods: *Phenolic compounds-natural sources. Importance and Applications*, First Ed. InTech: 419-443.
- [35] M. Sobiesiak (2017) Chemical structure of phenols and its consequence for sorption processes: *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*, IntechOpen: 3-28.
- [36] M. Ahmaruzzaman (2008) Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review, *Advances in colloid and interface science*, vol. 143, n° 11-2: 48-67.
- [37] Z. Emigdio.; M. Abatal.; A. Bassam.; L. Trujillo.; P. Juarez-Smith.; Y. El Hamzaoui (2017) Modeling the adsorption of phenols and nitrophenols by activated carbon using genetic programming, *Journal of cleaner production*, vol. 161: 860-870.
- [38] P. Y. Chan.; P. E. Lim.; S. L. Ng.; C. E. Seng (2018) Bioregeneration of granular activated carbon loaded with phenolic compounds: effects of biological and

physico-chemical factors, *International journal of environmental science and technology*, vol. 15, n°18.

- [39] *JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE N°26*, (2006).
- [40] INRS, Acétone fiche toxicologique, (2018).
- [41] S. GUILANE (2016) Régénération sonolytique d'un charbon actif en grain saturé par un composé phénolique dans divers types de réacteur. *Thèse de Doctorat*, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [42] D. H. Hutchinson.; C. W. Robinson (1990) A microbial regeneration process for granular activated carbon—I. process modelling, *Water Research*, vol. 24, n°110: 1209-1215.
- [43] L. Domergue (2019) Étude de la régénération d'adsorbants par oxydation, *Thèse de Doctorat*, Université de Rennes.
- [44] D. Guo.; Q. Shi.; B. He.; X. Yuan (2011) Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater, *Journal of hazardous materials*, vol. 186, n°12-3: 1788-1793.
- [45] R. J. Martin.; W. J. Ng (1984) Chemical regeneration of exhausted activated carbon—I, *Water research*, vol. 18, n°11: 59-73.
- [46] C. Hamilton (1963) A new solvent system for improved extraction of activated charcoal, *Water Sewage Wks*, vol. 110: 422-423.
- [47] R. J. Martin.; W. J. Ng (1985) Chemical regeneration of exhausted activated carbon—II, *Water Research*, vol. 19, n°112: 1527-1535.
- [48] R. H. Pahl.; K. G. Mayhan.; G. L. Bertrand (1973) Organic desorption from carbon—II. The effect of solvent in the desorption of phenol from wet carbon, *Water Research*, vol. 7, n°19: 1309-1322.
- [49] W. W. Knickmeyer.; K. G. Mayhan.; G. L. Bertrand (1973) Organic desorption from carbon—III. The effect of solvent in the desorption of phenol from dry carbon, *Water Research*, vol. 7, n°19:1323-1330.
- [50] M. A. Ferro-Garcia.; E. Utrera-Hidalgo. ; J. Rivera-Utrilla. ; C. Moreno-Castilla.; J. P. Joly (1993) Regeneration of activated carbons exhausted with chlorophenols, *Carbon*, vol. 31, n°16: 857-863.
- [51] H. Tamon.; T. Saito.; M. Kishimura.; M. Okazaki.; R. Toei (1990) Solvent regeneration of spent activated carbon in wastewater treatment, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 23, n°14: 426-432.
- [52] D. Bégin. ; M. Gérin (2000) La substitution des solvants par le d-limonène, *Health*

(NIOSH), Montréal.

- [53] S. Chemat.; V. Tomao.; F. Chemat(2012) Limonene as green solvent for extraction of natural products, *In Green Solvents I Springer, Dordrecht*: 175-186.
- [54] J. Liu.; Y. Zhu.; G. Du.; J. Zhou.; J. Chen (2013) Response of *Saccharomyces cerevisiae* to D-limonene-induced oxidative stress, *Applied microbiology and biotechnology*, vol. 97, n°114: 6467-6475.
- [55] L. Charbonneau.; X. Foster.; D. Zhao.; S. Kaliaguine (2018) Catalyst-Free Epoxidation of Limonene to Limonene Dioxide, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, n°14: 5115-5121.
- [56] Z. Saliha (2006) Déterpénation de l'huile essentielle d'orange douce d'Algérie et etude de l'écoulement et des phénomènes de transfert dans un Evaporateur à Film Agité, *Thèse de Doctorat*, ENP.
- [57] J. D. De Oliveira Henriques. ; F. H. B. Sosa.; R. M. Dias.; P. F. M. Martinez.;M. C. da Costa (2020) Flash point and excess molar volumes of binary mixtures containing d-limonene and alcohol compounds from propanol to dodecanol, *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 150: 106224.
- [58] X. Song.; Y. Zhang.; C. Yan.; W. Jiang.;C. Chang (2013) The Langmuir monolayer adsorption model of organic matter into effective pores in activated carbon, *Journal of colloid and interface science*, vol. 389, n°11: 213-219.
- [59] M. J. Ahmed.; S. K. Dhedan (2012) Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, vol. 317,,: 9-14.
- [60] T. M. Darweesh.; Abbas. A. S (2016) Preparation and characterization of activated carbon for adsorption of fluoroquinolones antibiotics, *Journal of Engineering*, vol. 22, n°18: 140-157.
- [61] S. H. Chae.; S. S. Kim.; W. Jeong.; N. S. Park (2013) Evaluation of physical properties and adsorption capacity of regenerated granular activated carbons (GACs), *Korean Journal of Chemical Engineerin*, vol. 30, n°14: 891-897.
- [62] R. Chen.; N. Han.; L. Li.; S. Wang.; X. Ma.; C. Wang.; L. Zeng (2020) Fundamental understanding of oxygen content in activated carbon on acetone adsorption desorption, *Applied Surface Science*, vol. 508: 145211.
- [63] Y. Fang.; S. Riahi.; A. T. McDonald.; M. Shrestha.; D. J. Tobias.; V. H. Grassian (2019) What is the driving force behind the adsorption of hydrophobic molecules on hydrophilic surfaces?, *The journal of physical chemistry letters*, vol. 10, n°13: 468-473.
- [64] T. Bohli.; N. Fiol Santaló.; I. Villaescusa Gil.; A. Ouederni (2013) Adsorption on activated carbon from olive stones: kinetics and equilibrium of phenol removal

- from aqueous solution, *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, vol. 4, n°16: 165.
- [65] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki et M. Barczak (2005) Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, *Chemosphere*, vol. 58, n°18: 1049-1070.
- [66] Tchuifon Tchuifon. D (2016) Adsorption des composés phénoliques sur des charbons actifs préparés par activation chimique des balles de riz et des marcs de café, *Thèse de Doctorat*, University of Dschang, Camérroun.
- [67] M. Abdelkreem (2013) Adsorption of phenol from industrial wastewater using olive mill waste, *APCBEE procedia*, vol. 5, n°11: 349-357.
- [68] A. AARFANE.; A. SALHI.; M. EL KRATI (2014) Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers, *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 5, n°16 : 1927-1939.
- [69] D. Kavitha (2020) Equilibrium, kinetics, thermodynamics and desorption studies of pentachlorophenol onto agricultural waste activated carbon, *Materials Today: Proceedings*, vol. 33: 4746-4750.
- [70] M. Toor.; B. Jin (2012) Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chemical Engineering Journal*, vol. 187: 79-88.
- [71] M. Hoppen.; K. Carvalho.; R. Ferreira.; F. Passig.; I. Pereira (2019) Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7: 1-12.
- [72] S. Akazdam.; M. Chafi.; W. Yassine.; B. Gourich (2017) Removal of acid orange 7 dye from aqueous solution using the exchange resin amberlite FPA-98 as an efficient adsorbent: kinetics, isotherms, and thermodynamics study, *ournal of Materials and Environmental Sciences*, vol. 8, n°18: 2993-3012.
- [73] A. S. Franca.; L. S. Oliveira.; M. E. Ferreira (2009) Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination*, vol. 249, n°11: 267-272.
- [74] A. Özer.; G. Dursun (2007) Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *Journal of Hazardous materials*, vol. 146, n°11-2: 262-269, 2007.
- [75] R. Baccar.; M. Sarrà.; J. Bouzid.; M. Feki.; P. Blánquez (2012) Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product, *Chemical engineering journal*, vol. 211: 310-317.
- [76] I. Cabrita.; B. Ruiz.; A. S. Mestre. ; I. M. Fonseca. ; A. P. Carvalho.; C. O. Ania

- (2010) Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues, *Chemical Engineering Journal*, vol. 163, n° 13: 249-255.
- [77] Y. S. M. Acevedo.; L. T. M. Mancera.; J. C. Moreno-Piraján.; M. V. Flórez (2020) Regeneration of activated carbon by applying the phenolic degrading fungus *Scenedosporium apiospermum*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, n°12: 103691.
- [78] F. MEDJDOUB (2018) Adsorption du Paracétamol par l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels, *Thèse de Doctorat (LMD)*, Université de Boumerdes.
- [79] A. Namane.; A. Mekarzia.; K. Benrachedi.; N. Belhaneche-Bensemra.; A. Hellal (2005) Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ , *Journal of Hazardous Materials*, vol. 119: 189-194.
- [80] V. J. Vilar.; C. M. Botelho.; R. A. Boaventura (2007) Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: biosorbents characterization and process behaviour, *Journal of hazardous materials*, vol. 147, n°1(1-2): 120-132.
- [81] J. Thilagan, S. Gopalakrishnan et T. et Kannadasan (2013) Thermodynamic study on adsorption of Copper (II) ions in aqueous solution by Chitosan blended with Cellulose & cross linked by Formaldehyde, Chitosan immobilised on Red Soil, Chitosan reinforced by Banana stem fibre, *International Journal of Scientific Research Engineering & Technology*, vol. 2, n°11.
- [82] L. Giraldo.; V. Fernandez.; J. Moreno-Pirajan (2020) Thermodynamic data of phenol adsorption on chemically modified activated carbons, vol. 29: 105240.
- [83] S. Masson (2015) Etude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé, *Thèse de Doctorat*: Université Grenoble Alpes.
- [84] I. Benhamed (2015) Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique, *Thèse de Doctorat* ; Université de Toulouse, 2015, p. 198.
- [85] D. S. Franco.; J. Georgin.; M. S. Netto.; D. Allasia.; M. L. Oliveira.; E. L. Foletto.; G. L. Dotto (2021) Highly effective adsorption of synthetic phenol effluent by a novel activated carbon prepared from fruit wastes of the *Ceiba speciosa* forest species, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, n°15: 105927.
- [86] N. A. Ahammad.; M. A. Zulkifli.; M. A. Ahmad.; B. H. Hameed.; A. M. Din (2021) Desorption of Chloramphenicol from Ordered Mesoporous Carbon-Alginate Beads: Effects of operating parameters, and isotherm, kinetics, and regeneration studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 105015.
- [87] A. E. Orduz.; C. Acebal.; G. Zanini (2021) Activated carbon from peanut shells: 2, 4-D desorption kinetics study for application as a green material for analytical purposes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, n°11: 104601.

- [88] K. Himmelstein.; J. Sutikno (1979) Solvent regeneration of activated carbon used for the adsorption of phenolics, *72nd Annual AIChE Meeting*, San Francisco.
- [89] C. Zhou, N. Gao, R. Li.; Y. Deng (2015) Desorption of bisphenol-A (BPA) and regeneration of BPA-spent granular activated carbon using ultrasonic irradiation and organic solvent extraction, *Desalination and Water Treatment*, vol. 54, n°111: 3106-3113.
- [90] E. Daneshvar.; A. Vazirzadeh.; A. Niazi.; M. Kousha. ; M. Naushad.; A. Bhatnagar, (2017) Desorption of methylene blue dye from brown macroalga: effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling, *Journal of Cleaner Production*, vol. 152: 443-453.
- [91] X. Zhu.; Y. Liu.; F. Qian.; C. Zhou.; S. Zhang .; J. Chen (2014) Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal, *Bioresource technology*, vol. 154: 209-214.
- [92] S. Żółtowska-Aksamitowska.; P. Bartczak. ; J. Zembrzuska.; T. Jesionowski (2018) Removal of hazardous non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solutions by biosorbent based on chitin and lignin, *Science of the Total Environment*, vol. 612:1223-1233.
- [93] S. Guilane.; O. Hamdaoui (2016) Regeneration of exhausted granular activated carbon by low frequency ultrasound in batch reactor,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, n°134: 15826-15834.
- [94] N. Ghasemzadeh.; M. Ghadiri.; A. Behroozsarand (2017) Optimization of chemical regeneration procedures of spent activated carbon, *Advances in Environmental Technology*, vol. 3, n°11: 45-51.
- [95] E. Lorenc-Grabowska (2016) Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons,» *Adsorption*, vol. 22, n°14-6: 599-607.
- [96] S. E. Hale.; S. Endo.; H.P. H. Arp.; G. Cornelissen (2015) Sorption of the monoterpenes  $\alpha$ -pinene and limonene to carbonaceous geosorbents including biochar, *Chemosphere*, vol. 119: 881- 888.
- [97] G. Aschermann.; L. Neubert.; F. Zietzschmann.; M. Jekel (2019) Impact of different DOM size fractions on the desorption of organic micropollutants from activated carbon, *Water research*, vol. 161: 161-170.
- [98] M. T. O. Jonker. ; A. A. Koelmans (2002) Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls to Soot and Soot-like Materials in the Aqueous Environment: Mechanistic Consideration, *Environ. Sci. Technol journal*, vol. 36: 3725-3734.
- [99] S. Hu.; D. Xu.; X. Kong.; J. Gong.; Y. Yang.; Y. Ran.; J. Mao (2021) Effect of the structure and micropore of activated and oxidized black carbon on the sorption and desorption of nonylpheno, *Science of The Total Environment*, vol. 761: 144191.

- [100] P. Sasikala.; A. Chandralekha.; R. S. Chaurasiya. ; J. Chandrasekhar.; K. S. M. S. Raghavarao (2018) Ultrasound-assisted extraction and adsorption of polyphenols from Ginger Rhizome (*Zingiber officinale*), *Separation Science and Technology*, vol. 53, n°13: 439-4.
- [101] X. Li.; K. Tamura (2010) (Ternary liquid+liquid) equilibria for (water+acetone+ $\alpha$  pinene, or  $\beta$ pinene, or limonene) mixtures,» *The journal of chemical thermodynamics*, vol. 42, n°11: 1400-1405.
- [102] R. Ligotski.; K. D. Gilles. ; M. Roehnert, U. Sager. ; C. Asbach.; F. Schmidt, « In-situ-desorption of indoor relevant VOC toluene and limonene on activated carbon based filter media using high relative humidity,» *Building and Environment*, vol. 191, p. 107556, 2021.
- [103] R.J. Martin.; W.J. Ng. (1988) The chemical regeneration and subsequent volatilization of exhausted activated carbon.
- [104] M. U. Dural.; L. Cavas. ; S. K. Papageorgiou.; F. K. Katsaros (2011) Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, n°11: 77-85.
- [105] K. Nakagawa (2004) Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes,» *Water Research*, vol. 38: 1791-1798.

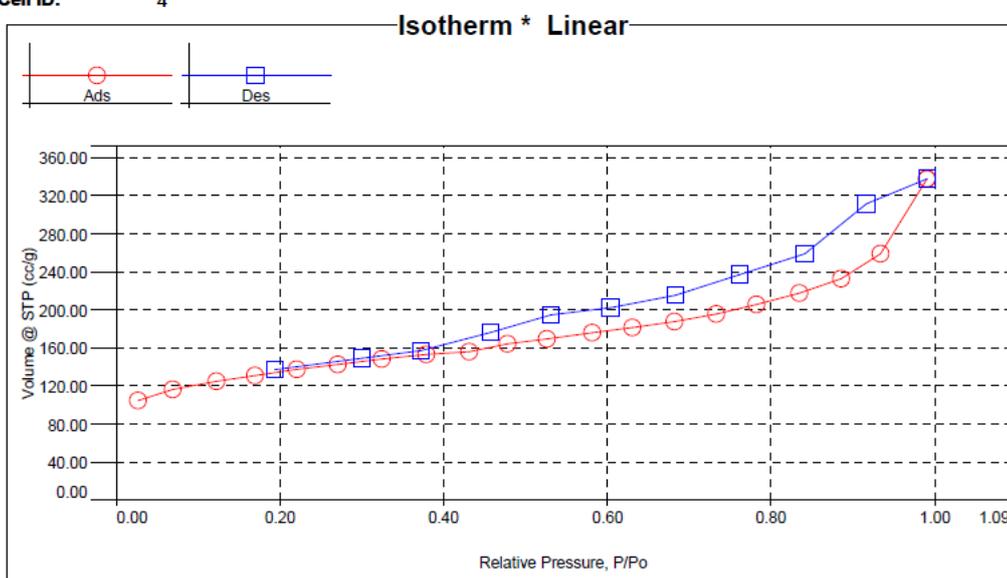
# **Annexes**

# Annexe I

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2007, Quantachrome Instruments  
version 9.0



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>		<b>Date:</b> 7/18/2018
<b>Operator:</b> admin		<b>Operator:</b>		
<b>Sample ID:</b> 1		<b>Filename:</b> I:\CA-ENP.qps		
<b>Sample Desc:</b> Charbon Actif		<b>Comment:</b> Prestation de service		
<b>Sample weight:</b> 0.1947 g		<b>Sample Volume:</b> 0.04992 cc	<b>Sample Density:</b> 3.9 g/cc	
<b>Outgas Time:</b> 10.0 hrs		<b>Outgas Temp:</b> 200.0 C		
<b>Analysis gas:</b> Nitrogen		<b>Bath Temp:</b> 77.3 K		
<b>Press. Tolerance:</b> 0.100/0.100 (ads/des)		<b>Equil time:</b> 60/60 sec (ads/des)	<b>Equil timeout:</b> 120/120 sec (ads/des)	
<b>Analysis Time:</b> 233.8 min		<b>End of run:</b> :	<b>Instrument:</b> Nova Station C	
<b>Cell ID:</b> 4				



**Isotherm**

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
2.70940e-02	104.8135	5.26232e-01	169.4970	9.15623e-01	311.0585
6.93920e-02	116.1030	5.81350e-01	175.7851	8.40468e-01	258.6417
1.23029e-01	124.9061	6.30141e-01	181.4546	7.61875e-01	236.6934
1.68994e-01	130.8839	6.81937e-01	187.6965	6.82737e-01	215.1135
2.20866e-01	137.3011	7.32527e-01	195.4516	6.03736e-01	202.2825
2.71049e-01	142.5068	7.81580e-01	205.3701	5.31194e-01	194.7676
3.24320e-01	148.0679	8.34300e-01	217.5431	4.57749e-01	176.1505
3.78956e-01	153.0382	8.85889e-01	232.6462	3.72656e-01	157.2484
4.30952e-01	156.0438	9.33874e-01	258.6678	3.00183e-01	148.9904
4.77661e-01	164.2458	9.90736e-01	337.4935	1.93262e-01	137.1465

**Total Pore Volume data**

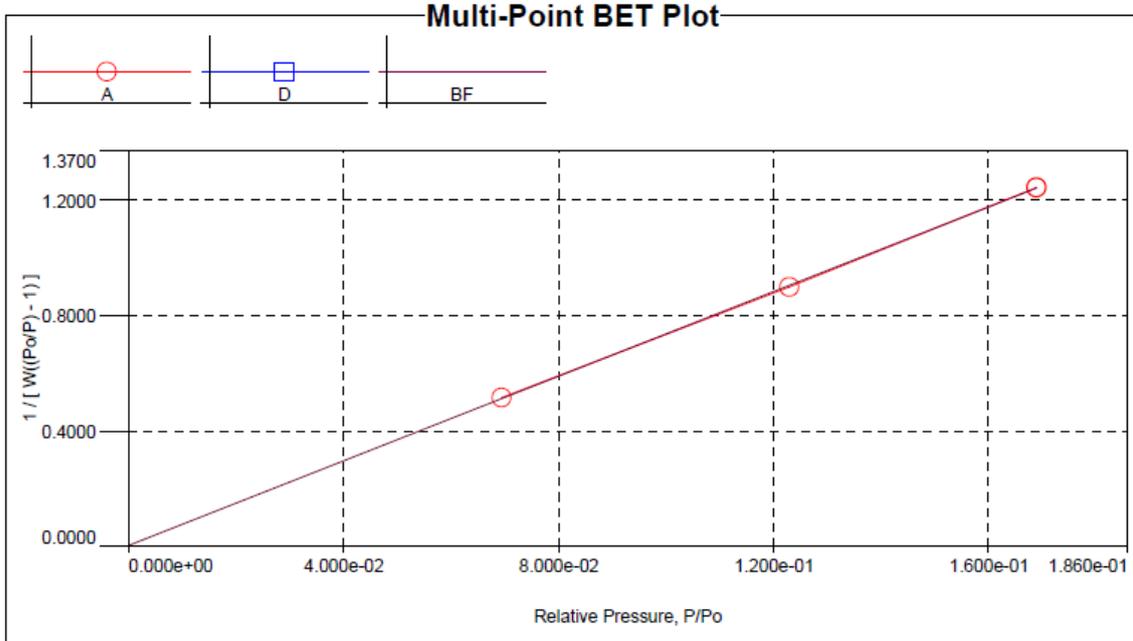
Total Pore Volume

Total pore volume = 5.233e-01 cc/g for pores smaller than 1046.9 Å (Radius) at P/Po = 0.99074

**Analysis**  
Operator: admin  
Sample ID: 1

**Report**  
Operator:  
Filename: I:\CA-ENP.qps

Date: 7/18/2018



**Multi-Point BET**

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
6.93920e-02	116.1030	5.1387e-01	1.68994e-01	130.8839	1.2432e+00
1.23029e-01	124.9061	8.9865e-01			

**MBET summary**

Slope =	7.318
Intercept =	3.603e-03
Correlation coefficient, r =	0.999921
C constant =	2031.991
Surface Area =	475.642 m <sup>2</sup> /g

**V-t method summary**

Thickness method: DeBoer	
Slope =	17.149
Intercept =	57.817
Correlation coefficient, r =	0.993489
Micropore volume =	0.090 cc/g
Micropore area =	209.721 m <sup>2</sup> /g
External surface area =	265.921 m <sup>2</sup> /g

## Annexe II

### Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode a été calculé selon la méthode (**Lubrizol Standard Test Method, 2006**)

10 ml d'une solution d'iode de 0,1 N ont été titrés par une solution de thiosulfate de sodium à 0,1N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon à 0,1N comme indicateur coloré.

0,1 g de charbon actif a été mis en contact avec 15 ml d'une solution d'iode à 0,1 N, la solution a été agitée pendant minutes et filtrée, puis titrée par la solution de thiosulfate de sodium à 0,1N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon à 0,1N comme indicateur coloré.

$$\text{Indice d'iode} = \frac{(V_b - V_s) \cdot N \cdot (126,9) \cdot \left(\frac{15}{10}\right)}{M}$$

Où :

**V<sub>b</sub>** : le volume de la solution de thiosulfate de sodium témoin (ml) ;

**V<sub>s</sub>** : le volume de la solution de thiosulfate de sodium nécessaire pour titration de la solution (ml) ;

**N** : la normalité de la solution de thiosulfate de sodium (mol.L<sup>-1</sup>) ;

**M** : la masse du charbon actif utilisé.

### Annexe III

#### Détermination des fonctions de surface du charbon actif en grain par la méthode de Boehm

Un volume de 25 mL de chaque solutions : NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH et HCl (0,02 mol L<sup>-1</sup>) a été mis en contact avec une masse de 200 mg de charbon actif. Les solutions étaient agitées pendant 48 heures dans un shaker à une température de 25°C. Après l'agitation, les solutions étaient filtrées à travers des filtres dont le diamètre de pores est de 0,45µm.

Pour la détermination des fonctions acides, les solutions de NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaOH (0,02 mol L<sup>-1</sup>) en excès sont titrées, par une solution HCl (0,02 mol L<sup>-1</sup>). Pour le dosage des fonctions basiques, la solution d'HCl en excès est titrée en retour par une solution de NaOH (0,02 mol L<sup>-1</sup>).

La quantification de groupements acides et basiques a été effectuée comme suit :

Exemple : Dosage NaOH par HCl

Quantité de matière avant dosage :  $n_{iNaOH} = C_i \cdot V_{NaOH48H}$

Quantité de matière restant (après dosage) :  $n_{irestante} = V_{eq} \cdot C_{HCl}$

Quantité de matière qui réagit (acides) :  $n_{réagit} = n_{iNaOH} - n_{irestante}$

Fonctions acides (meq g<sup>-1</sup>):  $\frac{n_{réagit}}{m_{CA}} \cdot 100$

## Annexe IV

### Réactifs de dosage du phénol :

- 1- Solution d' amino-4-antipyrine à 2%.
- 2- Solution de ferricyanure de potassium à 8%.
- 3- Solution tampon à pH = 10.

(Dissoudre 6,76g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans 57,2mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , et compléter à 100mL avec de l'eau distillée).

### Mode opératoire de la méthode de dosage par l' amino-4-antipyrine :

Pour un volume de 100mL d'eau à analyser (faire une dilution en respectant la gamme de concentration appropriée à cette méthode d'analyse) :

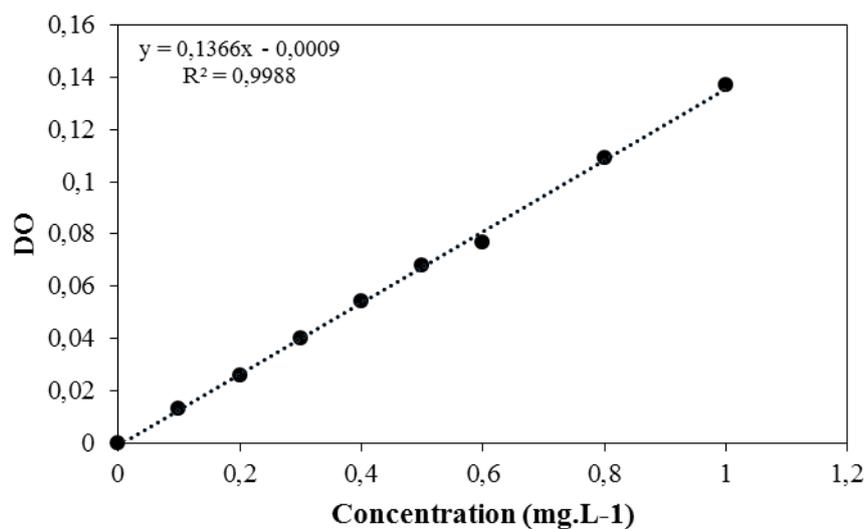
- Ajouter 2mL de solution tampon.
- Ajouter 2mL de 4-AAP, agiter immédiatement.
- Ajouter 2mL de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , agiter.
- Laisser la coloration se développer pendant 15mn.
- Faire la lecture de la D.O. à 510nm au spectrophotomètre.

Cette méthode est valable pour des concentrations de 0.05 à  $1\text{mg.L}^{-1}$ .

## Annexe V

### Courbe d'étalonnage de phénol

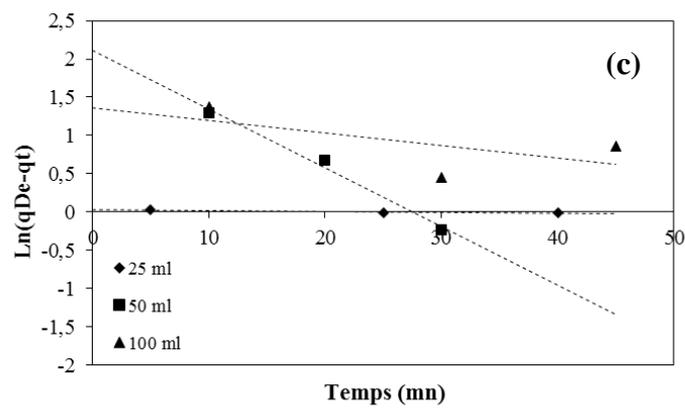
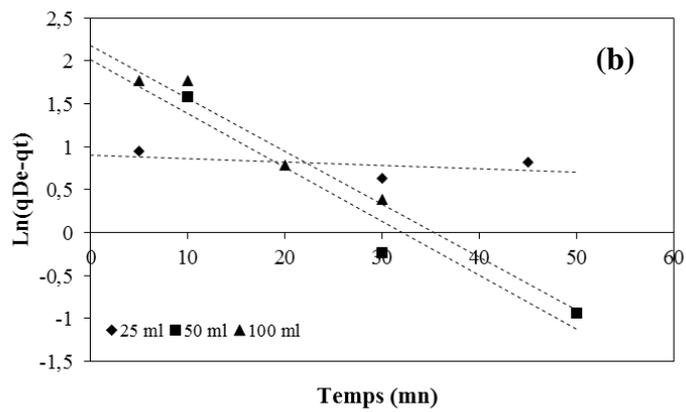
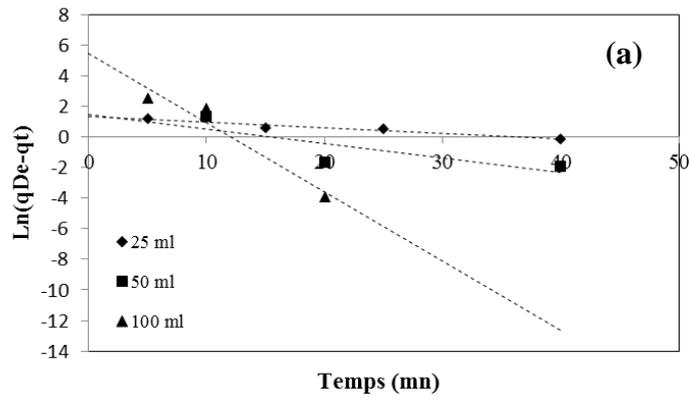
La courbe d'étalonnage de phénol par spectrophotométrie UV est obtenue en variant les concentrations de phénol de 0,1 à 1 mg.L<sup>-1</sup>. La figure ci-dessous représente la variation de la densité optique DO en fonction de la concentration du phénol dans la solution.



Courbe d'étalonnage de phénol [phénol] = (0,1-1) mg.L<sup>-1</sup> (réalisée avec Excel)

## Annexe VI-1

Représentation linéaire du modèle pseudo premier ordre pour la désorption de phénol par un mélange d'acétone et limonène à trois différents rapports (acétone %-limonène%).  
**(a)** : 80-20. **(b)** : 50-50. **(c)** : 20-80



\*

## Annexe VI-2

Représentation linéaire du modèle pseudo deuxième ordre pour la désorption de phénol par un mélange d'acétone et limonène à trois différents rapports (acétone %-limonène%).

(a) : 80-20. (b) : 50-50. (c) : 20-80

