

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

École Nationale Polytechnique
Département Génie Chimique

Projet de Fin d'Études pour l'Obtention du Diplôme
d'Ingénieur d'État en Génie Chimique

Thème

ADSORPTION DU PHÉNOL SUR LE CHARBON DE LUFFA CYLINDRICA

Dirigé par

M^{me} F. MOHELLEBI
M^{lle} F. KIES

Élaboré par

M^{lle} Y. MAHMOUD
M^r N. NAIMI

Soutenu le 26 Juin 2013 devant le jury composé de :

Présidente :	M ^{me} S. HADDOUM	MAA (E.N.P)
Examinatrices :	M ^{me} F. MEZIANI	MAA (E.N.P)
	M ^{me} Y. TCHOULAK	MAA (E.N.P)
Rapporteurs :	M ^{me} F. MOHELLEBI	MCA (E.N.P)
	M ^{lle} F. KIES	MCB (E.N.P)

Promotion 2013

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

ملخص:

هذه الدراسة تهدف إلى تقييم نبتة اللوف سيلانديكا من أجل إزالة الملوث السام الفينول. كأول مرحلة قمنا بمعالجة فيزيوكيميائية أولية من أجل تحسين قدرة الإدمصاص، بعد تحويل هذه المادة إلى فحم نشط. بعد تفحمه على درجة حرارة 500°م، في المرحلة الثانية قمنا بتجارب إزالة الفينول على الفحم النشط بالوضع الثابت، فقمنا بدراسة تأثير عوامل مختلفة من بينها وقت الاتصال، كتلة الفحم النشط، حبيبات الفحم، التركيز الأولي للملوث، سرعة الخلط، درجة الحرارة و pH على قدرة الإدمصاص لفحم اللوف. التفسير النظري للنتائج المحصل عليها التي استنتجت على أساس سرعة الإدمصاص على نمذجة إيسوتيرم الإدمصاص. كما أجرينا تجارب إزالة الملوث المدمص من الفحم.

الكلمات المفتاحية: اللوف سيلانديكا، الفينول، الإدمصاص على الوضع الثابت، إيسوتيرم الإدمصاص.

Résumé :

L'objectif de ce travail consiste à valoriser une matière végétale (*La Luffa cylindrica*) comme adsorbant afin d'éliminer un polluant toxique qu'est le phénol. Dans la première étape de notre travail, nous avons effectué un prétraitement physico-chimique de la Luffa pour améliorer sa capacité d'adsorption. Après transformation de ce matériau végétal ainsi prétraité en charbon par calcination à 500°C, nous avons, en deuxième étape, réalisé des essais d'adsorption, en mode statique, de phénol sur le charbon de Luffa. Ainsi, nous avons étudié les effets de divers paramètres tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la granulométrie, la concentration initiale de l'effluent, l'agitation, la température et le pH sur la capacité sorptionnelle du charbon de Luffa. L'interprétation théorique des résultats obtenus s'est faite sur la base de la détermination de la cinétique d'adsorption et sur la modélisation des isothermes d'adsorption de phénol sur le charbon de Luffa. Des tests de désorption du phénol retenu par le charbon de Luffa ont été faits.

Mot clés : *Luffa Cylindrica*, phénol, adsorption statique, isotherme d'adsorption.

Summary:

The objective of this study is to valorize a vegetal material (*Luffa cylindrica*) as adsorbent in order to eliminate a toxic pollutant which is the phenol. In the first step of our work, the Luffa cylindrical is carried out a physicochemical pretreatment to improve its capacity of adsorption. After transformation of this vegetable material thus pretreated into coal by calcination with 500°C, we, in second phase, make a tests of adsorption, in static mode, of phenol on the coal of Luffa and we studied the effects of various parameters such as the time of contact, the masses adsorbent, the granulometry, the initial concentration of the effluent, the agitation, temperature and the pH on the sorptionnelle capacity of the coal of the kinetics of adsorption and on the modeling of the isotherms of adsorption of phenol on the coal of Luffa. Tests of desorption of phenol retained by the coal of Luffa were made.

Key words: *Luffacylindrica*, phenol, static adsorption, adsorption isotherm.

Remerciements

Nos remerciements s'adressent en premier lieu à notre Dieu pour nous avoir donné, l'esprit et les moyens d'arriver à ce stade de connaissance.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du Département de Génie Chimique, sous la direction de Mme F. MOHELLEBI et de Mlle F.K. KIES qui nous ont fait l'honneur de nous accueillir dans leur laboratoire et ont su créer les conditions qui nous ont permis de mener à bien ce travail. Qu'elles trouvent ici l'expression de notre profond respect. Nous les remercions pour leur compréhension, leur gentillesse et leur bonne humeur.

Nous remercions Mme S.HADDOUM pour avoir accepté de présider le jury, Mme F.MEZIANI et Mme Y.TCHOULAK pour avoir consenti à être membres du jury. Nous leur sommes très reconnaissants pour le temps qu'elles ont consacré afin d'examiner de ce modeste travail.

Que tous nos professeurs soient remerciés pour la formation qu'ils nous ont prodiguée durant ces trois années de spécialité. Que le chef de Département Mines et que les techniciens de ce même Département soient profondément remerciés pour avoir créé un environnement technique favorable au bon déroulement de notre recherche.

A toute la famille Génie Chimique, nous disons grand merci.

Dédicaces

Je dédie ce modeste mémoire de fin d'études, du plus profond de mon cœur, à :
La mémoire de ma chère mère, sans qui je ne serais ce que je suis aujourd'hui. Tu as été
une mère parfaite, je ne pourrais jamais te remercier comme tu le mérites et je ne
cesserais jamais de penser à toi. « Que dieu te garde auprès de lui dans son grand
paradis »

Mon cher père qui m'a toujours encouragée pour aller le plus loin possible dans mes
études. « Que dieu te donne longue vie »

Celle qui m'a toujours considérée comme sa fille et qui m'a toujours encouragée pour
mes études 'nana ouiza',

Mes deux frères Yacine et Sid Ali, pour lesquels je souhaite beaucoup de réussite,

A La mémoire de mes grands-parents,

Mes deux meilleures amies Souhila et Meriem, auprès des quelles j'ai partagé de bons
moments,

Tous ceux qui m'ont encouragée et qui ont attendu ce jour-là avec Patience,

Toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail,

Celui qui a réalisé avec moi ce modeste travail dans la bonne ambiance, Islam.

Fasmire

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A celle qui a le paradis sous ses pieds, chère Ommi

A très cher Abi

A très chère Djaddah

A mes sœurs Nour Elhouda, Amina et à sa fille Maissam

A mes frères Houssine, Amine et à son fils Younes

A celle qui a partagé ce travail avec moi, Yasmine

Aux meilleurs amis de l'ENP et RUBA

A tous ceux qui me sont très chers et qui m'ont apporté une aide précieuse
que je ne saurais jamais oublier.

Islam Sirou

Table des matières

Remerciements	i
Dédicace	ii
Table des matières	v
Table des figures	viii
Liste des tableaux	x
Introduction	1
PARTIE THÉORIQUE	3
I Généralités sur le phénol	4
I.1 Historique	4
I.2 Structure du phénol	4
I.3 Propriétés du phénol	5
I.3.1 Propriétés physiques	5
I.3.2 Propriétés chimiques	6
I.3.3 Propriétés acido-basiques	6
I.4 Production du phénol	6
I.5 Problématique de la présence des phénols dans l'environnement et toxicité	8
I.5.1 Etude chez l'homme	10
I.5.2 Étude chez l'animal	11
I.5.3 Étude chez les végétaux	11
I.5.4 Chaîne alimentaire	11
II Techniques de traitement des eaux contaminées par du phénol	12
II.1 Le traitement biologique	12
II.2 Oxydation chimique	13

II.3	Oxydation catalytique par voie humide	13
II.4	Oxydation Avancée	13
II.5	Coagulation-floculation	13
II.6	Electrocoagulation	14
II.7	Extraction liquide-liquide	14
II.8	Séparation par membranes	14
II.8.1	Séparation par ultrafiltration	15
II.8.2	Pervaporation	15
II.9	Adsorption	15
II.9.1	Définition	15
II.9.2	Différents types d'adsorption	16
II.9.3	Adsorbants	17
II.9.4	Isothermes d'adsorption	19
II.9.5	Applications	22
II.9.6	Régénération des adsorbants	22
III	La Luffa Cylindrica	24
III.1	Origine de la Luffa cylindrica	24
III.2	La plante productrice	24
III.3	Utilisation de la Luffa cylindrica	25
III.4	Structure morphologique de l'éponge Luffa	26
III.5	Observation des fibres de Luffa cylindrica sous scanner microscopique	27
III.6	Composition chimique de la Luffa cylindrica	28
III.7	Analyse infrarouge de la Luffa cylindrica	29
III.8	Effet des différents traitements chimiques	29
III.9	Traitement thermique de la Luffa cylindrica pour l'obtention d'un charbon	30
PARTIE	EXPÉRIMENTALE	31
IV	Préparation et caractérisation du charbon de Luffa	32
IV.1	Les traitements physico-chimiques	32
IV.1.1	Traitement à l'eau de javel 13°	32
IV.1.2	Traitement à la soude à 0,1%	32
IV.1.3	Traitement à l'acide nitrique à 16%	32
IV.1.4	Calcination	33
IV.1.5	Traitement au carbonate de sodium 0,1 M	33
IV.1.6	Broyage et tamisage	33

IV.2	Caractérisation du charbon de Luffa	34
IV.2.1	Analyse granulométrique	34
IV.2.2	Teneur en eau massique	35
IV.2.3	Masse volumique apparente	35
IV.2.4	Masse volumique réelle	36
IV.2.5	Porosité externe	36
IV.2.6	pH	37
V	Adsorption du phénol sur le charbon de Luffa	38
V.1	Spectrométrie d'absorption de l'Ultraviolet –Visible	38
V.1.1	Domaine spectral	38
V.1.2	Spectre UV-Visible et l'absorption lumineuse	39
V.1.3	Courbe d'étalonnage	39
V.2	Effet du temps de contact	41
V.2.1	Détermination de l'ordre de la cinétique	42
V.3	Effet de la masse d'adsorbant	44
V.4	Effet de la granulométrie	48
V.5	Effet de la concentration initiale de phénol	48
V.5.1	Modélisation de l'isotherme d'adsorption	49
V.6	Effet de l'agitation	54
V.7	Effet de la température	54
V.8	Effet du pH initial de la solution	56
V.9	Désorption	58
V.9.1	Détermination de l'ordre de la cinétique de désorption	59
	Conclusion générale	62
	Bibliographie	63
	Annexe	70

Table des figures

I.1	Structure et dimension du phénol.	5
I.2	Stabilité de phénolate.	6
I.3	Oxydation du cumène	7
I.4	Décomposition de HPOC.	7
II.1	Mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain.	18
II.2	Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption	20
III.1	Aspect de la plante et des fruits de <i>Luffa cylindrica</i>	25
III.2	Eponge de <i>Luffa cylindrica</i>	25
III.3	Coupe verticale de l'éponge de <i>Luffa</i>	26
III.4	Coupe transversale de l'éponge de <i>Luffa</i>	26
III.5	Observation sous microscope optique des fibres de <i>Luffa cylindrica</i>	28
III.6	Spectre infrarouge des fibres de <i>Luffa Cylindrica</i>	29
IV.1	Analyse granulométrique du charbon de <i>Luffa</i>	34
V.1	Détermination de la longueur d'onde du phénol.	40
V.2	Courbe d'étalonnage du phénol.	40
V.3	Cinétique d'adsorption pour $m=0,1$ g d'adsorbant.	41
V.4	Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre ($m=0,1$ g).	42
V.5	Application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre ($m=0,1$ g).	43
V.6	Comparaison entre les cinétiques Expérimentales et théoriques ($m=0,1$ g).	44
V.7	Variation du pourcentage de rétention en fonction de la masse d'adsorbant.	45
V.8	Effet de la masse sur la cinétique d'adsorption du phénol.	45
V.9	Application du modèle cinétique de pseudo premier-ordre ($m=0,2$ g).	46
V.10	Application du modèle cinétique pseudo-deuxième ordre ($m=0,2$ g).	46
V.11	Comparaison entre les cinétiques Expérimentales et théoriques ($m=0,2$ g).	47
V.12	Effet de la granulométrie sur la quantité adsorbée de phénol.	48
V.13	Effet de la concentration sur la quantité adsorbée de phénol.	49
V.14	Transformée linéaire du modèle de Langmuir.	50

V.15 Transformée linéaire du modèle de Freundlich.	51
V.16 Simulation des résultats expérimentaux par les modèles théoriques.	52
V.17 Zoom des isothermes d'adsorption aux faibles concentrations.	52
V.18 Evolution de R_L avec la concentration initiale.	53
V.19 Effet de l'agitation sur la quantité de phénol adsorbée.	54
V.20 Effet de la température sur la constante de distribution.	56
V.21 Effet du pH initial sur la quantité adsorbée de phénol.	57
V.22 Cinétique d'adsorption à pH différents.	58
V.23 Cinétique de désorption du phénol adsorbé sur le charbon de Luffa.	59
V.24 Application du modèle cinétique pseudo-premier ordre pour la désorption.	59
V.25 Application du modèle cinétique pseudo-deuxième ordre pour la désorption.	60
V.26 Comparaison entre les cinétiques Expérimentales et théoriques.	61

Liste des tableaux

I.1	Principales propriétés physiques du phénol.	5
I.2	Principales utilisations du phénol en 2006.	8
I.3	Les rejets de phénol de diverses industries	9
I.4	Quantités détectées de phénol dans les différents effluents.	9
II.1	Exemple de répartition des pores d'un adsorbant	17
III.1	Composition des biomasses utilisées pour la préparation du charbon	27
III.2	Composition chimique de la Luffa cylindrica.	28
III.3	Composition chimique de la Luffa cylindrica et de quelques types de bois.	28
IV.1	Masses des différentes classes granulométriques.	34
V.1	Densité optique pour les différentes concentrations de phénol	40
V.2	Paramètres des deux modèles cinétiques.	43
V.3	Paramètres cinétiques d'adsorption du phénol sur le charbon de Luffa.	47
V.4	Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich.	51
V.5	Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.	53
V.6	Effet de la température sur la quantité adsorbée et son efficacité sur le procédé.	55
V.7	Calcul des paramètres thermodynamiques de l'adsorption.	56
V.8	Paramètres cinétiques de désorption du phénol du charbon de Luffa.	60

Introduction générale

L'eau est une source de richesse précieuse, fragile et limitée mais aussi un élément majeur et indispensable, un vecteur de vie de l'activité humaine. Ses sources sont diverses et de qualité variable. Le choix d'une source d'eau particulière dépend de son utilisation. Les eaux de consommation publique peuvent être prélevées soit dans les vastes nappes d'eaux souterraines, soit dans les rivières, les lacs ou les retenues.

Les eaux souterraines ont toujours été recherchées en raison de leur fraîcheur et de leur bonne qualité chimique et bactériologique. Mais avec l'accroissement des besoins liés à l'urbanisation et à l'industrialisation, les réserves souterraines sont souvent insuffisantes et c'est le cas de l'Algérie où les nappes du nord sont déjà exploitées à plus de 70%, et où dans le sud, les nappes sont à de grandes profondeurs [Bougdah, 2007].

L'utilisation des ressources superficielles est indispensable. Ces dernières doivent subir des traitements avant la consommation pour protéger sa qualité car elles sont exposées à de nombreuses pollutions dues à l'activité humaine, à l'agriculture, à l'urbanisation et principalement à l'industrialisation, qui ont induit l'augmentation de la présence de différents polluants qui peuvent se retrouver dans l'eau d'une manière accidentelle ou structurelle. Ces rejets pollués peuvent engendrer à court ou à long terme des conséquences graves pour la santé et l'environnement [Bougdah, 2007].

Parmi ces polluants très dangereux et toxiques pour les organismes vivants, nous retrouvons le phénol qui est principalement utilisé dans les industries suivantes [Ehtash, 2011] [Bonnard et al.,2011] :

- L'industrie des fibres synthétiques,
- L'industrie des matières plastiques,
- L'industrie pharmaceutique,
- L'industrie des détergents et pesticides,
- L'industrie pétrolière,
- L'industrie des colorants.

Plusieurs méthodes et techniques de traitement de ces eaux polluées par le phénol sont utilisées. On retrouve les procédés biologiques et les procédés physico-chimiques : Les plus connus sont : l'extraction liquide-liquide, la précipitation chimique et l'adsorption.

Le traitement par la technique d'adsorption sur charbon actif est aisément réalisable et c'est le procédé le plus utilisé pour son efficacité dans l'abatement des micropolluants organiques "phénol", en mettant en jeu des interactions solide- liquide.

Le charbon actif peut être préparé à partir de plusieurs sources qui peuvent être des produits pétroliers, minéraux ou organiques « lignocellulosique », tel que le bois.

L'utilisation du charbon actif malgré son efficacité élevée demeure un adsorbant onéreux. Pour cela, plusieurs recherches ont été effectuées pour la mise au point de nouveaux matériaux de remplacement : noix de coco, coque d'arachide, noix de datte et d'olives, noyau d'abricot, coquille d'amande et fibres de Luffa.

Dans notre étude, nous allons nous intéresser à la préparation et à l'étude de la capacité d'adsorption du charbon actif préparé à partir des fibres de Luffa cylindrica qui est une plante cultivée, notamment dans notre pays. Cette étude va porter sur :

- La préparation de la matière végétale par des traitements physico-chimiques,
- La transformation en charbon,
- L'adsorption en mode batch du phénol sur le charbon obtenu par le biais de l'étude de l'influence de divers paramètres (temps de contact, masse de l'adsorbant, granulométrie, concentration initiale de l'effluent, température, agitation et pH) sur les capacités sorptionnelles de ce charbon.

PARTIE THÉORIQUE

Chapitre I

Généralités sur le phénol

I.1 Historique

En 1650, Johann Rudolf Glauber un scientifique allemand découvre le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme « une huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides ». En 1834, Friedrich Ferdinand Runge parvient à isoler, pour la première fois, le phénol et il le nomme « acide carbolique » [Ehtash, 2011].

Par la suite, la production de phénol se développa, d'abord principalement pour ses applications militaires puis, pour la fabrication de résines et de nylon. Le phénol fut alors produit synthétiquement durant la première guerre mondiale [Mathieu, 2002].

De nos jours, il existe plusieurs nomenclatures pour le phénol telles qu'acide carbolique, acide phénique, hydroxybenzène et hydroxyde de phényle [Pichard et al., 2005].

I.2 Structure du phénol

Le phénol est composé d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) qui admet une fonction hydroxyle. C'est la plus simple molécule de la famille des phénols [Krou, 2010].

Il a comme formule C_6H_5OH , les six atomes de carbone sont liés entre eux par trois doubles liaisons alternées par trois simples liaisons en formant un cycle benzénique qui supporte un groupement alcool $-OH$ et cinq hydrogènes.

Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool [Ehtash, 2011]. Sa structure est illustrée dans la figure I.1.

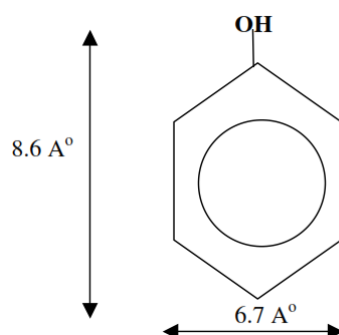


FIGURE I.1 – Structure et dimension du phénol.

I.3 Propriétés du phénol

I.3.1 Propriétés physiques

Le phénol C_6H_5OH se présente dans les conditions ambiantes habituelles sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores. Il est hygroscopique et d'odeur mi-âcre et mi-douceâtre [Bonnard et al.,2011]. Sa limite olfactive est égale à 0,04 ppm [Molva, 2004]. En présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol s'oxyde légèrement et se teinte en rose ou rouge. Le phénol est soluble dans l'eau et dans plusieurs solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle [Bonnard et al.,2011]. Il est facilement soluble dans l'éther [Ehtash, 2011]. Ses principales propriétés physiques sont récapitulées dans le tableau I.1.

TABLE I.1 – Principales propriétés physiques du phénol.

Paramètre	Valeur
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	94,11
Point de fusion ($^{\circ}C$)	40,9
Point d'ébullition ($^{\circ}C$)	181,8
pK_a	9,99 à $20^{\circ}C$
Densité (d_4^{20})	1,07
Densité de vapeur (air=1)	3,24
Solubilité ($g.L^{-1}$)	80 à $25^{\circ}C$
Viscosité dynamique (mPa.s)	3,44
Pression de vapeur (hPa)	0,2 à $20^{\circ}C$ 3,5 à $50^{\circ}C$ 54 à $100^{\circ}C$
Point d'éclair en coupelle fermée ($^{\circ}C$)	79
Température d'auto-inflammation ($^{\circ}C$)	715
Coefficient de partage : $\log P_{ow}$	1,47

I.3.2 Propriétés chimiques

Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. Vers 800°C et en présence de zinc, la molécule de phénol se réduit en benzène. A haute température, le phénol pur se décompose entièrement en oxyde de carbone, en carbone et en hydrogène. A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux, tels que le plomb, le zinc, l'aluminium... et aussi certains plastiques, comme le polyéthylène [Bonnard et al.,2011].

I.3.3 Propriétés acido-basiques

Les phénols sont plus acides que les alcools. En effet, l'ion phénolate est stabilisé par résonance, il est plus stable qu'un ion alcoolate, comme indiqué sur la figure I.2. En effet, lors de la prise du proton du groupement hydroxyle (-OH), le doublet électronique est partagé entre quatre carbones. La charge est ainsi délocalisée sur autant de carbones et l'ion est beaucoup plus stable que sur un alcool où la charge négative serait trop importante et s'approprierait le proton laissé immédiatement après. Cet acide est toutefois un acide relativement faible, en conséquence, sa base conjuguée, l'ion phénolate, est une base très forte. En effet, le pK_a du couple phénol/phénolate est de 9,9 à 25°C [Lide, 2005].

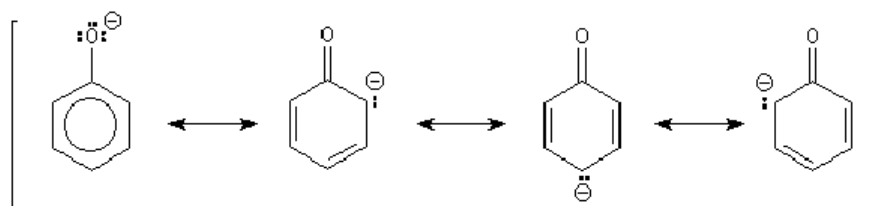


FIGURE I.2 – Stabilité de phénolate.

I.4 Production du phénol

Bien que le phénol présent dans l'environnement puisse être extrait des goudrons ou des eaux résiduaires des unités de craquage, il est produit en majeure partie de manière synthétique [Perrin et Scharff, 1995].

Au début du 20^{ème} siècle, le phénol fut produit par sulfonation du benzène. Ensuite, plusieurs procédés furent explorés : oxydation catalytique du toluène (procédé Dow), hydrolyse du chlorobenzène (Dow, Bayer, Raschig...). Mais la voie d'accès prédominante qui se dégaga rapidement fut le procédé « au cumène », dans les années 1950 par BP Chemicals [Mathieu, 2002].

Synthèse du phénol par voie cumène [Perrin et Scharff, 1995]

C'est la principale méthode de production de phénol. Elle a été mise au point par Hock et Lang en 1944 et représente plus de 85% de la production mondiale du phénol [SFC, 2009]. Ce procédé met en œuvre les deux réactions exothermiques suivantes :

Première étape : Oxydation du cumène

Le cumène est peroxydé, par l'oxygène de l'air, en hydroperoxyde de cumyle (HPOC). La réaction se fait en phase liquide en présence d'un agent alcalin, suivant la réaction ci-après ($\Delta H_r = -121 \text{ kJ.mol}^{-1}$) :

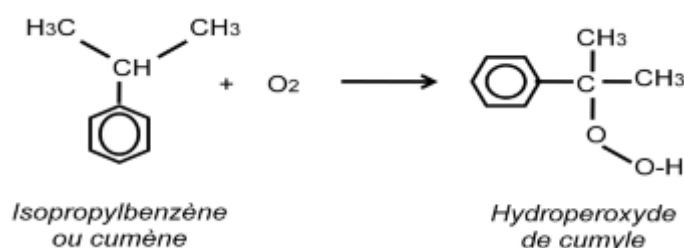


FIGURE I.3 – Oxydation du cumène .

La réaction est favorisée dans les conditions : Température, 90 à 130°C ; Pression, 5 à 10 bar ; pH 8,5 à 10,5.

Deuxième étape : Scission de HPOC

La scission est obtenue en présence d'acide sulfurique concentré ($\Delta H_r = -255 \text{ kJ.mol}^{-1}$) :

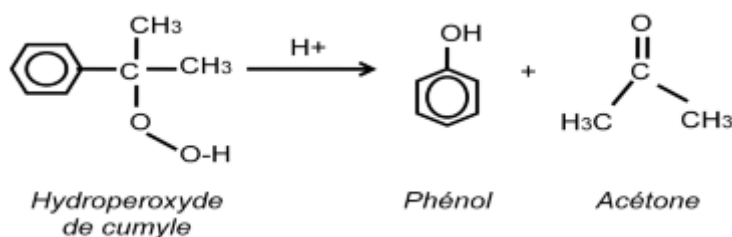


FIGURE I.4 – Décomposition de HPOC.

Cette méthode donne un rendement de 78% en phénol [SFC, 2009] dont la pureté peut atteindre 99,9% et coproduit aussi l'acétone. Donc, il y a pas perte de matières [Perrin et Scharff, 1995]. Il y a également coproduction d'autres produits valorisables tels que alpha-méthylstyrene et acétophénone [Mathieu, 2002].

La capacité mondiale de production du phénol en 2005 a atteint 8,8 millions de tonnes [SFC, 2009] devant 5 millions de tonnes en 1992 [Perrin et Scharff, 1995]. Les États-Unis représentent 26% de la capacité de production mondiale. Le principal producteur est INEOS Phenol du Royaume-Uni avec 1,6 millions de tonnes [SFC, 2009].

I.5 Problématique de la présence des phénols dans l'environnement et toxicité

Les phénols sont utilisés dans toutes les industries vu leurs rôles très importants. Chaque industrie l'utilise pour des propriétés différentes. Ils peuvent être employés dans l'industrie comme antioxydants, intermédiaires de synthèse, désinfectants, agents de tannage, révélateurs photographiques et additifs des lubrifiants et des essences. Ils sont largement utilisés en photographie, dans les industries du pétrole, des peintures, des explosifs, du caoutchouc, des matières plastiques et dans les industries pharmaceutique et agroalimentaire [Ehtash, 2011][Bonnard et al.,2011].

Les trois principales applications des phénols se situent dans la fabrication des résines phénoliques, du bisphénol A et du caprolactame.

Environ deux millions de tonnes de phénol sont utilisées dans la Communauté européenne annuellement [Pichard et al.,2005]. Les principales utilisations du phénol, en 2006 sont répertoriées dans le tableau I.2.

TABLE I.2 – Principales utilisations du phénol en 2006.

Produits	Monde	Union Européenne
Bisphénol A et oxyde de polyphénylène (pour résines époxy et polycarbonate)	43%	43%
Résines phénoliques (matériaux composites)	28%	21 %
Intermédiaires pour fibres (caprolactame, cyclohexanol et cyclohexanone)	12 %	27 %
Aniline	2%	0%

Chaque industrie rejette des quantités différentes de phénol dans l'eau. Le tableau I.3 présente les rejets par secteur d'activité.

TABLE I.3 – Les rejets de phénol de diverses industries

Source industrielle	Concentration du phénol ($mg.L^{-1}$)
Raffinerie de pétrole	40-185
Pétrochimie	200-1220
Textile	100-150
Cuir	4,4-5,5
Four à coke	600-3900
Conversion de charbon	1700-7000
Industrie du fer	5,6-9,1
Industrie des caoutchoucs	3-10
Industrie des pâtes et papiers	22
Industrie de préservation du bois	50-953
Résine phénolique	1270-1345
Fabrication des fibres de verre	40-2564
Peinture	1,1

Par conséquent, le phénol peut être trouvé dans l'air et l'eau après la sortie de la fabrication, de l'utilisation et de l'élimination des produits contenant du phénol. Le phénol dans le sol est susceptible de se déplacer dans les eaux souterraines. Le phénol peut persister dans l'eau pour une semaine ou plus. Toutefois, le phénol qui reste dans le sol peut être décomposé par des bactéries ou d'autres micro-organismes [Frumkin et al., 2008].

Cette molécule présente dans l'environnement a été détectée dans des différents effluents (Tableau I.4).

TABLE I.4 – Quantités détectées de phénol dans les différents effluents.

Effluents	Quantité de phénol
Eau potable	non quantifiée
Eaux souterraines	1,9-10 ppb
Pluie	0,075 - 1,2 ppb
Sédiments	10 ppb
Air ambiant	0,03- 44 ppb

Le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie III [SFC, 2009]. Le phénol est une substance toxique classée comme déchet dangereux et est soupçonné d'être cancérigène. Aussi le phénol est classé onzième sur cent vingt six composés répertoriés

sur la liste des substances dangereuses identifiées par l'agence américaine de la protection de l'environnement [EPA, 2002].

L'agence pour les substances toxiques et registre des maladies ATSDR¹ et l'institut national pour la sécurité et la santé NIOSH² sont deux organismes de contrôle qui mettent au point des recommandations pour les substances toxiques. Ces règlements et recommandations peuvent être exprimés par « des niveaux à ne pas dépasser ». Ces niveaux critiques sont généralement basés sur les niveaux qui affectent les animaux, ils sont ensuite ajustés pour les êtres humains.

Pour l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la concentration limite acceptable du phénol dans les eaux de rejets est de 1 mg.L⁻¹.

En Algérie, le décret exécutif n°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 publié au Journal officiel de la République Algérienne, a fixé la valeur limite du phénol dans les rejets d'effluents liquides industriels égale à 0,3 mg.L⁻¹[MATE, 2006], ce qui est identique à la norme française portée par l'arrêté du 2 février 1998.

Le phénol est une substance irritante et fortement corrosive. Il a une forte capacité à pénétrer dans l'organisme en traversant la peau et les muqueuses. Les systèmes cardiovasculaire et nerveux sont également des cibles.

I.5.1 Etude chez l'homme

Toxicité aiguë

Les vapeurs et solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. Le phénol est ensuite rapidement distribué dans tous les tissus. Les organes cibles sont le cerveau et les reins. L'inhalation des vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol concentrées entraîne de sévères brûlures [Bonnard et al.,2011].

Toxicité chronique

L'intoxication chronique se caractérise par des troubles digestifs (vomissements, difficulté à avaler, ptyalisme, diarrhée, anorexie), nerveux (maux de tête, évanouissement, vertige, troubles mentaux), et cutanée (érythèmes, eczémas et parfois ochronose). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Certaines issues fatales ont été rapportées [Bonnard et al.,2011].

1. U S Agency for Toxic Substances and Disease Registry
2. The National Institute for Occupational Safety and Health

I.5.2 Étude chez l'animal

Le phénol est toxique (réduit l'activité enzymatique) ou mortel pour les poissons, même à des concentrations très basses, par exemple, 5 à 25 mg.L⁻¹.

Parmi les autres effets sensibles observés chez les animaux, il y a les transformations histopathologiques du foie et du thymus, la réduction du nombre de certaines cellules du sang, la suppression de la réaction immunitaire et des effets sur le système nerveux[Saidani, 2009].

I.5.3 Étude chez les végétaux

En présence du phénol et de ses dérivés, les cycles physiologiques et biologiques se trouvent fortement perturbés. On note entre autres des dysfonctionnements notamment : la perméabilité passive et l'inhibition du développement et de la croissance[Saidani, 2009]

.

I.5.4 Chaîne alimentaire

L'accumulation dans les produits alimentaires est limitée. Les personnes à risques sont les fumeurs, car la fumée de cigarette contient des phénols. La présence de phénol dans la nappe phréatique a pour effet de polluer l'eau potable, et lui donner un goût qui la rend impropre à la consommation [Pichard et al.,2005].

Chapitre II

Techniques de traitement des eaux contaminées par du phénol

Les sociétés chargées de la protection de l'environnement considèrent les phénols comme des polluants à traiter en urgence, car les phénols même à faibles concentrations sont des produits toxiques, non biodégradables et nocifs pour la santé humaine et pour les systèmes biologiques. En conséquence, il est important de traiter les eaux chargées par ces polluants.

Il existe différents types de traitements pour éliminer les différents polluants phénoliques existant dans la nature. Chaque traitement correspond aux conditions initiales et à la nature du polluant, mais aussi à l'objectif à atteindre. Parmi ces traitements, il est possible de citer :

II.1 Le traitement biologique

C'est un procédé d'épuration basé sur la dégradation et la biotransformation microbienne des polluants biodégradables présents sous forme soluble tels que sucres, graisses, protéines, etc., par des microorganismes. Cependant, ils ne peuvent pas se dégrader au-delà d'une certaine concentration. De plus, cette technique génère des quantités importantes de boues biologiques à retraiter mais aussi des produits toxiques [Benosman, 2011] [Moulek, 2008][Ayrál, 2009].

Plusieurs espèces de bactéries sont connues pour dégrader le phénol, comme : Alcaligenes et Acromobactersp, Rhodococcus, erythropolisRhodococcus, Acinetobactersp, Candida tropicalis...etc.

Parmi les différentes techniques existantes, nous pouvons citer : le disque biologique, le lit bactérien, la culture libre ou bien la boue activée [Mekhalif, 2009].

Cependant, le traitement biologique n'est souvent pas adapté pour le traitement des eaux usées phénoliques de concentrations supérieures à 200 mg.L^{-1} car on assiste à des effets phyto-toxiques sur les micro-organismes actifs [Luo et al. 2009] [Zainudin et al., 2010] [Hao et al., 2009].

II.2 Oxydation chimique

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Ainsi, elles peuvent être utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est fréquemment appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques présents à de fortes concentrations (10 à 100 g.L⁻¹) que les autres procédés ne peuvent pas traiter [Benosman, 2011]. Les principaux agents oxydants employés pour le traitement chimique sont : le chlore (Cl_2), l'oxygène (O_2), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'ozone (O_3). Cependant, les procédés d'oxydation chimique présentent certains inconvénients (coût d'exploitation élevé, minéralisation des oxydants,etc) qui freinent leur application dans l'industrie [Delmas, 2002].

II.3 Oxydation catalytique par voie humide

Dans ce type de procédés, les composés organiques sont oxydés en dioxyde de carbone et en eau, à des températures (moins de 200°C) et des pressions (moins de 100 bar) relativement basses en incorporant un catalyseur avec un oxydant [Manol Creangă, 2007].

Pour le traitement du phénol présent dans l'eau, les catalyseurs employés sont souvent des oxydes métalliques (CuO , CoO , Cr_2O_3 , NiO , MnO_2 , Fe_2O_3 , YO_2 , Cd_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Bi_2O_3) ou bien charbon actif [Fortuny et al., 1998].

II.4 Oxydation Avancée

Les Techniques d'Oxydation Avancée (TOA) sont basées sur la formation d'espèces oxydantes très réactives. Il existe une large gamme de procédés d'oxydation avancée qui utilise comme agent oxydant : le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène combiné avec de l'ozone, l'eau de javel. Cette oxydation peut être activée par UV, par ultrasons ou par radiolyse gamma [Manol Creangă, 2007].

Cependant, les procédés d'oxydation avancée demandent souvent un investissement et des coûts opérationnels plus élevés qu'un traitement biologique.

II.5 Coagulation-floculation

La coagulation-floculation est une opération qui a pour but la croissance des particules colloïdales par leur déstabilisation puis formation de floes par absorption et agrégation. Les floes ainsi formées seront décantés et filtrés. C'est donc un procédé de clarification

qu'on peut optimiser en jouant sur les conditions principales du liquide (pH, force ionique, nature des ions, température,...) ou sur les particules à séparer (nature, taille, charges de surface,...), sur le type et le dosage du coagulant, sur le temps de floculation, sur l'énergie du mélange et sur la géométrie du réacteur [Mekhalif, 2009].

D'après [Achour et al. 2005] la méthode de traitements par coagulation-floculation pour les composés simples comme le phénol admet un très bon rendement qui est de 80%.

II.6 Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une méthode de traitement des eaux basée sur la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel qui, une fois dans l'effluent et moyennant les autres réactions connexes telles que l'électrolyse de l'eau, donne des complexes d'hydroxydes métalliques qui vont assurer l'adsorption puis la floculation des particules et des composés polluants dissous.

Elle est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution. Trois catégories de mécanismes sont mises en jeu : les phénomènes électrochimiques, la coagulation et l'hydrodynamique [Zongo, 2009].

II.7 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique efficace qui permet la séparation, la purification et la récupération de plusieurs composés chimiques. Elle est basée sur la séparation des composés en fonction de leur solubilité relative dans deux liquides non miscibles, généralement de l'eau et un solvant organique. Cette technique implique un transfert de matière à travers une phase liquide qui possède les caractéristiques d'un solvant d'extraction et elle joue un rôle important dans le secteur industriel pour la récupération du phénol [Ehtash, 2011].

Elle présente des avantages par rapport aux autres techniques car elle permet de traiter des eaux usées ayant une concentration en phénol supérieure à 3g.L^{-1} . Elle devient même rentable quand la concentration en phénol est supérieure à 10g.L^{-1} [Jiang et al., 2003] [Li et al., 2004][Palma et al., 2007].

II.8 Séparation par membranes

Le principe de la séparation membranaire est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués de fluide à traiter, de fluide traité et d'une membrane.

La membrane est une barrière qui joue le rôle d'interface entre deux phases liquides. Elle permet ou bloque le transfert de certaines espèces entre les deux milieux qu'elle sépare. Son rôle est d'assurer une bonne sélectivité avec une faible résistance au transfert tout en ayant une bonne tenue mécanique [Ehtash, 2011]. La séparation du phénol à partir de l'eau par cette méthode peut être effectuée par la pervaporation et l'ultrafiltration.

II.8.1 Séparation par ultrafiltration

L'ultrafiltration est utilisée pour l'élimination des différents polluants organiques, inorganiques, les métaux lourds toxiques et le phénol à partir d'une solution aqueuse en utilisant une membrane microporeuse. Selon ce principe, les monomères de tensioactifs sont introduits dans le milieu puis, les polluants dissous sous forme ionique ont tendance à se solubiliser à l'intérieur des micelles. Ces micelles, contenant les contaminants solubilisés, sont ensuite retirées par ultrafiltration [Witek, 2006].

II.8.2 Pervaporation

La pervaporation est une méthode de séparation de mélanges liquides qui utilise une différence de potentiel chimique, à travers une membrane dense. Cette méthode a suscité un intérêt important pour la récupération du phénol contenu dans les eaux usées.

Pour de telles applications, on utilise :

- Des membranes à base de polymères,
- Des membranes PEBA constituées de copolymères qui a montré une bonne sélectivité au phénol, contenant jusqu'à 8% en masse [Kujawski et al., 2004].

II.9 Adsorption

L'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans le traitement des eaux. En effet, elle présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de métaux lourds, de différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les PCBs, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. L'adsorption est surtout efficace dans le domaine des faibles concentrations.

II.9.1 Définition

Les forces agissant à la surface d'un solide, qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent d'une insaturation. Quand un solide est exposé à un fluide, la concentration superficielle

de ce fluide à la surface du solide est de loin supérieure à celle en phase fluide. Cette concentration préférentielle des molécules du fluide est appelée adsorption [Chitour, 1992].

L'adsorption est le processus où les molécules d'une espèce appelée adsorbât (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant.

II.9.2 Différents types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [Manol Creangă, 2007].

- **L'adsorption physique** : elle met en jeu de très faibles interactions entre des entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et est considérée comme faible : la désorption peut donc être totale.

- **L'adsorption chimique** : elle est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: la désorption est difficile.

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

II.9.3 Adsorbants

a. Différentes caractéristiques physiques des adsorbants

• Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'une gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Selon la classification I.U.P.A.C¹, les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- Les macropores : permettent au fluide d'accéder à la surface interne.
- Les mésopores : favorisent le transport du fluide.
- Les micropores : sont les sites de l'adsorption.

Le tableau II.1 donne une classification des différentes propriétés des pores.

TABLE II.1 – Exemple de répartition des pores d'un adsorbant

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Micropores	<2	0,2-0,6	400-900
Mésopores	2-50	0,02-0,1	20-70
Macropores	>50	0,2-0,8	0,5-2

• Surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. La surface spécifique cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbable est importante [Krou, 2010].

b. Différents processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [Manol Creangă, 2007] comme l'illustre la Figure II.1.

(1) Diffusion externe (transfert de masse externe) : qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des

1. International Union of Pure and Applied Chemistry

particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

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

(3) **Diffusion de surface** : Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

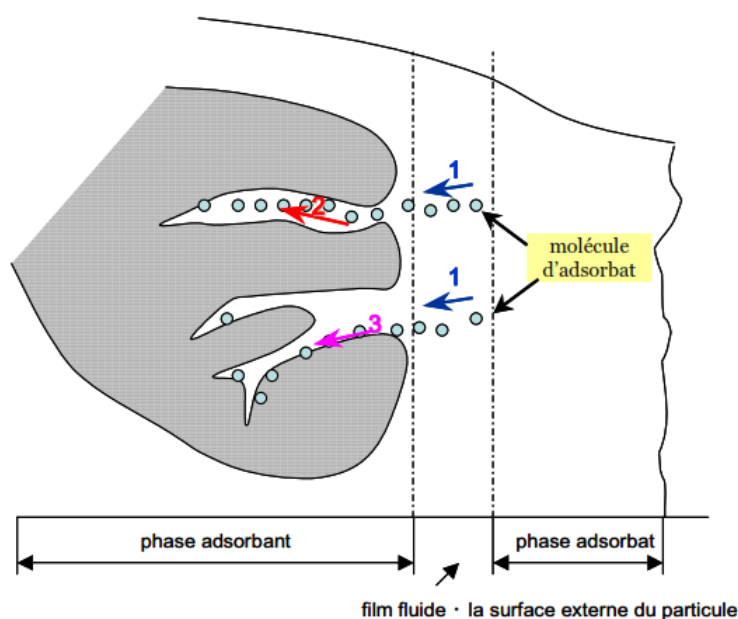


FIGURE II.1 – Mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain.

Le processus d'adsorption étant exothermique. L'adsorption en surface d'adsorbant génère une quantité de chaleur qui doit être dissipée par une conduction interne à travers les grains d'abord et une convection à la surface de ces grains ensuite. Les matériaux adsorbants sont généralement peu conducteurs [Sun, 2003].

c. Principaux adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs ($400.000 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$), les zéolites ($150.000 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$), les gels de silice ($25.000 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$) et les alumines et les argiles activées (75.000 et $400.000 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$) [Krou, 2010]. Parmi ces différents adsorbants il existe [Koller, 2009] :

•Charbon actif

Disponible en poudre ou en grains, le charbon actif est obtenu par traitement spécial (pyrolyse) de charbons naturels (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de coco carbonisé). Après traitement, le charbon actif dispose d'une surface spécifique de l'ordre de 500 à 1000 $m^2.g^{-1}$ avec des pores de 10 à 60 Å, une faible densité apparente et surtout deux propriétés principales : un pouvoir adsorbant et un pouvoir catalyseur. Cet adsorbant est utilisé pour :

- la décoloration des jus sucrés et des graisses végétales,
- le traitement de l'eau et la production d'eau potable,
- la récupération des solvants,
- le conditionnement de l'air.

•Gel de silice

Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m^2 , dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å. Il s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement pour la déshydratation des gaz et des liquides mais également pour le fractionnement des hydrocarbures.

•Alumines activées

L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500 m^2 avec des pores de 20 à 140 Å. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides.

•Argiles activées

On obtient les argiles activées à partir de bentonite, kaolinite et terre de Fuller. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant.

•Tamis moléculaire

Du groupe des aluminosilicates cristallisés, les tamis moléculaires appartiennent à la famille des minéraux connue sous le nom de zéolithes. Constituées essentiellement de AlO_4 et SiO_4 , les tamis moléculaires permettent la séparation des molécules d'un mélange d'après leur taille et leur forme.

II.9.4 Isothermes d'adsorption

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbât – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre (C_{eq}). Ainsi chaque point d'une isotherme est obtenu par la formule suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_{eq}}{m_a * V} \quad (\text{II.1})$$

Avec

q_e : quantité adsorbée sur l'adsorbant par g d'adsorbant (g ou $mole.g^{-1}$),

C_{eq} : concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (g ou $mole.L^{-1}$),

C_0 : concentration initiale de l'espèce (g ou $mole.L^{-1}$),

V : volume de solution introduit au départ (L),

m_a : masse d'adsorbant (g).

Ainsi, en faisant varier la concentration initiale de la solution introduite et en conservant une masse d'adsorbant et un volume de liquide fixe (ou inversement), on obtient une courbe représentative de l'efficacité de l'adsorption pour chaque espèce. Il s'agit ensuite de trouver des modèles mathématiques qui permettront de bien représenter les isothermes obtenues dans la plupart des cas expérimentaux [Krou, 2010].

a. Différents types d'isothermes et modélisation

Il existe plusieurs façons de distinguer les isothermes d'équilibre d'adsorption. L'IUPAC a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gazeuse, tandis que Giles et Smith (1974) en ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide (Figure II.2).

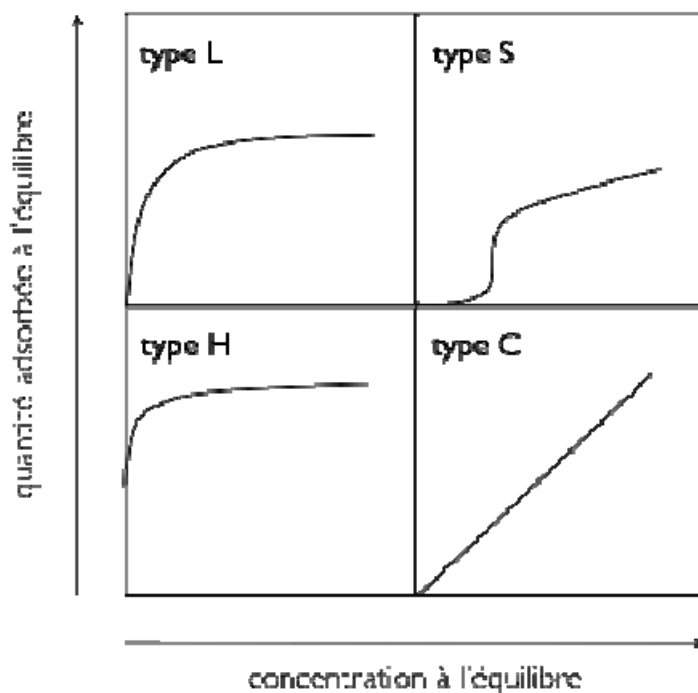


FIGURE II.2 – Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption

•**Type S** : Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

•**Type L** : Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas, l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

•**Type H** : Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations, l'adsorption est totale.

•**Type C** : Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

•Modèle de Langmuir [Langmuir, 1916]

L'isotherme de Langmuir est un modèle théorique d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites définis,
- Une seule molécule est adsorbée par site,
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents,
- Absence d'interactions entre molécules des sites adjacents.

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

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{II.2})$$

Avec

q_e : quantité d'adsorbât par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$),

q_m : capacité d'adsorption maximale ($mg \cdot g^{-1}$),

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

b : constante relative à l'énergie d'adsorption ($L \cdot mg^{-1}$).

La linéarisation de l'équation (II.2) permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de distribution $K_d = \frac{1}{b}$.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(q_m \cdot b)} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{II.3})$$

- **Modèle de Freundlich** [Freundlich, 1907]

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique, qui contrairement à celui de Langmuir, tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites. Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = K.C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.4})$$

Avec

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ($mg.g^{-1}$),

C_e : concentration à l'équilibre ($mg.L^{-1}$),

K, n : constantes de Freundlich qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} * \ln C_e \quad (\text{II.5})$$

II.9.5 Applications

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir [Koller, 2009] :

- la rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes,
- la rétention des composants à très faible concentration,
- la sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, nous citons [Koller, 2009] :

- le séchage, purification et désodorisation des gaz,
- le raffinage des produits pétroliers,
- la catalyse de contact,
- la déshumidification et la désodorisation de l'air,
- la récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation,
- la décoloration des liquides,
- le traitement des rejets liquides.

II.9.6 Régénération des adsorbants

La régénération est définie comme le processus qui suit l'adsorption pour enlever et récupérer les polluants présents sur l'adsorbant. Il existe trois méthodes de régénérations de base qui sont employées dans les procédés d'adsorption [Sun, 2003].

a. Augmentation de la température

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques absorbées. Dans le but d'éviter d'enflammer les adsorbants, ils sont chauffés aux alentours de 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée. C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée qui régénère notamment les charbons actifs. Cependant, elle a quelques désavantages : elle est très coûteuse et présente une perte de l'ordre de 7-10% pour le cas du charbon par exemple.

b. Abaissement de la pression totale

C'est la base des procédés de séparation par diminution de la pression. C'est une technique applicable uniquement aux systèmes gazeux.

c. Abaissement des concentrations à température et à pression totale constantes

Utilise la circulation d'un fluide désorbant inerte afin de déplacer les impuretés préalablement adsorbées. C'est la base des procédés de séparation par chromatographie et des procédés à lit mobile simulé.

En pratique, il est assez fréquent d'utiliser une combinaison de plusieurs méthodes de régénération dans un procédé d'adsorption.

Chapitre III

La Luffa Cylindrica

III.1 Origine de la Luffa cylindrica

La Luffa cylindrica est une plante herbacée, grimpante dont sa découverte remonte à l'antiquité. Son origine est à ce jour inconnu et non déterminé avec exactitude. La plante présente initialement un aspect sauvage et son origine pourrait être de l'Afrique centrale, de l'Asie tropicale, ou probablement de l'Inde. L'utilisation industrielle de cette plante a débuté au Japon, entre 1890 et 1895 pour la fabrication des filtres pour machine à vapeur et moteur diesel. Les principaux pays utilisant cette fibre, sont : l'Espagne, la France, l'Allemagne et l'Italie, ainsi que les États-Unis d'Amérique [Guillermo et al, 1997].

Elle est produite en grande quantité dans la plupart des pays africains (l'Algérie, l'Égypte, . . .) et asiatiques (la Chine, la Corée, l'Inde, le Japon, . . .) et l'Amérique centrale [Ogbonna et al., 1994].

III.2 La plante productrice

C'est une plante herbacée, grimpante, très productive et de la même famille que les courges, concombres, melons. . . relevant de la famille des Cucurbitacées. Très facile à cultiver, elle préfère les sols riches et humides et bien drainés et aime le soleil. Elle pousse dans les climats tropicaux et subtropicaux et elle est de croissance rapide [Ogbonna et al., 1994]. Elle préfère un pH environ de 6,0 à 6,8. C'est une plante annuelle qui peut produire jusqu'à 25 fruits.

Les fruits Luffa (Figure III.1), dans leur état tendre, sont lisses et verts et leur aspect extérieur est marqué par des lignes longitudinales foncées [Guillermo et al, 1997]. Une fois séparés de la peau et des graines, le réseau des fibres est généralement employé comme éponges (Figure III.2).



FIGURE III.1 – Aspect de la plante et des fruits de *Luffa cylindrica*.



FIGURE III.2 – Eponge de *Luffa cylindrica*

III.3 Utilisation de la *Luffa cylindrica*

La *Luffa cylindrica* est un fruit très utilisé dans nombreux domaines. Dans l'antiquité, elle était utilisée pour des usages simples comme éponge et légume, mais son application a vu se développer divers domaines au fil du temps compte-tenu des propriétés très intéressantes :

- Cette éponge produit une sensation douce sur la peau. Elle est facile à utiliser et maintient les tensio-actifs plus longtemps en solution.
- Ce végétal, ayant un réseau compact de fibres étroites et une bonne élasticité, est utilisé comme filtres, semelles de pousoir et aussi comme appuis de décoration (cintre pour arbre de Noël, aimant décoratif de réfrigérateur, paniers ...).
- Les propriétés anti-inflammatoires des petites éponges, permettent leurs utilisations à des fins médicales (soigner les infections des sinus, ...).
- L'huile de *Luffa cylindrica* est utilisée dans les compositions cosmétiques et dermopharmaceutiques pour tous les soins de la peau, des muqueuses et phanères (ongles, poils et cheveux) et ce, spécialement pour augmenter les lipides des tissus biologiques. Ces propriétés, lui permettent ainsi de remplir correctement son rôle de barrière protectrice [Lintner, 2002].
- La capacité d'adsorption des fibres permet son utilisation comme décolorant, adsorbant de produits chimiques et de composés biologiques [Laidani et al., 2012].
- Le végétal est utilisé en tant que matière première pour l'isolation [Laidani et al., 2012] et pour la fabrication des papiers [Siqueira et al., 2010].
- L'éponge de *Luffa cylindrica* est utilisée dans les procédés d'immobilisation et

de floculation des cellules de levure. Son aptitude, en tant que support, pour l'immobilisation des cellules a été démontrée par la production d'éthanol à partir du saccharose et de la mélasse [Ogbonna et al., 1994].

III.4 Structure morphologique de l'éponge Luffa

Elle est de taille variable (de 22,7 cm à 62,5 cm) selon la variété. On peut trouver des fruits qui dépassent 1 m de longueur et 25 cm de largeur. Leur poids peut atteindre les 4 kg dans leur hydratation maximum.

Cette éponge est un matériel léger, souple, doux, de forme cylindrique, hydrophile et durable, se composant de réseaux fibreux résistants (Figure III.3) consolidés par des interconnexions et elle peut avoir 3 à 5 cavités (Figure III.4)[Guillermo et al, 1997].

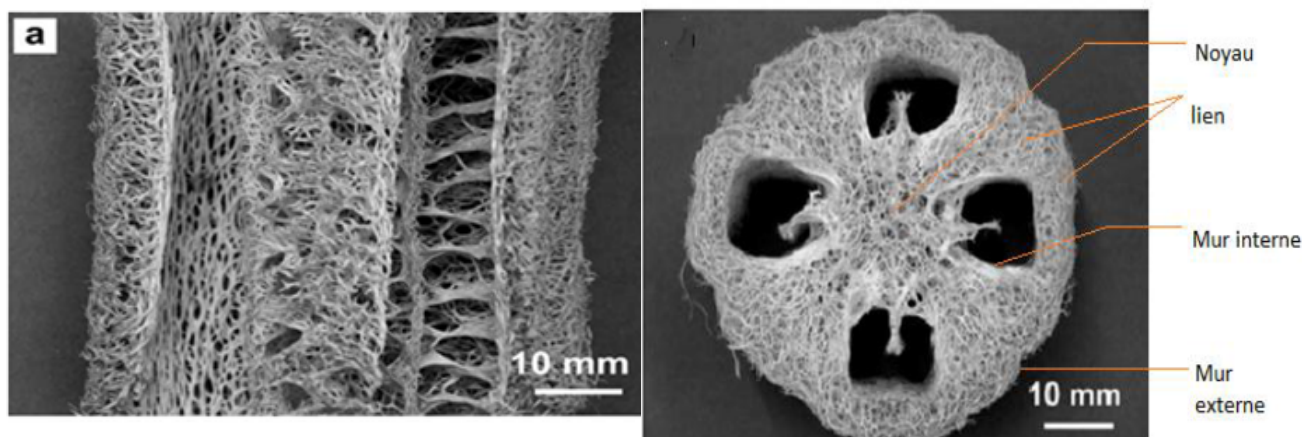


FIGURE III.3 – Coupe verticale de l'éponge de Luffa.

FIGURE III.4 – Coupe transversale de l'éponge de Luffa.

Ce fruit admet plusieurs parties distinctes de l'intérieur vers l'extérieur (figure III.4) selon [Zampieri et al., 2006] :

- La partie centrale du fruit représente le noyau ou bien le filet,
- La partie périphérique au noyau représente le mur interne et la partie externe de l'éponge représente le mur externe,
- La couche superficielle recouvrant le mur est constituée d'une quantité importante de faisceaux vasculaires.
- Les fibres de l'éponge *Luffa cylindrica* sont constituées d'un réseau hiérarchique de pores de micro et/ou macrostructure complexe qui la rend appropriée aux applications techniques telles que la catalyse et la séparation.

Le tableau III.1 est donné pour situer la composition élémentaire de la *Luffa cylindrica* parmi les biomasses utilisées pour la préparation de charbon.

TABLE III.1 – Composition des biomasses utilisées pour la préparation du charbon

biomasses	Partie anatomique	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Autres (%)	Sources
Luffa cylindrica	Mur interne	46,5	7,7	3,8	37,6	4,4	[Laidani et al., 2012]
	Mur externe	49,5	8,2	3,0	36,1	3,2	[Laidani et al., 2012]
	Liens	59,6	8,1	3,0	26,5	2,8	[Laidani et al., 2012]
	Noyau	66,1	6,8	5,0	21,3	0,8	[Laidani et al., 2012]
Noix de coco		48,7	5,8	-	42,5	3	[Ibanñaz, 2002]
Bourdaïne		46,0	6,2	-	47,0	0,8	[Ibanñaz, 2002]
Noix de coco		46,1	6,3	0,21	-	47,39	[Gueye et al., 2011]
Coque d'arachide		41,1	5,90	1,05	-	52,95	[Gueye et al., 2011]
Coque de jatropha		32,6	5,60	1,43	-	60,37	[Gueye et al., 2011]
Bois de jatropha		42,2	6,30	0,32	-	51,18	[Gueye et al., 2011]

On remarque que le noyau est la partie la plus riche en carbone et que les murs externe et interne admettent la même composition. Les biomasses citées dans le tableau III.1 sont très utilisées pour la préparation du charbon actif. La composition chimique de la *Luffa cylindrica* en carbone est légèrement élevée par rapport aux autres biomasses ce qui est source de rendement et d'efficacité.

Durant le processus de calcination, la majeure partie de l'hydrogène et de l'oxygène, sont dégagés sous la forme de CO , CO_2 et principalement de H_2O , et le produit final se trouve plus riche en carbone [Ibanñaz, 2002].

III.5 Observation des fibres de *Luffa cylindrica* sous scanner microscopique

D'après [Laidani et al., 2012], l'observation microscopique des fibres de *Luffa cylindrica* (Figure III.5) montre qu'elles sont :

- Non homogènes de section circulaire avec un diamètre allant de 8 à 30 μm ,
- De longueur moyenne de 0,9 mm,
- De nature souple.

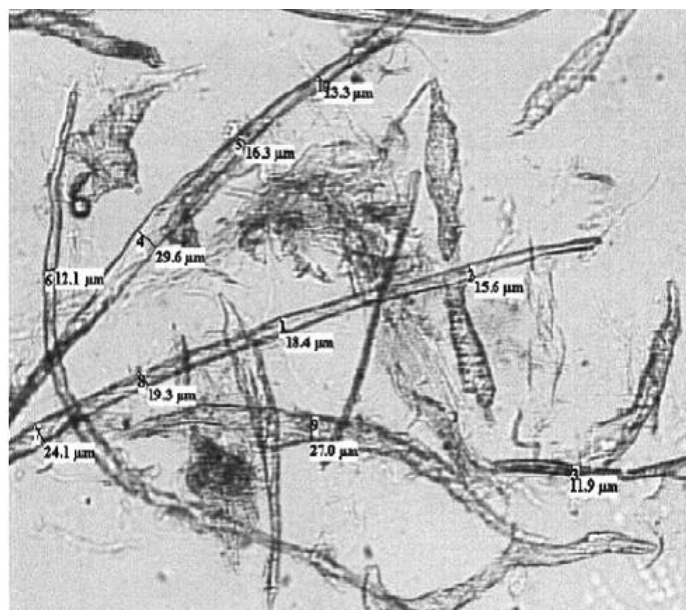


FIGURE III.5 – Observation sous microscope optique des fibres de *Luffa cylindrica*.

III.6 Composition chimique de la *Luffa cylindrica*

L'éponge de *Luffa* est un matériau lignocellulosique composé principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Cette composition dépend de plusieurs facteurs dont les conditions atmosphériques et la nature du sol (Tableau III.2).

TABLE III.2 – Composition chimique de la *Luffa cylindrica*.

Contenu des fibres	Composition (%)	Composition (%)
	(Brésil, [Tanobe et al., 2005])	(Algérie, [Laidani et al., 2012])
Cellulose	63,0	55
Hémicellulose	19,4	8
Lignine	11,2	23
Extractifs	3,2	–
Cendres	0,4	–

TABLE III.3 – Composition chimique de la *Luffa cylindrica* et de quelques types de bois.

Plantes	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Source
<i>Luffa cylindrica</i>	55-90	8-30	10-23	[Siqueira et al., 2010]
Bois (Arbre feuillé)	43-47	32-33	17-26	[Laidani et al., 2012]
Bois (Arbre conifère)	40-45	7-15	23-33	[Laidani et al., 2012]

D'après le tableau III.3, la *Luffa cylindrica* est très riche en cellulose et ce, par rapport aux arbres feuillés et conifères et elle est moins riche en lignine.

III.7 Analyse infrarouge de la *Luffa cylindrica*

La Figure III.6 montre le spectre infrarouge obtenu sur la surface des différentes fibres. L'examen de ce spectre indique la présence de quelques pics caractéristiques suivants [Ghali et al., 2009] :

- Les pics situés entre 1050 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} caractérisent la vibration des groupes de (C-O-C),
- Les pics à 1330 cm^{-1} et à 1370 cm^{-1} caractérisent les groupes alcooliques (C-OH) de cellulose,
- Le pic à 1429 cm^{-1} est attribué au groupement (CH_2) de la cellulose,
- Le pic situé à 1645 cm^{-1} est attribué à la vibration des groupements d'hydroxyyles (OH) libres,
- La région située entre 2500 et 3500 cm^{-1} est liée aux groupements (OH) et (CH_2).

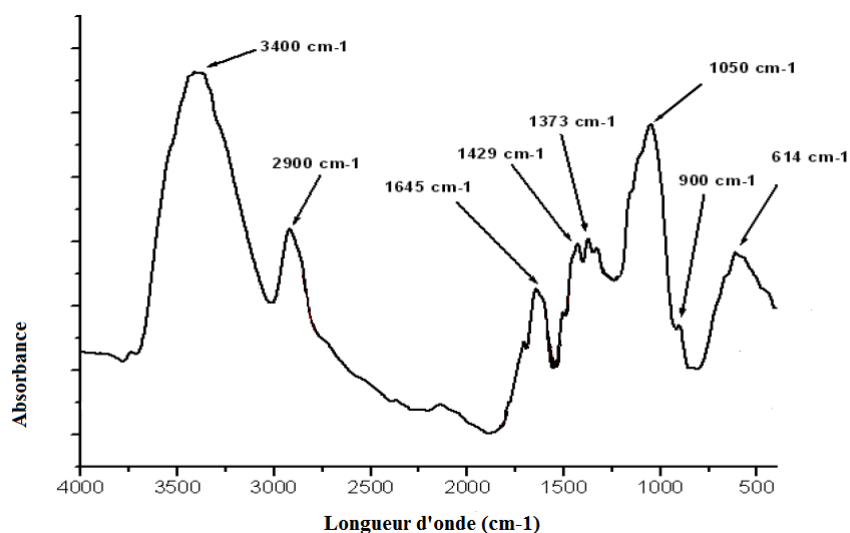


FIGURE III.6 – Spectre infrarouge des fibres de *Luffa Cylindrica*.

III.8 Effet des différents traitements chimiques

Les traitements chimiques effectués sur les fibres sont responsables de la réduction du poids qui est en relation avec la nature et le degré de traitement :

- les fibres traitées avec la solution de NaOH de 4% à 80°C pendant 2 h sous agitation mécanique répété 3 fois, permet d'épurer la cellulose en enlevant les autres constituants présents dans les fibres [Siqueira et al., 2010].
- les acides chlorhydrique et phosphorique concentrés détruisent les fibres à température ambiante, et l'acide nitrique concentré transforme la cellulose en nitri-cellulose [Henini et al., 2012].
- les Oxydants (agent de blanchiment, peroxyde d'hydrogène, EDTA,...) à basse concentration, détruisent le colorant et élimine la lignine présente dans les fibres. A des concentrations élevées, ils dégradent les tissus des fibres de *Luffa cylindrica* [Henini et al., 2012].

Les traitements chimiques aident à l'élimination de la lignine et de l'hémicellulose et participent aussi à l'activation de la fibre végétale. Il permet de favoriser le développement des pores dans la structure [Siqueira et al., 2010][Namane, 2006].

III.9 Traitement thermique de la *Luffa cylindrica* pour l'obtention d'un charbon

La *Luffa cylindrica* subit une décomposition thermique dans un domaine de température bien défini. Le mécanisme de décomposition passe par quatre étapes successives :

- désorption de l'eau de mouillage à partir de 150°C,
- perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C,
- rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400°C,
- aromatisation à partir de 400°C qui aboutit à la formation des couches de type graphitique.

La *Luffa* subit alors une décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260°C, suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350°, et enfin une dégradation de la lignine entre 280 et 500°C. A la fin de cette combustion, on obtient une quantité de produits inorganiques solides, les cendres (entre 0 et 15%) qui seront toujours présents dans le produit [Ibarráz, 2002].

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre IV

Préparation et caractérisation du charbon de Luffa

Afin d'améliorer la capacité d'adsorption de la *Luffa cylindrica*, nous allons procéder à différents traitements chimiques et physiques.

IV.1 Les traitements physico-chimiques

Avant tout traitement, la Luffa coupée grossièrement a subi des lavages à l'eau distillée dans le but de la débarrasser des impuretés comme la poussière, les colorants, les graines et les sels minéraux. Pour cela, nous avons appliqué le protocole préalable qui consiste à :

- Bien la laver plusieurs fois à l'eau distillée,
- La porter à ébullition, dans de l'eau distillée et ce, pendant 15 minutes. Cette opération est répétée une dizaine de fois.

IV.1.1 Traitement à l'eau de javel 13°

Après le lavage à l'eau, la Luffa est traitée à l'eau de javel 13°, à température ambiante, afin d'éliminer les colorants et de détruire la lignine présente dans les fibres. Les chlorures résiduels sont éliminés par plusieurs lavages à l'eau distillée.

IV.1.2 Traitement à la soude à 0,1%

En utilisant une solution de NaOH à 0,1% à température ambiante, nous avons pu réduire les composés gommeux et cireux. Après traitement, la solution alcaline est éliminée par lavages successifs à l'eau distillée.

IV.1.3 Traitement à l'acide nitrique à 16%

Après le traitement alcalin, les morceaux de Luffa ont été traités par trois fois, à température ambiante, avec une solution d'acide nitrique à 16% et ce pendant 15 minutes.

L'acide nitrique contribue à l'activation chimique de l'adsorbant en enlevant en partie les fractions d'hémicellulose et de cellulose contenues dans la Luffa.

IV.1.4 Calcination

La luffa ainsi traitée est d'abord séchée à l'étuve pendant 24 h sous une température de 105°C puis, calcinée dans un four réglé à 500°C pendant une heure. La vitesse de chauffe a été de 8,5°C.min⁻¹. Par calcination, la Luffa subit divers changements notamment, la décomposition de l'hémicellulose entre 200 et 260°C, suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350°C et enfin, la dégradation de la lignine entre 280 et 500°C. La perte en poids est calculée par la relation (IV.1) :

$$R_p = \frac{P_{av} - P_{ap}}{P_{av}} * 100 \quad (\text{IV.1})$$

Avec

P_{av} : poids avant calcination (113 g),

P_{ap} : Poids après calcination (15,7 g),

R_p : Réduction-du-poids (86,1%).

Après calcination, nous n'avons récupéré que 14% du poids initial.

La structure d'un charbon activé est constituée des feuillets poly-aromatiques croisés qui contiennent différents groupes fonctionnels. La capacité d'adsorption d'une matière activée est due à l'existence d'un volume poreux et de groupes fonctionnels à sa surface [Ibanñez, 2002].

IV.1.5 Traitement au carbonate de sodium 0,1 M

Après la calcination, le charbon de Luffa est traité avec une solution de carbonate de sodium 0,1 M et ce pendant 15 min. Le charbon ainsi traité est rincé une dizaine de fois puis, séché à l'étuve pendant 3 h à 105°C, ce traitement a pour but l'activation chimique du charbon.

IV.1.6 Broyage et tamisage

Après cette série de traitement, le charbon est broyé, à l'aide d'un broyeur à boulets, et tamisé afin d'obtenir une poudre fine, homogène et de diamètre compris entre 50 et 160µm.

IV.2 Caractérisation du charbon de Luffa

Pour caractériser le charbon de Luffa, nous avons fait appel à diverses techniques que sont l'analyse granulométrique, la teneur en eau, la masse volumique, la porosité et le pH.

IV.2.1 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique consiste à faire passer un échantillon, dans notre cas 30 g de charbon actif, à travers une série de tamis calibrés et à récupérer et à peser séparément les fractions retenues par les tamis. L'analyse est réalisée par voie sèche. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau IV.1 et schématisés par la figure IV.1.

TABLE IV.1 – Masses des différentes classes granulométriques.

Classe (μm)	≤ 50	50-80	80-100	100-160	160-250
Masse (g)	3,27	20,28	2,56	1,78	1,94
Fractions (%)	11	68	09	06	06

La perte de masse a été évaluée à 0.56%.

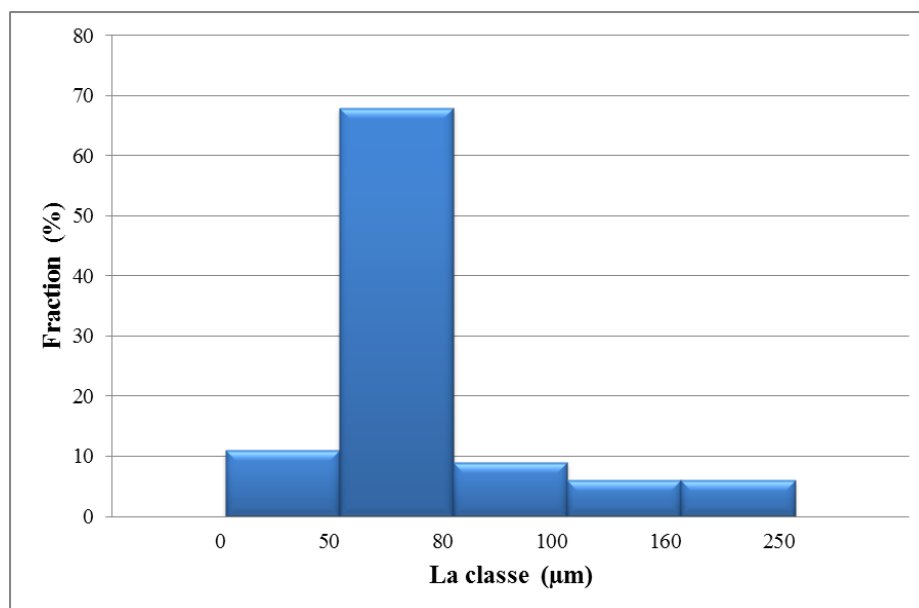


FIGURE IV.1 – Analyse granulométrique du charbon de Luffa.

Le calcul du diamètre moyen (Sauter) a été fait sur la base de l'équation (IV.2).

$$d_s = \frac{\sum_{i=1}^k n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^k n_i d_i^2} \quad (\text{IV.2})$$

Sachant que

$$m_i = n_i * d_i^3 \quad (\text{IV.3})$$

L'équation (IV.2) devient :

$$d_s = \frac{\sum_{i=1}^k m_i}{\sum_{i=1}^k \frac{m_i}{d_i}} \quad (\text{IV.4})$$

Avec

n_i : nombre de particule de la $i^{\text{ème}}$ classe granulométrique.

m_i : masse de la classe $i^{\text{ème}}$ granulométrique.

d_i : diamètre moyen de la $i^{\text{ème}}$ classe granulométrique.

k : nombre total des classes granulométriques.

Le diamètre moyen de la classe granulométrique comprise entre 50 et 160 μm est égal à 70 μm .

IV.2.2 Teneur en eau massique

La teneur en eau massique du charbon est définie comme étant le rapport de la masse d'eau contenue dans ce charbon sur la masse du charbon sec. Elle est donnée par la relation (IV.5).

$$H = \frac{m_e}{m_{cs}} \quad (\text{IV.5})$$

Où

$$m_e = m_{ch} - m_{cs} \quad (\text{IV.6})$$

Avec

H : teneur en eau massique ($g.g^{-1}$),

m_{ch} : masse du charbon humide (27,3004 g) ,

m_{cs} : masse du charbon sec (24,6296 g).

Pour déterminer la teneur en eau massique, nous avons mis à sécher le charbon de Luffa à l'étuve (105°C) jusqu'à ce que la masse de ce dernier ne varie plus avec le temps.

La teneur en eau massique du charbon de Luffa est : $H = 0,108 g.g^{-1}$.

IV.2.3 Masse volumique apparente

La masse volumique (ρ) représente la masse d'une substance homogène occupant un volume apparent V . Elle peut être calculée à partir de la relation (IV.7).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{IV.7})$$

Avec

ρ : masse volumique apparente ($g.cm^{-3}$),

m : masse de l'échantillon (1,4705 g),

V : volume apparent de l'échantillon (5 cm^3),

Pour déterminer la masse volumique apparente du charbon de Luffa, nous avons pesé la masse d'un échantillon de charbon qui occupe, dans une éprouvette graduée, un volume apparent de 5 cm^3 .

La masse volumique apparente du charbon de Luffa est : $\rho = 0,294 \text{ g.cm}^{-3}$.

IV.2.4 Masse volumique réelle

La masse volumique réelle (ρ_r) est le rapport entre la masse d'une substance homogène et le volume réel qu'elle occupe.

$$\rho_r = \frac{m}{V_{réel}} = \frac{m}{V_t - V_e} \quad (\text{IV.8})$$

Avec

ρ_r : masse volumique réelle (g.cm^{-3}),

m : masse de Luffa (1,4705 g),

V_t : volume du mélange Charbon de Luffa et eau ($6,2 \text{ cm}^3$),

V_e : volume de l'eau (5 cm^3),

$V_{réel}$: volume réel du charbon de Luffa ($1,2 \text{ cm}^3$).

La masse volumique réelle du charbon a été déterminée en introduisant une masse connue de charbon occupant un volume de 5 cm^3 dans une éprouvette graduée. Le vide entre les particules a été comblé par un volume de 5 cm^3 d'eau distillée. Dans ces conditions, le volume réel du charbon est de $1,2 \text{ cm}^3$.

La masse volumique réelle du charbon de Luffa est : $\rho_r = 1,225 \text{ g.cm}^{-3}$.

IV.2.5 Porosité externe

La porosité correspond au volume total occupé par les vides entre les particules (V_{vide}) divisé par le volume total apparent du charbon (V_t). Elle s'exprime le plus souvent en pourcentage mais nous pouvons la trouver sous forme de fraction. Pour la mesure de la porosité, nous avons utilisé le même protocole que pour la mesure de la masse volumique réelle.

$$\varepsilon = \frac{V_{vide}}{V} * 100 = \frac{V - V_{réel}}{V} * 100 \quad (\text{IV.9})$$

Avec

ε : porosité (%)

V : volume apparent de l'échantillon (charbon) (5 cm^3),

V_{vide} : volume des vides entre les particules du charbon actif ($3,8 \text{ cm}^3$),

$V_{réel}$: volume réel des grains ($1,2 \text{ cm}^3$).

La porosité du charbon de Luffa est : $\varepsilon = 75,6\%$.

IV.2.6 pH

Un mélange contenant 500 ml d'eau distillée et 1,5 g de charbon de Luffa a été préparé, et laissé au repos pendant 24 heures. Puis, le pH de ce mélange a été déterminé par mesure potentiométrique à l'aide d'un pHmètre de marque Hanna et d'une électrode combinée Verre-Ag, AgCl.

La valeur obtenue est : $\text{pH}=8,26$.

Les traitements physico-chimiques et thermiques portés sur la Luffa, ont permis de favoriser la structure poreuse de l'adsorbant.

Le pH de l'adsorbant est de nature basique vu que le dernier traitement effectué sur le charbon était à un pH basique.

Chapitre V

Adsorption du phénol sur le charbon de Luffa

L'étude a porté sur l'influence de quelques paramètres à savoir (temps de contact, masse de l'adsorbant, granulométrie, concentration initiale de l'effluent, agitation, température et pH) sur l'adsorption de phénol sur le charbon de Luffa.

Les solutions phénoliques, destinées à tous les essais, sont préparées chaque matin avant le lancement des manipulations à partir de phénol cristallin pur. Les solutions ainsi préparées sont placées dans des fioles couvertes de papier aluminium pour éviter la dégradation du phénol par la lumière. La détermination de la concentration du phénol se fait par spectrophotométrie UV/Visible (spectrophotomètre Jenway 67series).

V.1 Spectrométrie d'absorption de l'Ultraviolet –Visible

L'absorption moléculaire dans le spectre Ultraviolet (UV) et visible dépend de la structure électronique de la molécule.

L'absorption d'énergie est quantifiée et résulte du passage des électrons d'orbitales de l'état fondamental vers des orbitales plus excités. Pour beaucoup de structures électroniques, l'absorption se fait dans la partie difficilement accessible de la région UV[[Laouini, 2005](#)].

V.1.1 Domaine spectral

Ce domaine spectral est divisé en trois plages proches UV (220-400 nm), visible (400-700 nm) et très proche infrarouge (700-1100 nm). L'ultraviolet lointain est entre 100 à 200. La plupart des spectromètres commerciaux couvrent la gamme allant de 185 à 900 nm.

La relation entre l'énergie absorbée au cours de la transition électronique :

$$\Delta E = h.v = \frac{hc}{\lambda} = h.v.c \quad (\text{V.1})$$

Avec

h : constante de Planck,

c : vitesse de la lumière,

ΔE : énergie absorbée au cours de la transition électronique.

V.1.2 Spectre UV-Visible et l'absorption lumineuse

Une expression plus adéquate de l'intensité d'absorption est celle dérivée de la loi de Beer-Lambert, qui établit la relation entre l'absorbance et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit :

$$Abs = DO = \text{Log}_{10} \frac{I}{I_0} = k.b.C \quad (\text{V.2})$$

Avec

k : constante caractéristique du soluté,

C : concentration du soluté,

b : longueur du chemin optique à travers l'échantillon,

Abs : absorbance,

DO : densité optique.

I : intensité de la lumière incidente.

I_0 : intensité de la lumière sortante.

En spectrophotométrie, la concentration de la solution est liée à l'absorbance par une courbe d'étalonnage.

V.1.3 Courbe d'étalonnage

Afin de déterminer la longueur d'onde d'absorbance (λ_{max}) pour le phénol, on effectue un balayage. Le spectre obtenu est illustré dans la figure V.1.

La figure V.1 indique que le maximum d'absorbance du phénol est à une longueur d'onde de 270 nm. Nous utiliserons cette longueur d'onde pour détecter le phénol.

Pour obtenir les courbes d'étalonnage du composé étudié (phénol), nous avons préparé une solution mère de 100 mg.L^{-1} . A partir de cette solution mère, nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations connues (10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 mg.L^{-1}).

Ces solutions sont ensuite, analysées à l'aide du spectrophotomètre UV pour établir une courbe d'étalonnage. Les résultats de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration sont donnés dans le tableau V.1 et représentés dans la figure V.2.

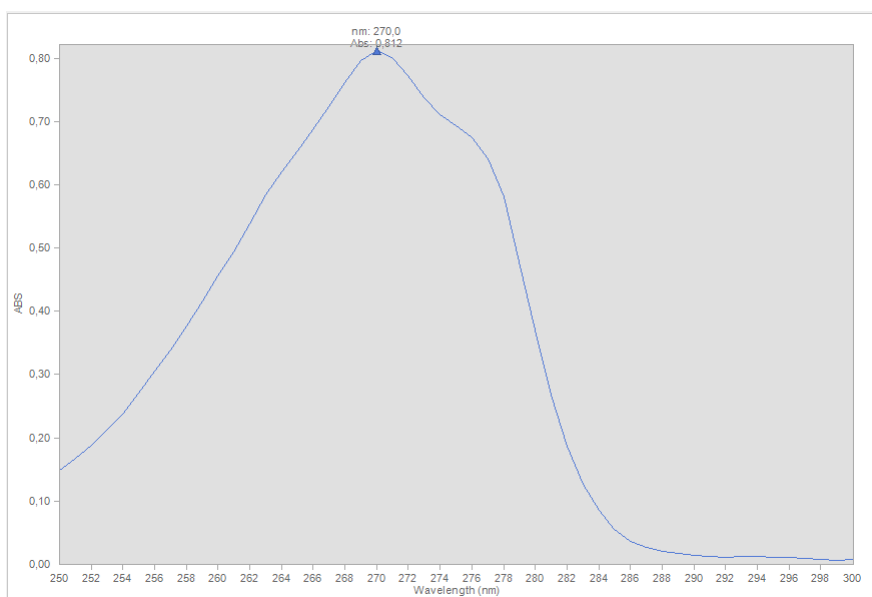


FIGURE V.1 – Détermination de la longueur d'onde du phénol.

TABLE V.1 – Densité optique pour les différentes concentrations de phénol

[C] $mg.L^{-1}$	0	10	15	20	30	40	50	60
Abs	0	0,147	0,243	0,330	0,480	0,647	0,812	0,966

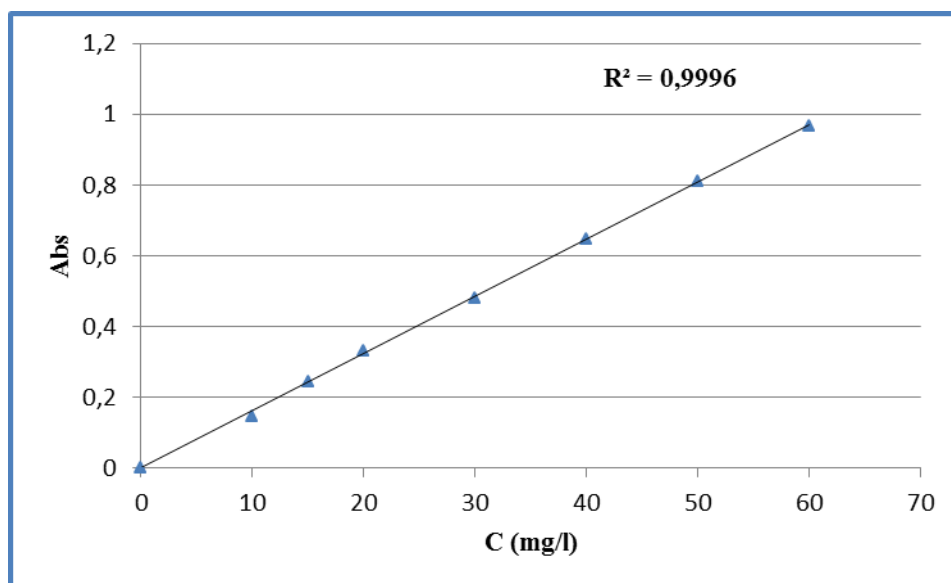


FIGURE V.2 – Courbe d'étalonnage du phénol.

Nous avons obtenu une droite, passant par l'origine de pente 0,0162, qui traduit la relation entre l'absorbance du spectre et la concentration de la solution comme l'indique la loi de Beer-Lambert.

$$DO = Abs = 0,0162.C \quad (V.3)$$

V.2 Effet du temps de contact

L'impact de ce paramètre sur la capacité sorptionnelle du charbon a été étudié sous les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution phénolique : $V = 50 \text{ mL}$,
- Granulométrie de l'adsorbant : $50\text{-}160 \mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,1 \text{ g}$,
- Concentration initiale de l'adsorbât : $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$,
- $\text{pH} = 8,5$,
- Température : $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : 5 à 150 min.

Le but est de déterminer le temps pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint et ce, en traçant l'évolution de la quantité adsorbée pour des temps de contact qui varient entre 3 et 150 min d'agitation. La capacité d'adsorption est calculée par la relation suivante :

$$q = \frac{C_0 - C}{m * V} \quad (\text{V.4})$$

Avec

q : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1}),

C_0 : concentration initiale du soluté (mg.L^{-1}),

C : concentration résiduelle du soluté (mg.L^{-1}),

V : volume de la solution de l'adsorbât (L),

m : masse de l'adsorbant (g).

Les résultats obtenus sont donnés dans le graphe suivant :

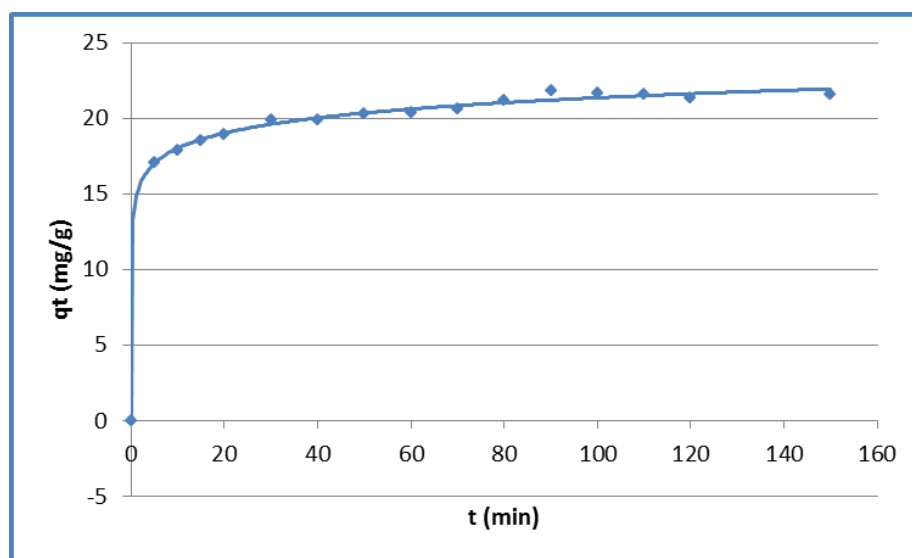


FIGURE V.3 – Cinétique d'adsorption pour $m=0,1 \text{ g}$ d'adsorbant.

D'après la figure V.3, nous remarquons que l'équilibre est totalement atteint au bout de 90 min. Cette cinétique d'adsorption est très rapide, près de 83% de phénol ont été retenus seulement au bout de 10 min d'agitation. Nous prendrons, par la suite, un temps d'équilibre de 120 min, temps jugé suffisant pour atteindre l'équilibre pour l'étude des facteurs influençant l'adsorption du phénol sur la *Luffa cylindrica*.

V.2.1 Détermination de l'ordre de la cinétique

L'ordre de la cinétique a été déterminé par l'application de deux modèles qui sont :

a. Modèle cinétique de pseudo premier ordre (modèle Lagergren) [Ho, 2004]

La forme linéaire de l'équation de Lagergren s'écrit comme suit :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} * t \quad (\text{V.5})$$

Avec

k_1 : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}),

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g^{-1}),

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}).

L'application de ce modèle aux données expérimentales aboutit au graphe suivant :

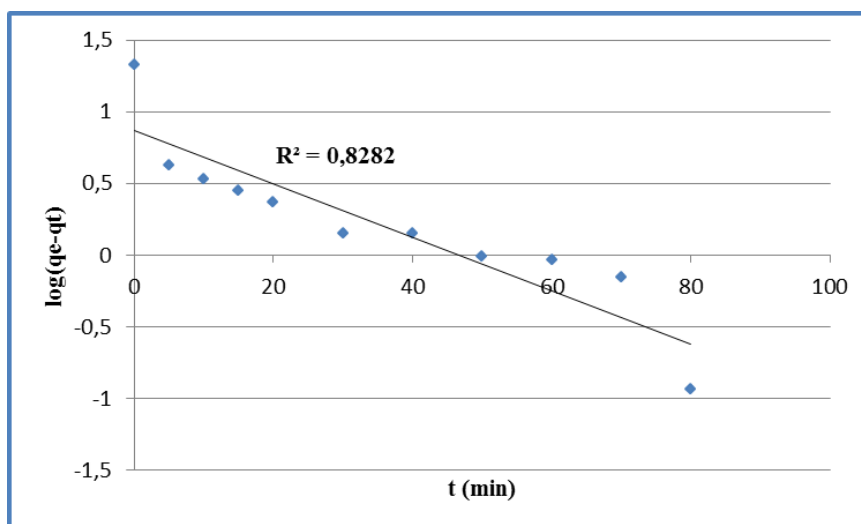


FIGURE V.4 – Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre ($m=0,1g$).

b. Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre [Ho et al., 2000]

Le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre est représenté par l'équation ci-dessous :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{V.6})$$

Avec

k_2 : constante de vitesse ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

L'application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre aux données expérimentales est présentée par la figure :

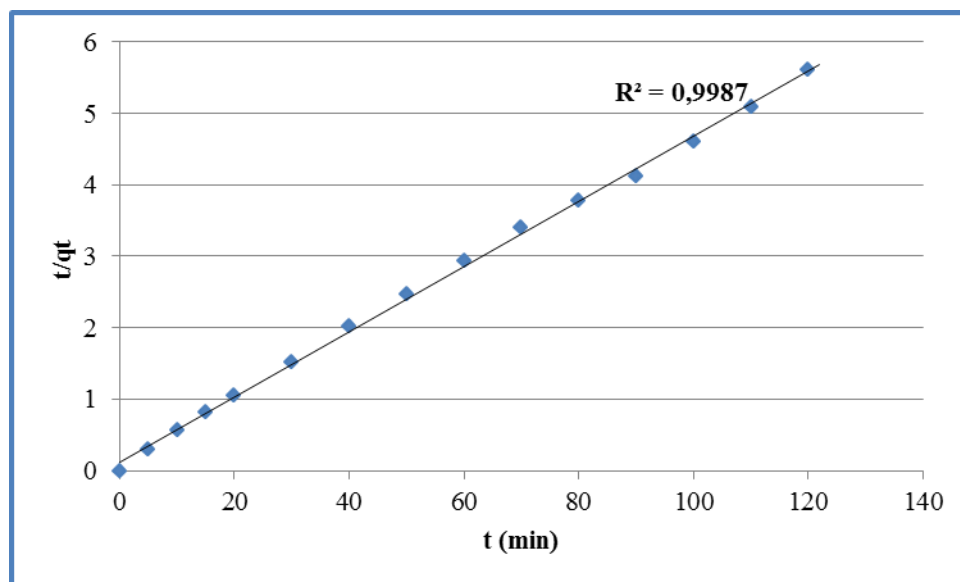


FIGURE V.5 – Application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre ($m=0,1$ g).

D'après les figures (V.4) et (V.5), le modèle cinétique pseudo-deuxième ordre, décrit mieux les données expérimentales. Le tableau V.2 met en évidence les paramètres de ces deux modèles.

TABLE V.2 – Paramètres des deux modèles cinétiques.

Pseudo premier ordre	$m=0,1$ g
k_1 (min^{-1})	0,0396
R^2	0,828
$q_{e,calculée}$ ($mg.g^{-1}$)	7,1713
$q_{e,exp}$ ($mg.g^{-1}$)	21,289
Pseudo deuxième ordre	$m=0,1$ g
k_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	0,0181
R^2	0,997
$q_{e,calculée}$ ($mg.g^{-1}$)	21,882
$q_{e,exp}$ ($mg.g^{-1}$)	21,289

La simulation effectuée sur la base des paramètres calculés des deux modèles, nous conduit vers la figure V.6 qui confirme l'application du modèle de pseudo-second ordre.

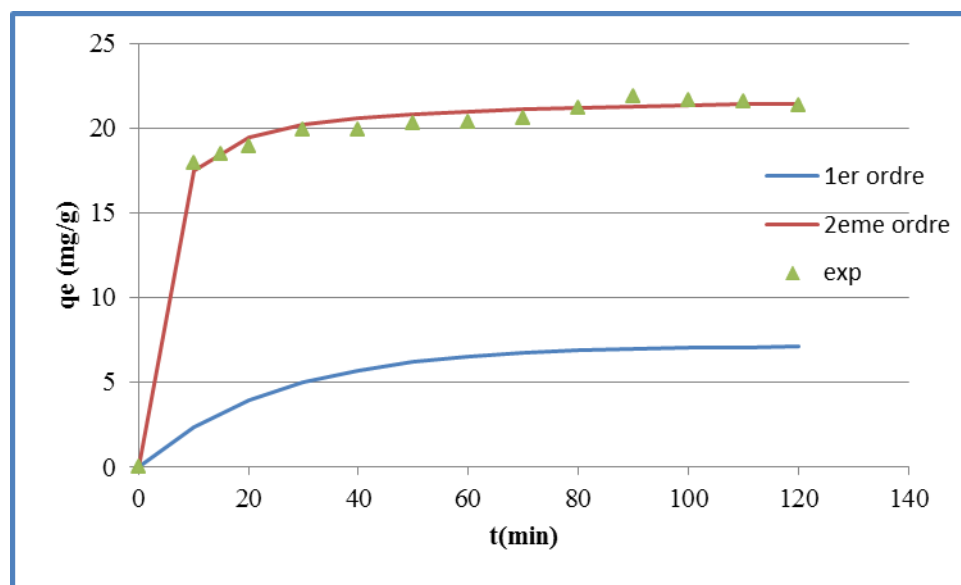


FIGURE V.6 – Comparaison entre les cinétiques Expérimentales et théoriques ($m=0,1$ g).

V.3 Effet de la masse d'adsorbant

L'impact de ce paramètre sur l'efficacité d'adsorption du charbon de Luffa a été étudié sous les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution phénolique : $V = 50$ mL,
- Granulométrie de l'adsorbant : $50-160 \mu m$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,1, 0,15, 0,2, 0,5, 1, 2$ g.
- Concentration initiale de l'adsorbât : $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$,
- $\text{pH} = 8,5$,
- Température : $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : $t_{eq} = 120$ min.

Pour les différentes masses d'adsorbant, l'efficacité d'adsorption a été calculée à partir de la relation V.7.

$$E\% = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \quad (\text{V.7})$$

Avec

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât (mg.L^{-1}),

C_{eq} : concentration de l'adsorbât à l'équilibre (mg.L^{-1}),

E : efficacité de l'adsorption (%).

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.7.

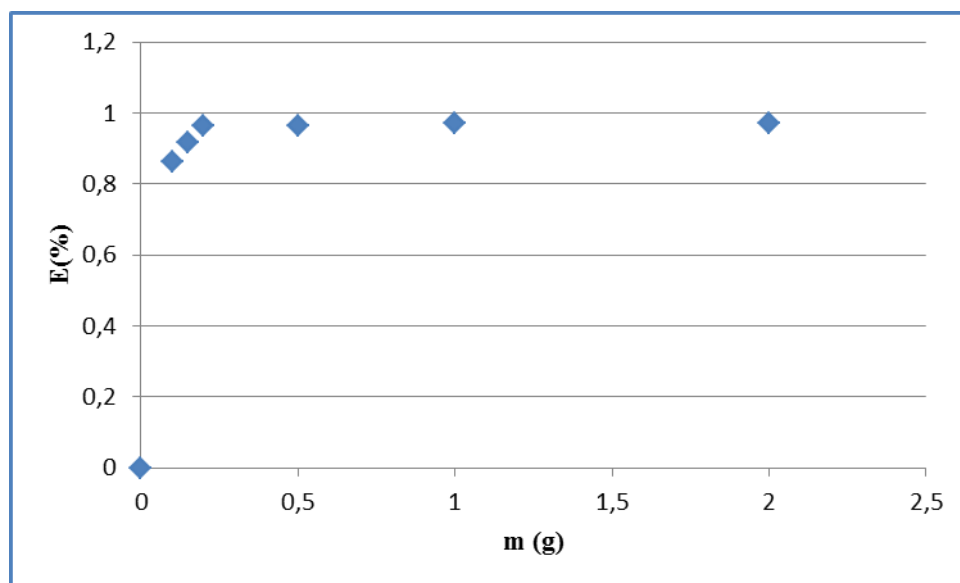


FIGURE V.7 – Variation du pourcentage de rétention en fonction de la masse d'adsorbant.

Nous remarquons que la capacité sorptionnelle augmente avec la masse d'adsorbât et atteint une valeur maximale à partir de 0,2 g de charbon de Luffa. Un tel résultat nous a incité à déterminer le pourcentage de rétention pour une masse de 0,2 g dans les mêmes conditions opératoires que précédemment et ce, en fonction du temps et voir ainsi s'il y a une influence majeure en passant de 0,1 à 0,2 g. (Figure V.8).

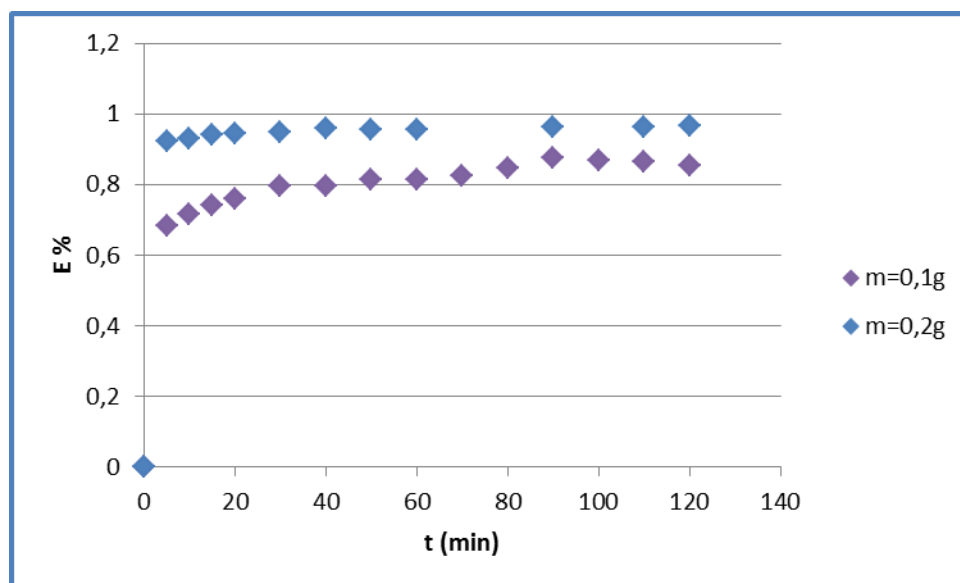


FIGURE V.8 – Effet de la masse sur la cinétique d'adsorption du phénol.

D'après ce graphe, nous remarquons que l'efficacité d'adsorption du charbon est meilleure avec 0,2 g en charbon et nous constatons aussi que le temps d'équilibre est réduit. En effet, ce dernier qui est de 90 min pour une masse d'adsorbant de 0,1 g passe à 40 min pour une masse de 0,2 g.

L'application des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre est présentée sur les figures V.9 et V.10.

Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

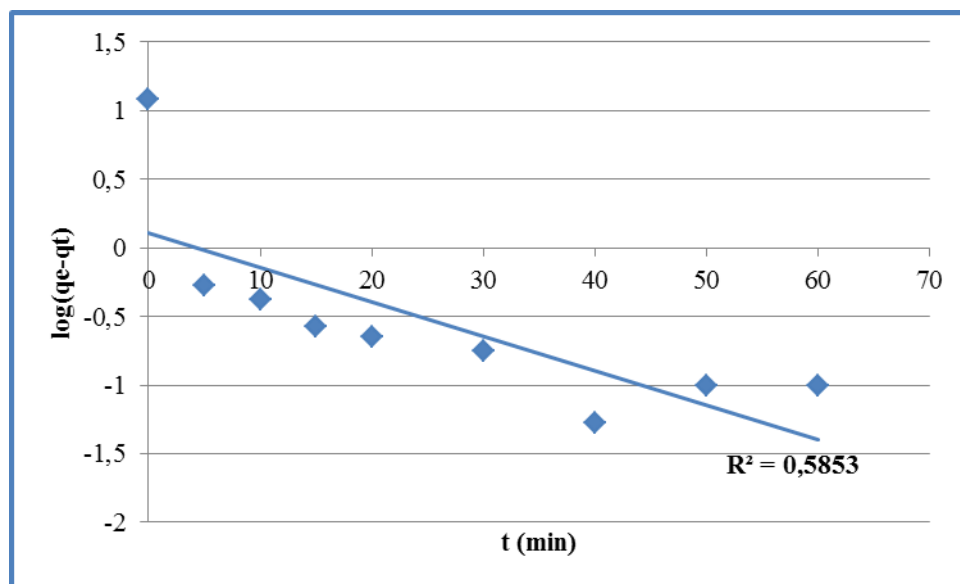


FIGURE V.9 – Application du modèle cinétique de pseudo premier-ordre ($m=0,2$ g).

Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre

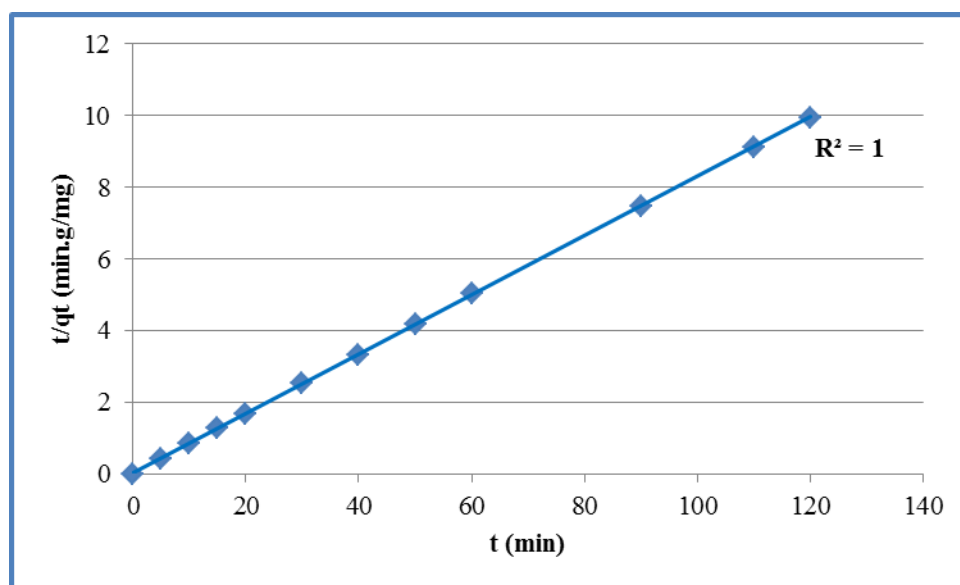


FIGURE V.10 – Application du modèle cinétique pseudo-deuxième ordre ($m=0,2$ g).

Sur la base des courbes obtenues, nous constatons que le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre est celui qui s'adapte le mieux aux résultats expérimentaux obtenus. Le tableau V.3 met en évidence les paramètres de ces deux modèles.

TABLE V.3 – Paramètres cinétiques d'adsorption du phénol sur le charbon de Luffa.

Pseudo premier ordre	m=0,2 g
k_1 (min^{-1})	0,0439
R^2	0,585
$q_{e,\text{calculée}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	1,0439
$q_{e,\text{exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	12,044
Pseudo deuxième ordre	m=0,2 g
k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,222
R^2	1,000
$q_{e,\text{calculée}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	12,091
$q_{e,\text{exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	12,052

L'utilisation des paramètres déterminés précédemment nous permet de calculer la quantité adsorbée théorique et de tracer son évolution en fonction du temps puis de la comparer avec les valeurs expérimentales (Figure V.11).

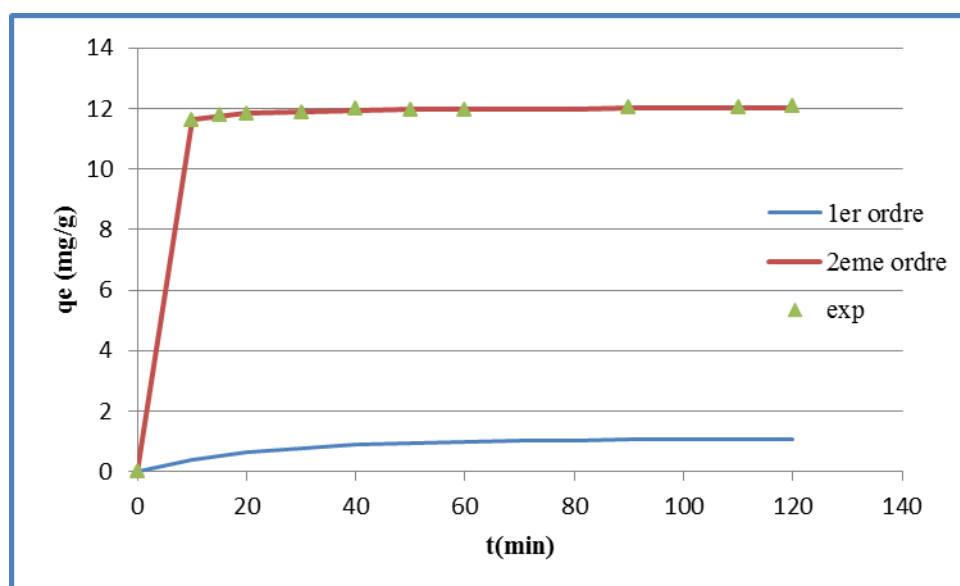


FIGURE V.11 – Comparaison entre les cinétiques Expérimentales et théoriques (m=0,2 g).

D'après le graphe obtenu (Figure V.11), le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre représente bien les valeurs expérimentales.

V.4 Effet de la granulométrie

Afin de déterminer l'impact de la granulométrie du charbon sur la quantité adsorbée de phénol, des essais ont été réalisés sous les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution phénolique : $V = 50 \text{ mL}$,
- Granulométrie de l'adsorbant : $50 - 160 \mu\text{m}$ et $0 - 50 \mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,2 \text{ g}$,
- Concentration initiale de l'adsorbât : $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$,
- $\text{pH} = 8,5$,
- Température : $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : 5 à 120 min.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure V.12.

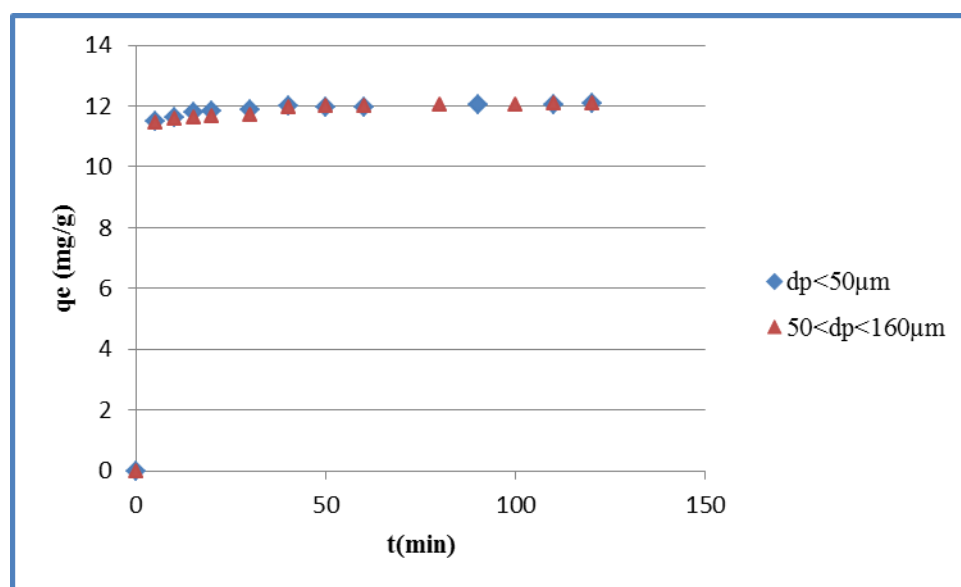


FIGURE V.12 – Effet de la granulométrie sur la quantité adsorbée de phénol.

Nous remarquons que pour ces deux classes granulométriques, aucune influence sur la capacité sorptionnelle n'a été constatée.

V.5 Effet de la concentration initiale de phénol

Pour l'étude de ce paramètre, nous avons choisi de travailler sous les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution phénolique : $V = 50 \text{ mL}$,
- Granulométrie de l'adsorbant : $50 - 160 \mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,2 \text{ g}$,

- Concentration initiale de l'adsorbât : $C_0 = 10, 20, 25, 40, 50, 60, 100, 200, 300, 500, 1000, 3000, 5000 \text{ mg.L}^{-1}$,
- pH = 8,5,
- Température : $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : 120 min.

La représentation graphique de la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre (C_e) aboutit au graphe de la figure V.13.

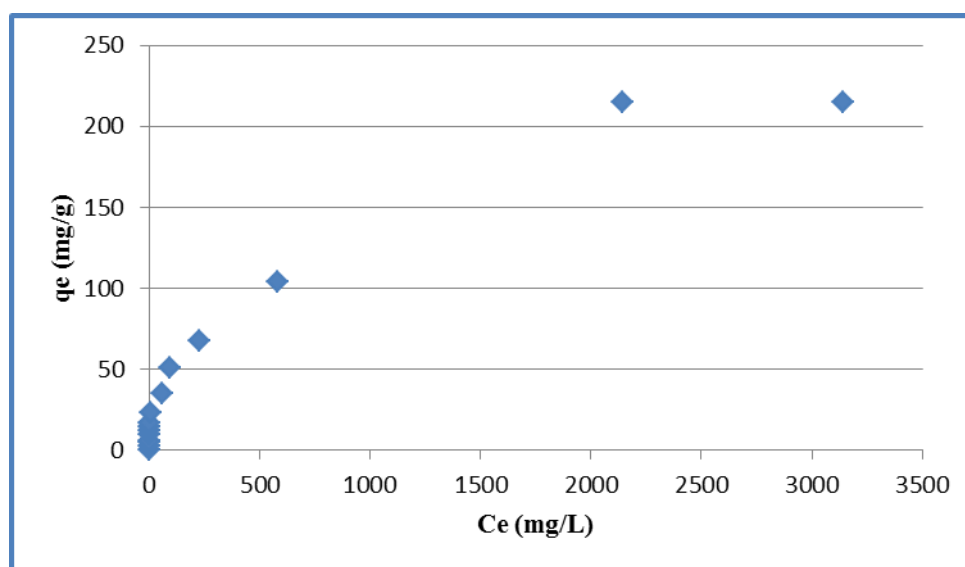


FIGURE V.13 – Effet de la concentration sur la quantité adsorbée de phénol.

Nous pouvons remarquer, que l'isotherme d'adsorption du phénol sur ce charbon est de type (L). Nous constatons que, pour les concentrations faibles, la capacité d'adsorption est faible, ceci est dû au fait que les sites d'adsorption ne sont pas encore saturés. Lorsque la concentration augmente, la capacité augmente jusqu'à l'obtention d'un palier qui exprime que tous les sites sont saturés.

V.5.1 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La modélisation a porté sur l'application de deux modèles : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

Modèle de Langmuir

Pour vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé la courbe représentée sur la figure V.14, relative à la forme linéarisée du modèle de Langmuir, exprimée par la

relation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m * b * C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (V.8)$$

Avec

q_e : quantité d'adsorption à l'équilibre ($mg.g^{-1}$),

q_m : capacité d'adsorption maximale ($mg.g^{-1}$),

C_e : concentration d'adsorbât à l'équilibre ($mg.L^{-1}$),

b : constante relative à l'énergie d'adsorption ($L.mg^{-1}$).

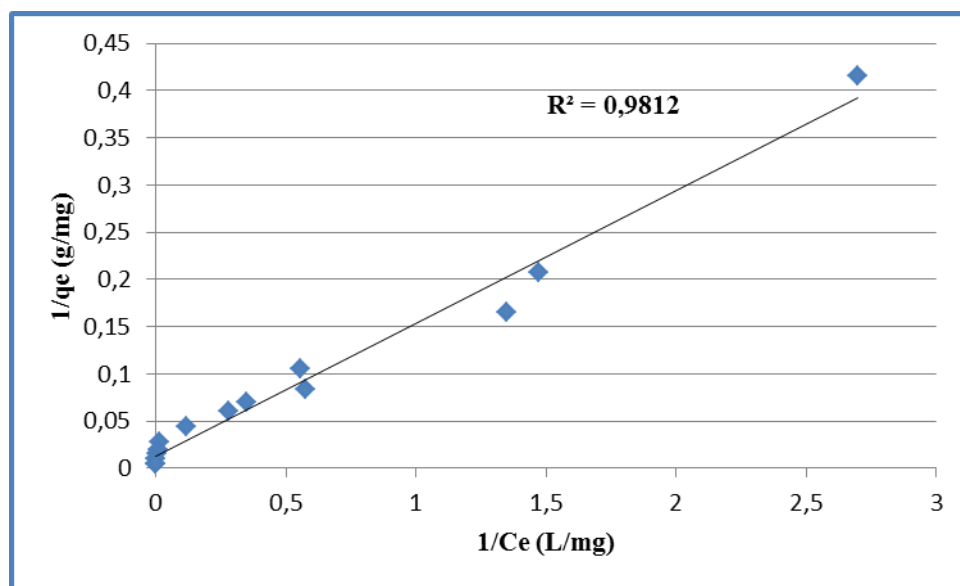


FIGURE V.14 – Transformée linéaire du modèle de Langmuir.

Modèle de Freundlich

Pour vérifier la validité du modèle de Freundlich, nous avons tracé la courbe représentée sur la figure V.15, relative à la forme linéarisée du modèle de Freundlich, exprimée par la relation linéarisée suivante :

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (V.9)$$

Avec

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre ($mg.L^{-1}$),

C_e : concentration d'adsorbât à l'équilibre ($mg.L^{-1}$),

K, n : constantes de Freundlich qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

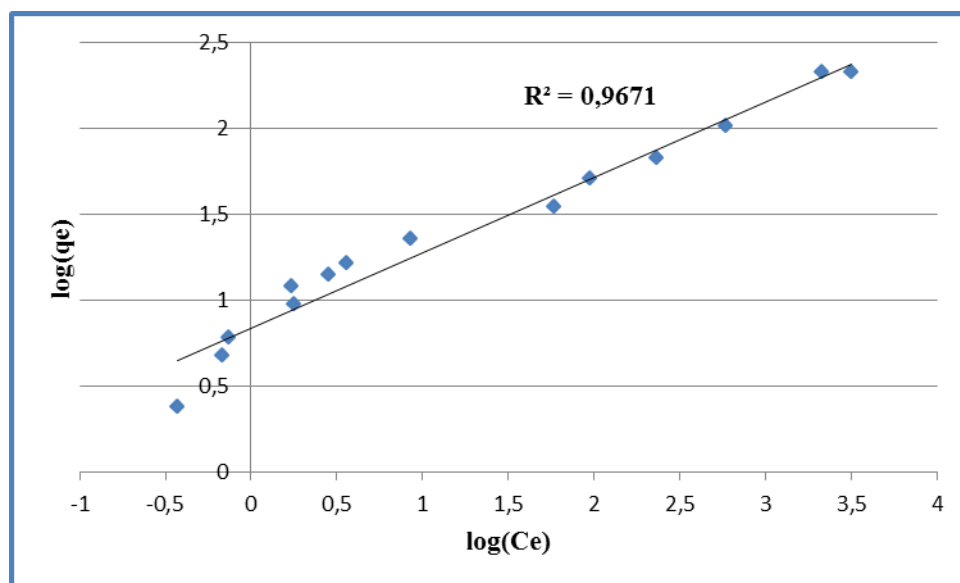


FIGURE V.15 – Transformée linéaire du modèle de Freundlich.

Sur la base des courbes des figures V.14 et V.15, nous avons pu accéder aux différents paramètres des deux modèles que nous donnons dans le tableau V.4.

TABLE V.4 – Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich.

Modèle	Caractéristiques	Valeurs
Langmuir	q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	75,18
	b ($L \cdot mg^{-1}$)	0,095
	R^2	0,9812
Freundlich	K	2,32
	n	2,28
	R^2	0,9671

Sur la base des paramètres figurant dans le tableau V.4, les équations théoriques des modèles étudiés s'écrivent comme suit :

Langmuir

$$q_e = 7,128 * \frac{C_e}{1 + 0,095 * C_e} \quad (V.10)$$

Freundlich

$$q_e = 2,32 * C_e^{0,439} \quad (V.11)$$

Sur la base des deux courbes (Figures V.14 et V.15), nous pouvons dire que le modèle de Langmuir est celui qui reflète au mieux les résultats expérimentaux obtenus. Pour confirmer une telle observation, nous avons tracé les courbes de q_e en fonction de C_e des équations (V.10) et (V.11) et nous les avons comparées avec les données expérimentales (Figure V.16).

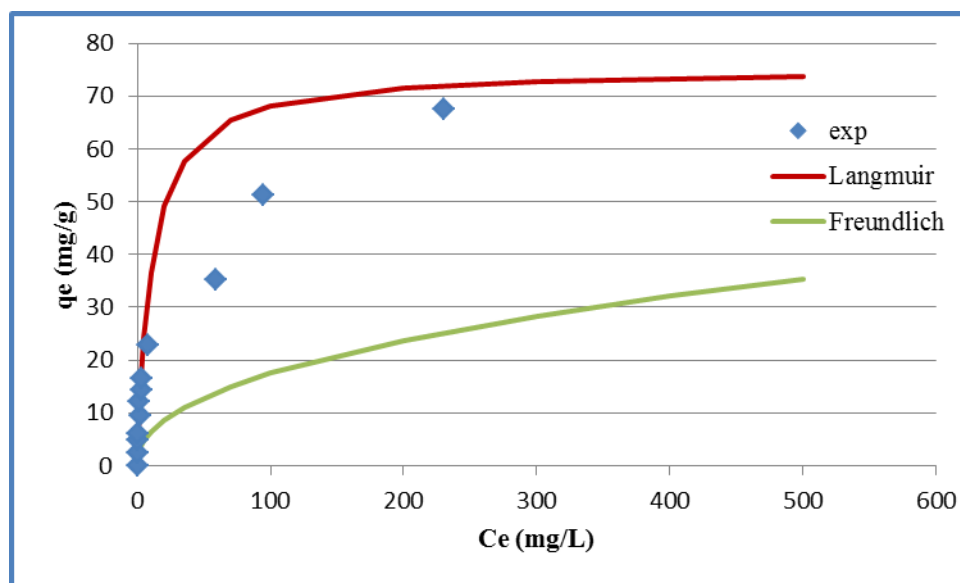


FIGURE V.16 – Simulation des résultats expérimentaux par les modèles théoriques.

Afin de mieux visualiser l'allure de l'isotherme d'adsorption aux faibles concentrations, nous avons effectué un zoom dans cette zone (figure V.17).

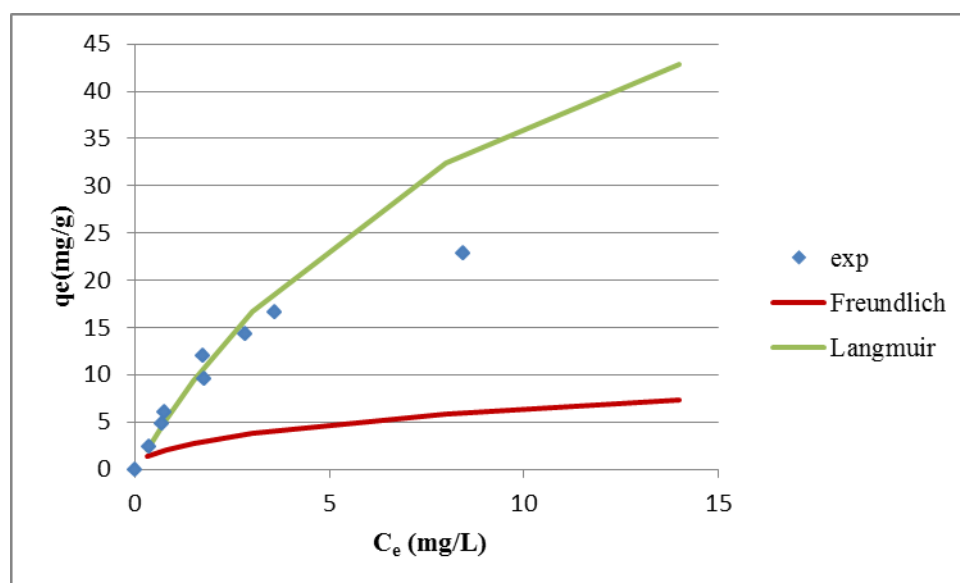


FIGURE V.17 – Zoom des isothermes d'adsorption aux faibles concentrations.

Nous remarquons que l'isotherme de type Langmuir semble être la plus adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption du phénol par le charbon de Luffa et notamment aux faibles concentrations.

Une autre façon de confirmer cette modélisation est de déterminer R_L qui est le facteur de séparation défini par l'équation (V.12) utilisant b du modèle de Langmuir [Abdelwahab, 2008].

$$R_L = \frac{1}{1 + b * C_0} \quad (V.12)$$

Avec

b : la constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$),

C_0 : la concentration initiale d'adsorbât ($mg.L^{-1}$).

L'utilisation de la relation (V.12) nous a permis de tracer la courbe de la figure V.18.

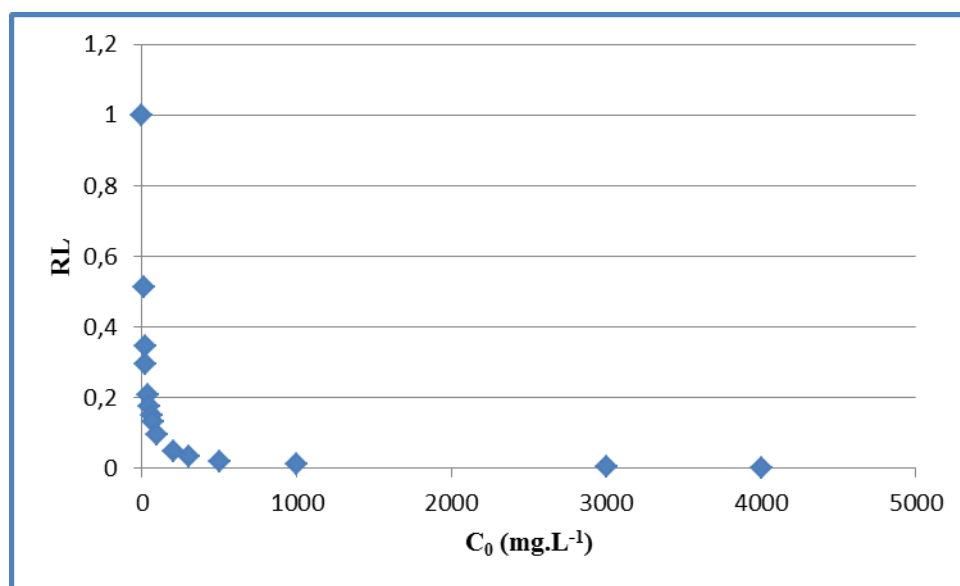


FIGURE V.18 – Evolution de R_L avec la concentration initiale.

Le tableau V.5 donne les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir suivant les valeurs du facteur de séparation R_L .

TABLE V.5 – Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Facteur de séparation (R_L)	Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir
$R_L > 1$	Non favorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

D'après la courbe ci-dessus, les valeurs de R_L obtenues sont bien comprises entre 0 et 1. L'isotherme de Langmuir est bien adaptée à notre système.

V.6 Effet de l'agitation

L'impact de ce paramètre sur la capacité sorptionnelle du charbon a été étudié sous les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution phénolique : $V = 50 \text{ mL}$,
- Granulométrie de l'adsorbant : $50 - 160 \mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,2 \text{ g}$,
- Concentration initiale de l'adsorbât : $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$,
- $\text{pH} = 8,5$,
- Température : $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 0, 100, 200, 300, 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : 120 min .

Les essais effectués sont schématisés par la figure V.19.

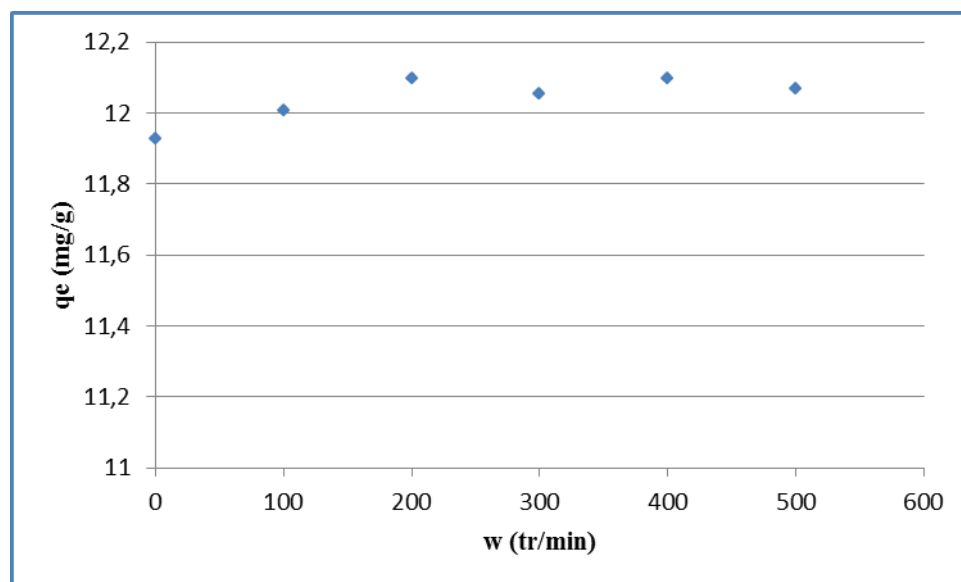


FIGURE V.19 – Effet de l'agitation sur la quantité de phénol adsorbée.

Nous remarquons que la quantité adsorbée augmente avec la vitesse d'agitation et ce jusqu'à 200 tr.min^{-1} . Au-delà, son influence devient négligeable.

V.7 Effet de la température

Afin de définir l'effet de la température sur l'adsorption du phénol sur ce charbon de Luffa et de confirmer qu'elle est bien "exothermique", nous allons voir l'impact de la température sur cette adsorption pour ceci, nous allons effectuer l'expérience sous les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution phénolique : $V = 50 \text{ mL}$,
- Granulométrie de l'adsorbant : $50 - 160 \mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,2 \text{ g}$,
- Concentration initiale de l'adsorbât : $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$,
- $\text{pH} = 8,5$,
- Température : $T = 17, 22, 30, 70, 90 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$,
- Temps de contact : 120 min .

Les résultats expérimentaux qui décrivent ce phénomène sont illustrés dans le tableau V.6 :

TABLE V.6 – Effet de la température sur la quantité adsorbée et son efficacité sur le procédé.

T ($^\circ\text{C}$)	17	22	30	70	90
q (mg.g^{-1})	12,099	12,068	12,068	11,389	10,617
E (%) (/ 22°C)	≈ 0	0	0	5,63	12,02

Nous remarquons que l'augmentation de la température influe négativement sur l'adsorption.

Afin de confirmer que ce phénomène est exothermique, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement. Des paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés en utilisant les équations (V.13), (V.14), (V.15) [Bouberka et al. 2005] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{V.13})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (\text{V.14})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} \quad (\text{V.15})$$

Avec

K_d : constante de distribution,

R : constante des gaz parfaits [$\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$],

T : température absolue [$^\circ\text{K}$].

TABLE V.7 – Calcul des paramètres thermodynamiques de l'adsorption.

T (°K)	K_d	$\Delta S^\circ (J.mol^{-1})$	$\Delta H^\circ (KJ.mol^{-1})$	$\Delta G^\circ (KJ.mol^{-1})$
290	7,538	-22,49	-8,76	-2,23
295	6,982			2,13
303	6,982			-1,95
343	2,563			-1,05
363	1,410			-0,60

Afin de calculer les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° , ΔG°), nous avons tracé la courbe schématisée dans la figure V.20, les résultats sont récapitulés dans le tableau V.7.

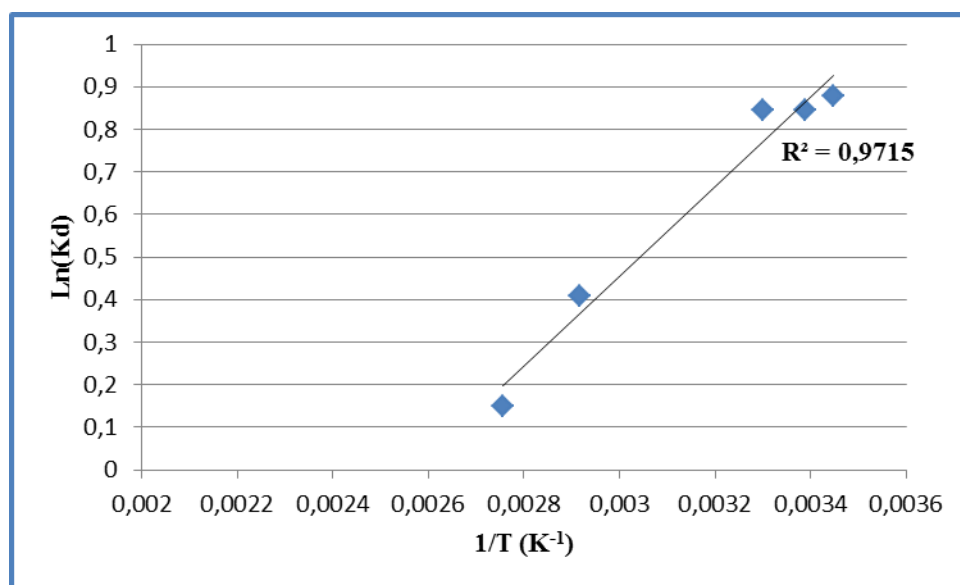


FIGURE V.20 – Effet de la température sur la constante de distribution.

Les valeurs négatives des trois paramètres indiquent que la réaction est spontanée, exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du phénol sur l'adsorbant augmente par rapport à celui dans la solution.

V.8 Effet du pH initial de la solution

L'impact de ce paramètre variant entre 2,3 et 11 sur la capacité sorptionnelle du charbon a été étudié sous les mêmes conditions opératoires que celles adoptées lors de la cinétique. La courbe obtenue est donnée en figure V.21 :

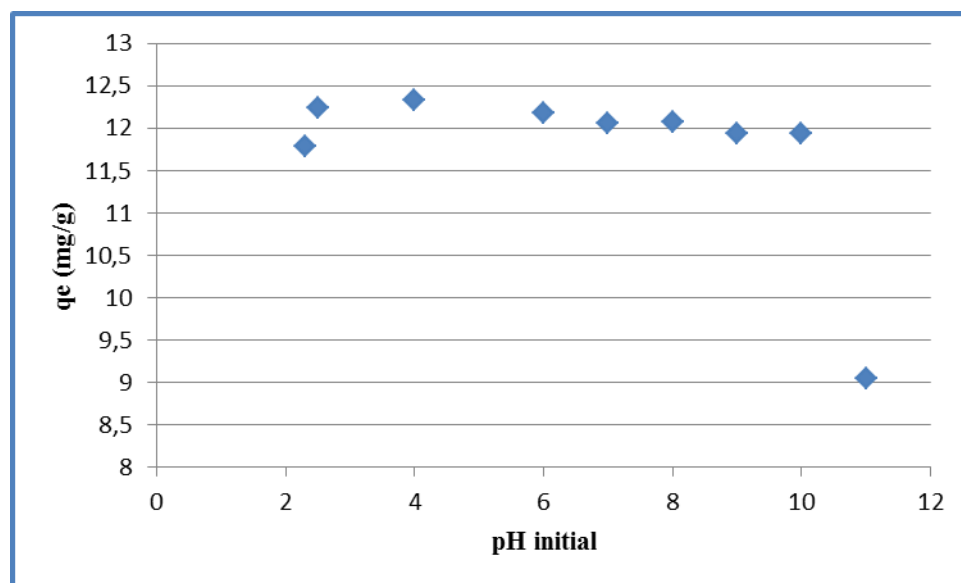


FIGURE V.21 – Effet du pH initial sur la quantité adsorbée de phénol.

Nous remarquons que le pH de la solution influe sur la quantité adsorbée tel que [Ayrat, 2009] :

- A pH élevé (supérieur à pK_a de la solution "phénol" qui est de 9,99) la quantité de phénol adsorbée diminue. Cette diminution est due au caractère des molécules de phénol qui prennent une forme anionique dans la solution et deviennent des molécules de phénolate. De ce fait, la nature des interactions adsorbant/adsorbât change.
- A pH faible dans notre cas 2,3, la quantité adsorbée est basse. Cette diminution est due au processus de compétition entre les molécules de phénol et les protons H^+ présents dans la solution.

Pour mieux visualiser ce processus, nous avons suivi la cinétique d'adsorption des molécules de phénol à pH faible (2,3), moyen (8,5) et élevé (11). Les résultats sont présentés dans la figure V.22.

De la figure V.22, nous voyons bien qu'à pH très acide et pH très élevé l'adsorption est moins bonne.

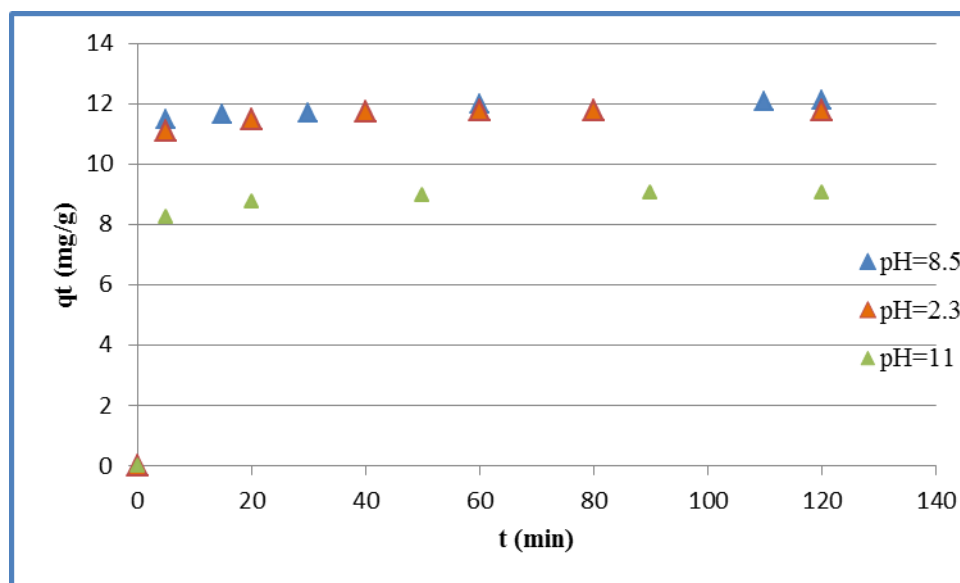


FIGURE V.22 – Cinétique d'adsorption à pH différents.

V.9 Désorption

Afin de voir la possibilité de dépolluer le charbon, des tests de désorption ont été effectués selon le protocole suivant :

Tout d'abord, plusieurs contacts ont été effectués à $t=120$ min et aux conditions optimales déterminées précédemment. Après centrifugation et récupération des échantillons de charbon, nous avons procédé à une cinétique de désorption en milieu aqueux selon les conditions opératoires suivantes :

- Volume d'eau distillée : $V = 50$ mL,
- Granulométrie de l'adsorbant : $< 50\mu m$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,2$ g,
- pH = 8,5,
- Température : $T = 22$ °C,
- Vitesse d'agitation : $w = 500$ $tr.min^{-1}$,

Les résultats des essais expérimentaux sont illustrés par la figure V.23.

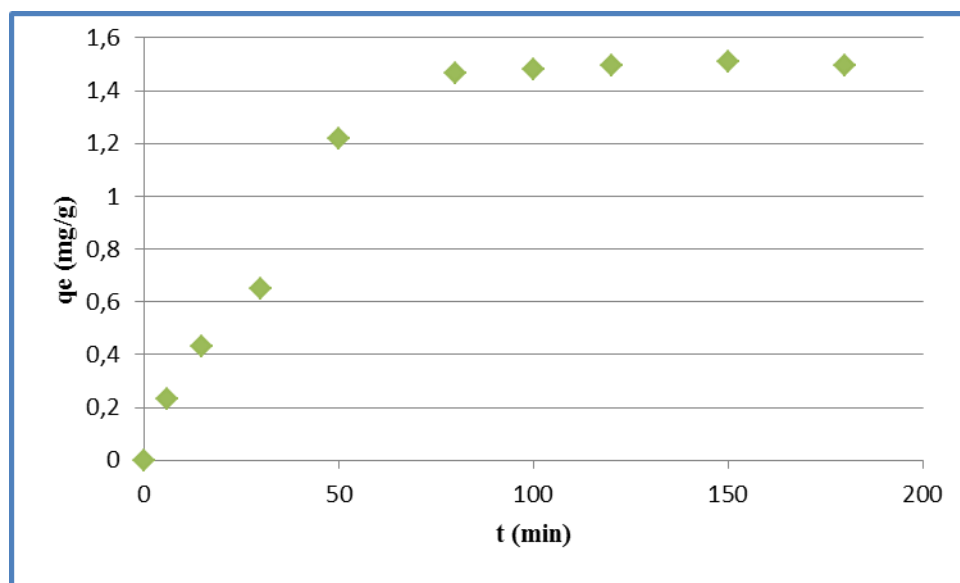


FIGURE V.23 – Cinétique de désorption du phénol adsorbé sur le charbon de Luffa.

Nous remarquons que la désorption est possible mais elle est très faible. Elle atteint l'équilibre au bout de 80 min avec un taux de régénération de 12%.

V.9.1 Détermination de l'ordre de la cinétique de désorption

Comme pour la phase adsorption, nous avons tenté de modéliser la cinétique de désorption. Les courbes obtenues sont mises en évidence par les figures V.24 et V.25.

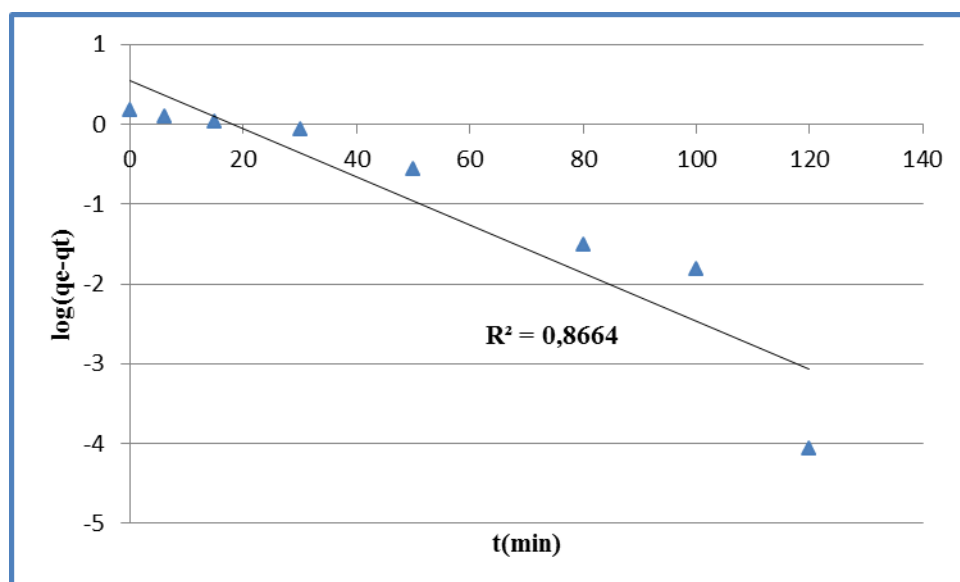


FIGURE V.24 – Application du modèle cinétique pseudo-premier ordre pour la désorption.

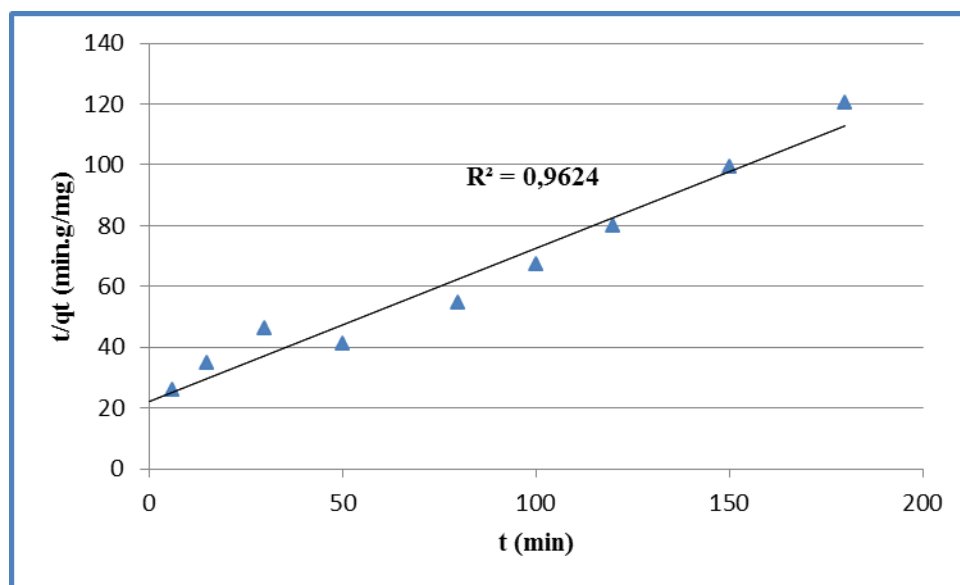


FIGURE V.25 – Application du modèle cinétique pseudo-deuxième ordre pour la désorption.

A partir des figures V.24 et V.25, nous constatons que le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre est celui qui s'adapte le mieux aux résultats expérimentaux obtenus. Les paramètres de ces deux modèles sont présentés dans le tableau V.8.

TABLE V.8 – Paramètres cinétiques de désorption du phénol du charbon de Luffa.

Pseudo premier ordre	désorption
k_1 (min^{-1})	0,0693
R^2	0,8664
$q_{e,calculée}$ ($mg.g^{-1}$)	3,506
$q_{e,exp}$ ($mg.g^{-1}$)	1,497
Pseudo deuxième ordre	désorption
k_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	0,0113
R^2	0,9624
$q_{e,calculée}$ ($mg.g^{-1}$)	1,985
$q_{e,exp}$ ($mg.g^{-1}$)	1,497

L'utilisation des paramètres déterminés précédemment nous permet de calculer la quantité adsorbée théorique et de tracer son évolution en fonction du temps puis de la comparer avec les valeurs expérimentales (Figure V.26).

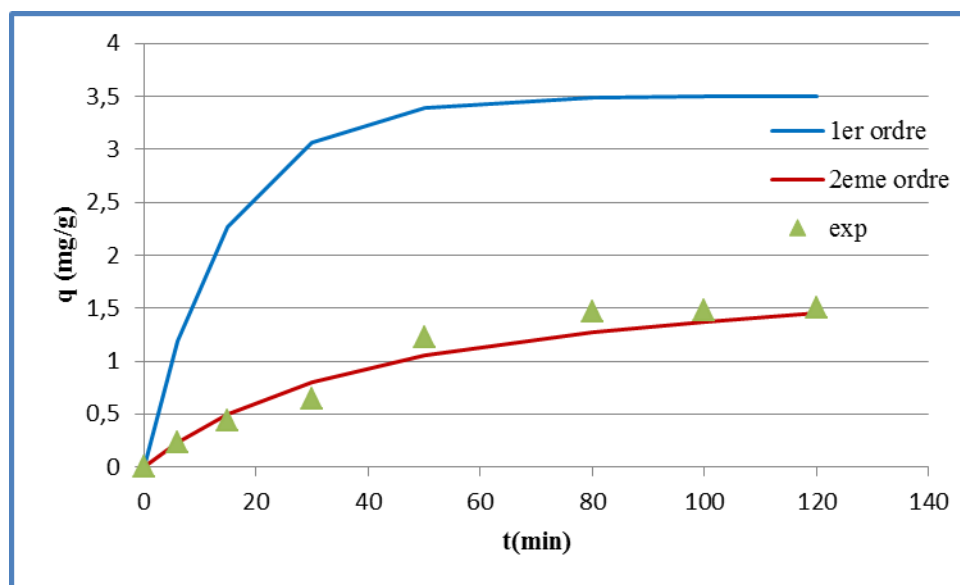


FIGURE V.26 – Comparaison entre les cinétiques Expérimentales et théoriques.

D'après cette dernière courbe (Figure V.26), le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre est celui qui représente le mieux les valeurs expérimentales de désorption du phénol du charbon de Luffa.

Conclusion générale

L'adsorption est un procédé prometteur de traitement des eaux polluées notamment par les produits phénoliques. Notre étude s'est focalisée sur un procédé d'adsorption utilisant un matériau végétal cultivé en Algérie et que l'on appelle « *Luffa cylindrica* ». Dans le cadre de ce travail, nous avons transformé cette fibre végétale en charbon. Après une caractérisation physico-chimique de cet adsorbant, nous nous sommes penchés sur l'étude de la rétention du phénol par ce matériau. Les essais d'adsorption, effectués en mode batch, ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au polluant et à l'adsorbant. Il s'agit notamment du temps de contact, de la masse de l'adsorbant, de la concentration initiale de phénol, de la vitesse d'agitation, de la température d'expérience et du pH initial de la solution. Dans un souci de récupération voire de régénération du charbon, nous avons effectué des essais de désorption.

Il ressort, de cette étude, les points suivants :

- la cinétique d'adsorption est de nature rapide notamment pour une masse de 0,2 g en charbon (t_{eq} est de 40 min) avec un taux d'élimination avoisinant les 97%,
- le modèle de pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption du phénol,
- l'élimination du polluant croît avec l'accroissement de la concentration initiale,
- l'isotherme d'adsorption est de type I et est modélisée par l'isotherme de Langmuir notamment pour les faibles concentrations,
- la quantité adsorbée augmente avec la vitesse d'agitation, jusqu'à 200 $tr.min^{-1}$. Au-delà, son influence devient négligeable.
- la quantité de phénol adsorbée est meilleure à basse température,
- la valeur de ΔG est négative, réaction thermodynamiquement possible. La valeur de ΔH trouvée montre que la réaction est exothermique.
- l'adsorption est stable à des pH compris entre 2.5 et 10,
- la régénération de ce charbon est possible mais demeure, dans nos conditions opératoires assez faibles (12% de récupéré).

Bibliographie

- [Abdelwahab, 2008] ABDELWAHAB O. *Evaluation of the use of loofa activated carbons as potential adsorbents for aqueous solutions containing dye*, Alexandria, Egypt, 2008, p : 57–367.
- [Achour et al. 2005] ACHOUR et GUESBAYA. *coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques*, Larhyss Journal, 2005. ISSN 1112-3680, n° 4, p 153-168.
- [Amrouche et al. 2011] AMOUCHE F. NAMANE A. HELLAL A. *Cinétiques de biodégradation du phénol par des bactéries autochtones librement suspendus dans un réacteur batch*, Revue des Energies Renouvelables, 2011. Vol. 14 n°3, p 533 – 541.
- [Ayrat, 2009] AYRAL C. *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif* [en ligne]. Thèse Génie des Procédés et de l'Environnement. Toulouse : Université de Toulouse. Disponible sur : <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000931/01/ayral.pdf> (Consulté le 17/03/2013).
- [Benosman, 2011] BENOSMAN A. (2011). *Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite* [en ligne], Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen ; 111pages.
- [Bonnard et al., 2011] BONNARD. N, BRONDEAU. M.T, JARGOT.D et al. *Fiche toxicologique du phénol*. INRS FT N° 15 [en ligne], Québec : INRS ,2011. Disponible sur : <http://www.inrs.fr/accueil/dms/inrs/FicheToxicologique/TI-FT-15/ft15.pdf> (consulté le 05/05/2013).
- [Bouberka et al. 2005] BOUBERKA Z. KACHA S. KAMECHE M et al. *Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays* . J. Hazard Mater, 2005, B119, 117-124.
- [Bougdah, 2007] BOUGDAH N. *Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite*, l'Université 20 Août 55, Skikda , 2007, 106 p.
- [Chitour, 1992] CHITOUR C.E. *Physico-chimie des surfaces*, OPU, Alger, volume 2, 1992.

- [Delmas, 2002] DELMAS W. POLAERT F. STÜBER F. *Sequential process of adsorption and catalytic oxidation on activated carbon for (pre)treatment of water polluted by non-biodegradable organic products*, 2002, FRXXBL FR 2826356 A1, p 12-27.
- [Ehtash, 2011] EHTASH M. *Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur a disques tournants* [en ligne]. Thèse Génie des Procédés. Rouen : INSA de Rouen, 2011. Disponible sur : http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/63/58/55/PDF/ThA_se_Moamer_-_EHTASH_-_18-10-11.pdf (Consulté le 26/03/2013).
- [EPA, 2002] Environmental Protection Agency (EPA), Manual Report for List of Chemical Priority, USA, 2002.
- [Fortuny et al., 1998] FORTUNY A. FONT J. FABREGAT A. *Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst*, Appl. Catal. B : Environ 19, 1998, p 165-173.
- [Freundlich, 1907] FREUNDLICH H. *Ueber die adsorption in loesungen* [en ligne]. Z Phys. Chem., 1907, 57, 385-470. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1007/BF01813604>.
- [Gueye et al., 2011] GUEYE M. BLIN J. BRUNSCHWIG C. *Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H₃PO₄*, 6^{ème} journées scientifique du 2IE, Campus 2IE Ouagadougou, 2011, 6 p.
- [Ghali et al., 2009] GHALI L. MSAHLI S. ZIDI M. SAKLI F. *Effect of pre-treatment of Luffa fibres on the structural properties*, Materials Letters, 2009, p 61-63.
- [Guillermo et al, 1997] GUILLERMO A. GUZMAN D. *Cultivos no tradicionales aspectos tecnicos sobre el cultivo del paste (luffa cylindrical)*, Informacion Agropecuaria, San José, Costa Rica, 1997, 42 p.
- [Hao et al., 2009] HAO. PRITZKER. FENG. *Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions*, Journal of Membrane Science, 335(1-2), 2009, p 96-102.
- [Henini et al., 2012] HENINI S. LAIDANI Y. SOUABI F. HANINI G. *Study of static adsorption system phenol / Luffa cylindrical fiber for industrial treatment of wastewater*, Elsevier, energy procedia, 2012 ,p 395-403.
- [Hideno et al., 2007] HIDENO A. OGBONNA J.C. AOYAGI H et al. *Acetylation of Loofa (Luffa cylindrica) Sponge as Immobilization Carrier for Bioprocesses Involving Cellulase*, Japan , Journal of Bioscience , Vol. 103, n° 4, 2007, p 311–317.
- [Ho, 2004] Ho Y S . *Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions*, Scientometrics », 2004, p 171–177.
- [Ho et al., 2000] HO YS. MCKAY G. *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum mosspeat*, Water Res, 2000, p 735–742,

- [Frumkin et al., 2008] FRUMKIN H. GERBERDING J L. *Toxicological Profile for Phenol*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, United States Public Health Service, Atlanta, Georgia, 2008, 269 p.
- [Ibañez, 2002] IBANÑEZ E F. *Étude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux* [En ligne], Canada, Université de NEUCHATEL, 2002, 147 p.
- [Jiang et al., 2003] JIANG H. FANG Y. FU Y et al. *Studies on the extraction of phenol in wastewater* Journal of Hazardous Materials 101(2), 2003, p 179-190.
- [Koller, 2009] KOLLER L. *Aide mémoire génie chimique*. 3^{ème} ed. Paris : Dunod, 2009, 663, ISBN 978-2-10-054845-3.
- [Krou, 2010] KROU N J. *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques* [en ligne]. Thèse Génie des Procédés et de l'Environnement. Toulouse : Université de Toulouse, 2010, disponible sur : <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001145/01/krou.pdf> (Consulté le 16/03/2013).
- [Kujawski et al., 2004] KUJAWSKI W. RATAJCZAK P. CAPALA O. *Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater*, Separation and Purification Technology 40(2), 2004, p 123-132.
- [Laidani et al., 2012] LAIDANI Y. HANINI S. MORTHA G et al. *Study of a Fibrous Annual Plant, Luffa Cylindrica for Paper Application*, Iran. J. Chem. Chem. Eng, Vol. 31, No. 4, 2012, p 119-129.
- [Langmuir, 1916] LANGMUIR I. *The constitution and fundamental properties of solids and liquids* [en ligne]. Journal of the American Chemical Society. 1916, p 2221-95. Disponible sur : http://web.mit.edu/andrew3/Public/Papers/1916/Langmuir/1916_J%20Am%20Chem%20Soc_The%20constitution%20and%20fundamental%20properties_Langmuir.pdf (Consulté le 11/06/2013).
- [Laouini, 2005] LAOUINI S.E. *Élaboration d'un programme de calcul des structures chimiques des composés organiques*, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2005, 223 p.
- [Li et al., 2004] LI Z. WU M. JIAO Z et al. *Extraction of phenol from wastewater by Noctanoylpyrrolidine*, Journal of Hazardous Materials 114(1-3), 2004, p 111-114.
- [Lide, 2005] LIDE D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, <http://www.hbcpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005. If a specific table is cited, use the format : "Physical Constants of Organic Compounds", in CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, David R. Lide, ed., <http://www.hbcpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

- [Lintner, 2002] LINTNER K. *Utilisation de l'huile de luffa cylindrica dans des compositions cosmétiques et dermatopharmaceutiques*, PCT/FRO2/02933, 2002, disponible sur : <http://www.sumobrain.com/patents/wipo/USE-iLUFFA-OIL-IN-COSMETIC/WO2003017966.html> Consulté le 24/05/2013.
- [Liu et al., 1998] LIU Y K. SEKI M. TANAKA H et al. *Characteristics of Loofoa (Luffa cylindrica) Sponge as a Carrier for Plant Cell Immobilization*; Japan, Journal Of Fermentation And Bioengineering; Vol. 85, n°4, 1998, p 416-42.
- [Luo et al. 2009] LUO H. LIU Y K. ZHANG R et al. *Phenol degradation in microbial fuel cells*, Chemical Engineering Journal 147(2-3), 2009, p 259-264.
- [Manol Creangă, 2007] MANOLE CREANGĂ .C.*Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)* [en ligne]. Thèse Génie des Procédés et de l'Environnement. Toulouse : INSA de Toulouse, 2007. Disponible sur :<http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000561/01/manole.pdf> (Consulté le 17/03/2013).
- [Mathieu, 2002] MATHIEU J.M.*Phénol. Acétone. alpha-Méthylstyrène* [en ligne]. Technique de l'ingénieur, Paris : Technique de l'ingénieur, 2002. Disponible sur :<http://www.techniques-ingenieur.fr/www.sndll.arn.dz/res/pdf/encyclopedia/42319210-j6490.pdf> (Consulté le 09/05/2013).
- [MATE, 2006] Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels [en ligne]. Journal officiel de la république Algérienne, n° 26 du 16 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 23 avril 2006. Disponible sur :<http://www.sante.dz/jms2010/oms/dec06-141.pdf> (Consulté le 22/05/2013).
- [Mekhalif, 2009] MEKHALIF. *Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement* . Université de 20 Aout 1955 Skikda, 2009, 158 p.
- [Molva, 2004] MOLVA M.*Removal of phenol from industrial wastewaters using lignitic coals*[en ligne]. Master of science Génie de l'Environnement. Izmir : Izmir institute, 2004. Disponible sur : <http://library.iyte.edu.tr/tezler/master/cevremuh/T000458.pdf> (Consulté le 01/04/2013).
- [Moulek, 2008] MOULLEK Y. *Comparaison des approches systématique, mécanique des fluides numérique et compartimentale pour la modélisation des réacteurs canal a boues activées*, Lorraine :INP de Lorraine (INPL) 2008, 209 p.

- [Namane, 2006] NAMANE A. *Adsorption-Biodégradation du phénol par Pseudomonas aeruginosa immobilisé sur du charbon actif en grains*. Alger : ENP d'Alger, 2006, 133 p.
- [Ogbonna et al., 1994] OGBONNA J C. LIU Y-C. et al. *Loofa (Luffa cylindrica) Sponge as a Carrier for Microbial Cell Immobilization*. Journal of Fermentation and Bioengineering, Vol. 78, No. 6, 1994, p 437-442.
- [Palma et al., 2007] PALMA M. PAIVA Z. *Batch phenol removal from methyl isobutyl ketone by liquid-liquid extraction with chemical reaction*. Chemical Engineering and Processing 46(8), 2007, p 764-768.
- [Perrin et Scharff, 1995] PERRIN Robert et SCHARFF Jean-Pierre, *Chimie Industriel*, 2nd tirage, Masson, Paris, 1995, 1078 p. ISBN 2-225-84037-7.
- [Pichard et al., 2005] PICHARD. A, BISSON. M, DIDERICH. R et al. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, 2nd édition, INERIS–DRC-01-25590-01DR021 [en ligne]. 2005. Disponible sur : <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2820> (Consulté le 26/03/2013).
- [Saidani, 2009] SAIDANI N. *Modélisation de la biodégradation du phénol dans l'eau en batch par application des plans d'expériences*. Mémoire Génie de l'environnement. Alger : ENP, 2009, 96 p.
- [SFC, 2009] SFC. *Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux* [en ligne]. 8ème édition. France : Société Française de Chimie, 2009. Disponible sur : <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/donnees/acc.html> (Consulté le 09/06/2013).
- [Siqueira et al., 2010] SIQUEIRA G., BRAS J. DUFRESNE A. *Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals*. Bioresources.com, bioresources 5(2), 2010, p 727-740.
- [Sun, 2003] SUN Lian-Ming et MEUNIER Francis. *Adsorption – Aspects théoriques* [en ligne] : Technique de l'ingénieur, Paris : Technique de l'ingénieur, 2003. Disponible sur : <http://www.techniques-ingenieur.fr/www.sndll.arn.dz/res/pdf/encyclopedia/42318210-j2730.pdf> (Consulté le 03/06/2013).
- [Tanobe et al., 2005] TANOBE V. SYDENSTRICKERA T. MUNAROB M. *A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (Luffa cylindrical)*. Brazil, Polymer Testing 24, 2005, p 474–482.

- [Witek, 2006] WITEK A. KOLTUNIEWICZ A. KURCZEWSKI B et al. *Simultaneous removal of phenols and Cr³⁺ using micellar-enhanced ultrafiltration process*, Desalination 191(1-3) ,2006, p 111-116.
- [Zainudin et al., 2010] ZAINUDIN N F. ABDULLAH A Z. MOHAMED A R. *Characteristics of supported nano-TiO₂/ZSM-5/silica gel (SNTZS) : Photocatalytic degradation of phenol*, Journal of Hazardous Materials 174(1-3) ,2010, p 299-306.
- [Zampieri et al., 2006] ZAMPIERI M. THANGARAJ S. RUDOLPH H et al. *Biotemplating of Luffa cylindrica sponges to self-supporting hierarchical zeolite macrostructures for bio-inspired structured catalytic reactors*, Materials Science and Engineering C 26, 2006, p 130–135.
- [Zongo, 2009] ZONGO I. *Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie*.Lorraine :INPL (INPL), 2009, 226 p.

Annexe

Annexe (1) : l'effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol sur le charbon actif de *Luffa cylindrica* ($C_0=50 \text{ mg.l}^{-1}$, $m_{CA}=0,1 \text{ g}$, $V=50 \text{ ml}$, vitesse d'agitation= 500 tr.min^{-1} , $\text{pH}_i=8,5$, $T=22^\circ\text{C}$, $50 \leq dp < 160 \mu\text{m}$).

t (min)	pH _f	abs	C (mg.L ⁻¹)	q _t (mg.g ⁻¹)
0	8,5	0,812	50,000	0,000
5	8,3	0,258	15,926	17,037
10	8,25	0,23	14,198	17,901
15	8,12	0,211	13,025	18,488
20	8,06	0,196	12,099	18,951
30	7,98	0,166	10,247	19,877
40	7,91	0,166	10,247	19,877
50	7,87	0,152	9,383	20,309
60	7,78	0,15	9,259	20,370
70	7,77	0,143	8,827	20,586
80	7,58	0,124	7,654	21,173
90	7,55	0,102	6,296	21,852
100	8,5	0,108	6,667	21,667
110	8,3	0,11	6,790	21,605
120	8,25	0,118	7,284	21,358
150	8,12	0,11	6,790	21,605

Annexe (2) : Modèle cinétique de pseudo premier ordre (modèle Langergren) et pseudo deuxième ordre, ($C_0=50 \text{ mg.l}^{-1}$, $m_{CA}=0,1 \text{ g}$, $V=50 \text{ ml}$, vitesse d'agitation= 500 tr.min^{-1} , $T=22^\circ\text{C}$, $50 \leq dp < 160 \mu\text{m}$).

	Pseudo premier ordre	Pseudo deuxième ordre
t (min)	Log(q _e -q _t)	t.q _t ⁻¹
0	1,328	0,000
5	0,629	0,293
10	0,530	0,559
15	0,447	0,811
20	0,369	1,055
30	0,150	1,509
40	0,150	2,012
50	-0,008	2,462
60	-0,037	2,945
70	-0,153	3,400
80	-0,934	3,778

Annexe (3) : l'effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol sur le charbon actif de *Luffa cylindrica* ($C_0=50 \text{ mg.l}^{-1}$, $m=0,2 \text{ g}$, $V=50 \text{ ml}$, vitesse d'agitation= 500 tr.min^{-1} , $\text{pH}_i=8,5$, $T=22^\circ\text{C}$, $50 \leq dp < 160 \mu\text{m}$)

t (min)	pH _f	abs	C (mg.L ⁻¹)	q _t (mg.g ⁻¹)
0	8,5	0,812	50	0
5	8,4	0,064	3,951	11,512
10	8,3	0,057	3,519	11,620
15	8,22	0,047	2,901	11,775
20	8,17	0,044	2,716	11,821
30	8,14	0,041	2,531	11,867
40	8,13	0,033	2,037	11,991
50	8,11	0,036	2,222	11,944
60	8,11	0,036	2,222	11,944
90	8,02	0,029	1,790	12,052
110	7,99	0,029	1,790	12,052
120	8,08	0,028	1,728	12,068
150	8,08	0,027	1,667	12,083

Annexe (4) : Modèle cinétique de pseudo premier ordre (modèle Langergren) et pseudo deuxième ordre, ($C_0=50 \text{ mg.l}^{-1}$, $m=0,2 \text{ g}$, $V=50 \text{ ml}$, vitesse d'agitation= 500 tr.min^{-1} , $T=22^\circ\text{C}$, $50 \leq dp < 160 \mu\text{m}$).

	Pseudo premier ordre	Pseudo deuxième ordre
t (min)	Log(q _c -q _t)	t.q _t ⁻¹
5	- 0,274	0,434
10	- 0,373	0,861
15	- 0,570	1,274
20	- 0,652	1,692
30	- 0,753	2,528
40	-1,273	3,336
50	- 1,002	4,186
60	- 1,002	5,023
90	-	7,467
110	-	9,127
120	-	9,944
150	-	12,414

Annexe (5) : l'efficacité de la masse d'adsorbant ($C_0=50 \text{ mg.l}^{-1}$, $V=50 \text{ ml}$, vitesse d'agitation= 500 tr.min^{-1} , $\text{pH}_f=8,5$, $T=22^\circ\text{C}$, $50 \leq dp < 160 \mu\text{m}$, temps de contact= 120 min).

$m_{CA} \text{ (mg)}$	pH_f	Abs	$C_e \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	E%
0	7,55	0,812	0,000	0,000	0,000
100	8,1	0,110	6,918	21,541	0,862
150	8,34	0,066	4,151	15,283	0,917
200	8,41	0,028	1,761	12,060	0,965
500	8,4	0,028	1,761	4,824	0,965
1000	8,44	0,024	1,509	2,425	0,970
2000	7,55	0,024	1,509	1,212	0,970

Annexe (6) : l'effet de l'agitation sur l'adsorption ($C_0=50 \text{ mg.l}^{-1}$, $m_{CA}=0,2 \text{ g}$, $V=50 \text{ ml}$, temps de contact= 120 min , $\text{pH}_f=8,5$, $T=22^\circ\text{C}$, $50 \leq dp < 160 \mu\text{m}$).

La vitesse (tr.min^{-1})	pH_f	Abs	$C_0 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
0	8,25	0,037	2,284	11,929
100	8,11	0,032	1,975	12,006
200	8,11	0,026	1,605	12,099
300	8,1	0,029	1,790	12,052
400	8,12	0,026	1,605	12,099
500	8,09	0,028	1,728	12,068

Annexe (7) : l'effet de la concentration sur l'adsorption ($m_{CA}=0,2 \text{ g}$, $V=50 \text{ ml}$, temps de contact= 120 min , vitesse d'agitation= 500 tr.min^{-1} , $\text{pH}_f=8,5$, $T=22^\circ\text{C}$, $50 \leq dp < 160 \mu\text{m}$).

$C_0 \text{ mg.l}^{-1}$	pH_f	Abs	$C_e \text{ mg.L}^{-1}$	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
0	8,50	0,812	0,000	0,000
10	7,91	0,006	0,370	2,407
20	7,88	0,011	0,679	4,830
25	7,91	0,012	0,741	6,065
40	7,87	0,029	1,790	9,552
50	8,09	0,028	1,728	12,068
60	7,87	0,046	2,840	14,290
70	7,77	0,058	3,580	16,605
100	8,01	0,137	8,457	22,886
200	8,18	0,954	58,889	35,278
300	8,16	0,308	95,062	51,235
500	8,20	0,373	230,247	67,438
1000	8,25	0,189	583,333	104,167
3000	8,39	0,347	2 141,975	214,506
4000	8,39	0,509	3 141,975	214,506

Annexe (8) : l'effet de la granulométrie ($C_0=50 \text{ mg.l}^{-1}$, $m_{CA}=0,2 \text{ g}$, $V=50 \text{ ml}$, vitesse d'agitation= 500 tr.min^{-1} , $T=22^\circ\text{C}$, $dp<50\mu\text{m}$)

t (min)	pH _f	Abs	C _e mg.L ⁻¹	q _s mg.g ⁻¹
0	8,50	0,812	50,000	0
5	8,40	0,064	3,951	11,512
10	8,30	0,057	3,519	11,620
15	8,22	0,047	2,901	11,775
20	8,17	0,044	2,716	11,821
30	8,14	0,041	2,531	11,867
40	8,13	0,033	2,037	11,991
50	8,11	0,036	2,222	11,944
60	8,11	0,036	2,222	11,944
90	8,02	0,029	1,790	12,052
110	7,99	0,029	1,790	12,052
120	8,08	0,028	1,728	12,068
150	8,08	0,027	1,667	12,083

Annexe (9) : l'effet de la température sur l'adsorption ($C_0=50 \text{ mg.l}^{-1}$, $m_{CA}=0,2 \text{ g}$, $V=50 \text{ ml}$, vitesse d'agitation= 500 tr.min^{-1} , $\text{pH}_i=8,5$, $T=22^\circ\text{C}$, $50\leq dp<160\mu\text{m}$)

T (°C)	pH _f	Abs	C _e (mg.L ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)
17	8,07	0,026	1,605	12,099
22	8,09	0,028	1,728	12,068
30	8,1	0,028	1,728	12,068
70	8,17	0,072	4,444	11,389
90	8,02	0,122	7,531	10,617

Annexe (10) : la cinétique d'adsorption pour $\text{pH}_i=2,3$ ($C_0=50 \text{ mg.l}^{-1}$, $m_{CA}=0,2 \text{ g}$, $V=50 \text{ ml}$, vitesse d'agitation= 500 tr.min^{-1} , $\text{pH}_i=8,5$, $T=22^\circ\text{C}$, $50\leq dp<160\mu\text{m}$)

t (min)	pH _f	Abs	C _e (mg.L ⁻¹)	q _s (mg.g ⁻¹)
0	2,3	0,812	50	0
5	2,23	0,092	5,679	11,080
20	2,38	0,067	4,136	11,466
40	2,28	0,050	3,086	11,728
60	2,21	0,046	2,840	11,790
80	2,30	0,046	2,840	11,790
120	2,21	0,046	2,840	11,790

Annexe (11) : la cinétique d'adsorption pour $\text{pH}_i=11$ ($C_0=50 \text{ mg.l}^{-1}$, $m_{\text{CA}}=0,2 \text{ g}$, $V=50 \text{ ml}$, vitesse d'agitation= 500 tr.min^{-1} , $T=22^\circ\text{C}$, $50 \leq dp < 160 \mu\text{m}$).

t (min)	pH _f	Abs	C _e (mg.L ⁻¹)	q _s (mg.g ⁻¹)
0	11	0,812	50,000	0
5	11,05	0,275	16,975	8,256
20	11,10	0,242	14,938	8,765
50	11,57	0,228	14,074	8,981
90	11,34	0,224	13,827	9,043
120	11,26	0,224	13,827	9,043

Annexe (12) : l'effet du pH initial sur l'adsorption ($C_0=50 \text{ mg.l}^{-1}$, $m_{\text{CA}}=0,2 \text{ g}$, $V=50 \text{ ml}$, vitesse d'agitation= 500 tr.min^{-1} , $\text{pH}_i=8,5$, $T=22^\circ\text{C}$, $50 \leq dp < 160 \mu\text{m}$)

pH _i	pH _f	Abs	C (mg.g ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)
2,3	2,21	0,042	2,593	11,852
2,5	2,53	0,017	1,049	12,238
4	4,63	0,011	0,679	12,330
6	6,13	0,021	1,296	12,176
7	7,5	0,029	1,790	12,052
8	7,62	0,028	1,728	12,068
9	8,38	0,037	2,284	11,929
10	9,4	0,037	2,284	11,929
11	11,26	0,225	13,889	9,028

Annexe (13) : la cinétique de désorption

t (min)	pH _i	pH _f	Abs	C (mg.L ⁻¹)	q _{ads} (mg.g ⁻¹)	q _{dés} (mg.g ⁻¹)
6	7,78	7,38	0,015	0,926	12,099	0,231
15	7,61	7,83	0,028	1,728	12,099	0,432
30	7,49	7,82	0,042	2,593	12,099	0,648
50	7,54	8,08	0,079	4,876	12,099	1,219
80	7,5	7,62	0,095	5,864	12,099	1,466
100	7,45	7,29	0,096	5,926	12,099	1,481
120	6,9	7,03	0,097	5,988	12,099	1,497
150	7,18	7,17	0,098	6,049	12,099	1,512
180	7,75	7,29	0,097	5,988	12,099	1,497

Annexe(14) : liste des nomenclatures.

Symbole	Signification	Unité
Abs	longueur d'onde	(nm)
b	constante de Langmuir	(L.mg ⁻¹)
C	concentration du soluté en solution au temps t	(mg.L ⁻¹)
C_e	concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	(mg.L ⁻¹)
C₀	concentration initiale de soluté (Phénol)	(mg.L ⁻¹)
d_s	diamètre moyen des particules d'adsorbant	(μm)
d_i	diamètre moyen de la ième classe granulométrique	(μm)
DO	densité optique	—
E	taux d'élimination	(%)
exp	expérimentale	—
H	teneur en eau massique	(g.g ⁻¹)
K	constante de Freundlich	—
k	nombre de classes granulométriques	—
k₁	constante de vitesse d'adsorption de Pseudo premier-ordre	(min ⁻¹)
k₂	constante de vitesse d'adsorption de Pseudo deuxième-ordre	(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
m_a	masse de l'adsorbant	(g)
m_{av}	masse de l'adsorbant avant le séchage	(g)
m_{ap}	masse de l'adsorbant après le séchage	(g)
m_i	masse de la ième classe granulométrique	(g)
n	constantes de Freundlich	—
n_i	nombre de particules de la ième classe granulométrique	—
pH_i	pH initial (avant l'adsorption)	—
pH_f	pH final (après l'adsorption)	—
q_e	quantité de soluté adsorbé à l'équilibre	(mg.g ⁻¹)
q_{e,calculée}	quantité d'adsorption calculée	(mg.g ⁻¹)
q_{e,exp}	quantité d'adsorption expérimentale	(mg.g ⁻¹)
q_m	quantité d'adsorption maximale	(mg.g ⁻¹)
q_t	quantité de soluté adsorbé à un instant t	(mg.g ⁻¹)
R_p	réduction du poids	(%)
t	temps	(min)
T	température	(°C/°K)
V_t	volume total (adsorbant-eau)	(ml)
w	vitesse d'agitation	(tr.min ⁻¹)
ΔH	enthalpie	KJ.mol ⁻¹
ΔS	entropie	J.mol ⁻¹
ΔG	enthalpie libre	KJ.mol ⁻¹
ρ_{app}	masse volumique apparente de l'adsorbant	(g.cm ⁻³)
ρ_r	masse volumique réelle	(g.cm ⁻³)
ε	porosité externe	—
1^{er} ordre	pseudo premier-ordre	—
2^{ème} ordre	pseudo deuxième-ordre	—