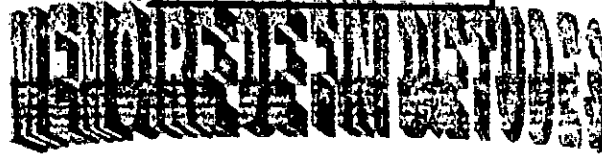


Ecole Nationale Polytechnique

Département : Génie de l'environnement

Laboratoire des Biotechnologies

Ecole Nationale Polytechnique



En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur
d'état en Génie d'Environnement

THEME

**ELECTROSORPTION DU
PHÉNOL SUR CHARBON
ACTIF EN GRAINS**

PROPOSÉ PAR

M^r N. Mameri
M^r H. Lounici

ETUDIÉ PAR

M^{lle} Ouali.Saïda

DIRIGÉ PAR

M^r H. Lounici
M^{me} O. Kitous

SOUTENU DEVANT LE JURY/

M ^{me}	D. Demri	:	Présidente.
M ^{me}	K. Moussaoui	:	Examinatrice.
M ^{me}	L. Adour	:	Examinatrice.
M ^{lle}	D. Zoughlache	:	Examinatrice.
M ^{me}	O. Kitous	:	Co-Promotrice.
M ^r	H. Lounici	:	Promoteur.

PROMOTION : Octobre, 1999

RESUME:

Ce travail consiste en l'étude de l'adsorption en présence du potentiel électrique appelé électrosorption, cette dernière appliquée à l'adsorption d'un composé hydroxylé de benzène qui est le phénol et cela sur charbon actif en grain. Le but était de comparer l'électrosorption à l'adsorption classique du phénol sur C.A.G. en étudiant les paramètres influençant ces deux procédés.

ABSTRACT:

This work consists the survey of the adsorption in presence of the potential electric called electrosorption, this last applied to the adsorption of a composed hydroxyl of benzene that is the phenol and it on active coal in grain. The goal was to compare the electrosorption to the classic adsorption of the phenol on C.A.G. while studying parameters influencing on this two process.

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة الامتزاز بتطبيق تيار كهربائي و التي تدعى بظاهرة كهروامتزاز، هذه الأخيرة مطبقة على مركب هيدروكسيلي يدعى الفينول.

الهدف من هذه الدراسة مقارنة الكهروامتزاز بالنسبة للإمتزاز الطبيعي، أي بدوئ تطبيق تيار كهربائي و ذلك يكون باستعراض الوسائط المؤثرة على هاتين الطريقتين.

MOTS CLES

Phénol ;électrosorption ;adsorption classique ;zone de transfert de
matière ;charbon actif en grain.

DEDICACES

A

*Mes très chers parents pour leur affection et
tendresse et que j'adore,*

Ma petite sœur Dalila ;

Ma sœur complice Souad et son mari Lyes.

*Mon oncle Brahim et sa famille qui m'a
toujours traité avec considération et
bienveillance ;*

Mon amie d'enfance et de toujours Mina ;

*Tous mes amis (es) en particulier : Louiza,
Lila, Hakima, Dalila, Naima, Saâdia,
Amina, Melkheir et Kahina sans oublier
Salim et les gens de ma promotion*

Je dédie le fruit de ce travail.

Saida

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier Monsieur N. Mameri de m'avoir accepté au sein de son laboratoire, qu'il trouve ici ma reconnaissance.

Ainsi que mon promoteur Mr H. Lounici, pour avoir accepté de diriger mon travail, pour ses conseils avisés, sa patience toujours renouvelée et son sens critique.

Ma gratitude va également à ma co-promotrice Mme Kitous pour son aide précieuse.

Je remercie aussi les membres de jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner et de juger ce travail.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance et gratitude envers toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, en particulier mes professeurs qui ont assuré ma formation, Les frères ABID «SPI» et les travailleurs de la bibliothèque de l'E.N.P.

Liste des abréviations

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

- A** Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface
- b** Constante de Langmuir en fonction de la température.
- C_e** Concentration du soluté dans la phase liquide à équilibre (mg/l).
- C_s** Constante du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg/l).
- C** Concentration du soluté au temps t (mg/l).
- C₀** Concentration initiale du phénol
- C.A.G.** Charbon actif en grain
- C_i** Concentration instantanée en phénol (mg/l)
- D** Densité du méthanol.
- D_r** Densité réelle.
- D_{app}** Densité apparente.
- DCO** Demande chimique en oxygène.
- DI** Coefficient de diffusion longitudinal
- E** Potentiel électrique
- Ecs** Electrode calomel saturée
- F** La Capacité fractionnaire.
- ΔG** L'enthalpie libre.
- ΔH** Température absolue.
- I** Indice d'iode
- K ; n** Constantes expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de la nature de l'adsorbât et l'adsorbant.
- K_c** Constante de vitesse.
- K_i** Coefficient intraparticulaire $mg \times g^{-1} \times s^{-1}$
- K_v** Constante de vitesse d'adsorption(s^{-1}).
- M.E.S.** Matière en suspension.

M	Masse de l'adsorption/unité de volume de solution (g/l).
M₀	Masse de l'adsorbant avant séchage (g).
M₁	Masse de l'adsorbant après séchage (g).
P₁	Masse du méthanol à ajouter à M ₀ pour remplir le pycnomètre.
P₂	Masse du méthanol remplissant le pycnomètre.
Q	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'absorbant à l'équilibre (mg/g).
Q_e	Quantité de soluté à l'équilibre (mg/g).
Q_m	Capacité d'absorption ultime (mg/g).
Q	Capacité d'adsorbant.
S	Surface externe de l'adsorption/unité de volume.
ΔS	L'entropie (cal/mole).
T	Temps.
T	Température absolue du milieu filtrant
U.V.	Ultraviolet
U_z	Vitesse de déplacement de la ZTM
V	Vitesse interstitielle.
V.P.T.	Volume poreux total.
V_p	Volume de percée.
V_s	Volume de saturation.
X	Quantité de soluté adsorbée.
X_p	Capacité d'adsorption au temps de percée.
X_s	Capacité d'adsorption au temps de saturation.
X_{p1}	Capacité d'adsorption d'un courant x.
X_{p0}	Capacité d'adsorption du courant référentiel = 0 mV/Ecs
Z.T.M.	Zone de transfert de matières
ε	Porosité d'adsorbant.
β_L	Coefficient de transfert de matière externe (m/s).
ρ	Masse volumique du méthanol (ρ = 0,792)

Introduction	01
--------------	----

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : Pollution des eaux par les phénols

I-1- Définition	02
I-2- Origines des rejets d'eau contenant du phénol	02
I-3- Utilisation des phénols	03
I-4- Toxicité du phénol	04
I-4-1- Effet sur l'Homme	04
I-4-2- l'effet sur l'environnement	05
I-5- Normes de rejet de phénols	06

CHAPITRE II : Procédés de traitements de rejets phénolés

II.1. Introduction	07
II-2- Les procédés physico-chimiques	07
II-3- Traitement biologique	09

CHAPITRE III : Généralités sur l'adsorption

III-1- Définition	10
III-2- Adsorption statique	10
III-2-1- Définition	10
III-2-2- Type d'adsorption	11
III-2-3- Classification des isothermes d'adsorption	12
III-2-4- Equation des différents types d'adsorption	15
III-3- Adsorption dynamique	17
III-3-1- Définition	17
III-3-2- Méthodes de calcul	18
III-4- Cinétique d'adsorption	23
III-4-1- Définition	23
III-4-2- Constante de vitesse d'adsorption	23
III-4-3- Modèle de transfert de matière externe	23
III-4-4- Modèle de transfert de matière intraparticulaire	24
III-5- Propriétés physico-chimiques de charbon actif et utilisation	25
III-5-1- Définition de charbon actif	25
III-5-2- Structure	25
III-5-3- Porosité	25
III-5-4- Types et caractéristiques du charbon actif	26
III-5-5- Préparation	28
III-5-6- Régénération	29

CHAPITRE IV : Les traitements électrochimiques- Electrosorption

IV-1- Introduction	30
IV-2- Généralités sur l'électrosorption	30
IV-2-1- Définitions	30
IV-2-2- Effets du champ électrique	30
IV-2-2-1- L'électrolyse	31

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE V : Méthodologie expérimentale

V-1- Introduction	33
V-2- Les produits utilisés et caractéristiques	33
V-3- L'appareillage	36
V-4- Préparation de l'eau d'alimentation	37
V-5- Méthode d'analyse	37
V-6- Détermination de la courbe d'étalonnage	40

CHAPITRE VI : Résultats expérimentaux

VI-1- Influence du potentiel électrique	41
VI-2- Influence du débit	49
VI-3- Influence de la teneur initiale du phénol	59
Conclusion	64
Annexes	65

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

Introduction

Les besoins de l'homme en eau à notre époque n'ont cessé de croître vu la diversité et la variété de son utilisation.

Le développement économique et industriel implique une exploitation accrue de ressources naturelles en eau. Cependant, les problèmes de la pollution ont connu une plus large extension d'où la nécessité de protéger cet élément, qu'on retrouve dans la nature chargé d'impuretés polluant la rendant inconsommable directement.

Face à cette situation, on doit agir massivement pour réduire les causes et les effets néfastes sur l'homme et la nature de ces polluants et on doit conjuguer nos actions en vue de la dépollution et de la protection de l'environnement en général, et de l'eau en particulier. Pour cette raison, notre travail consiste à l'élimination de l'un de ces polluants qui est le phénol. Ce dernier est susceptible de se rencontrer dans les eaux qui sont généralement d'origine industrielle et surtout pétrochimique.

Dans ce présent projet, nous nous sommes intéressés à l'étude des procédés d'électrosorption du phénol sur charbon actif; ce procédé appliqué à l'échelle industrielle présenterait un avantage économique .

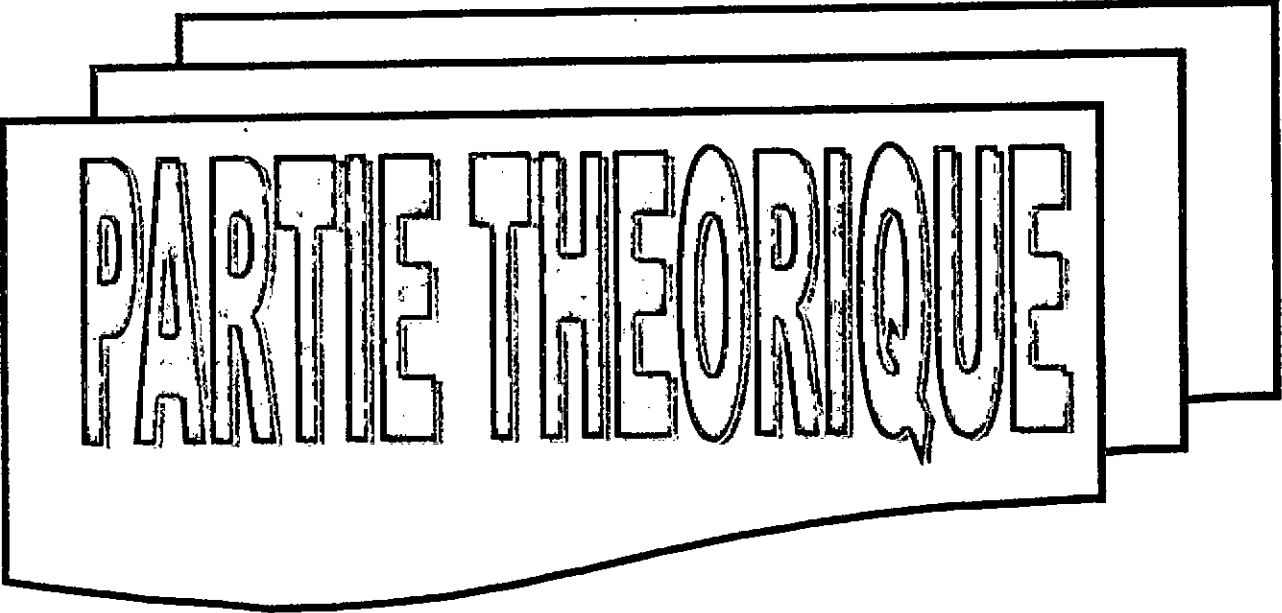
Cette étude à été faite en étudiant trois paramètres :

La première étape consiste à étudier l'influence du potentiel électrique sur l'adsorption du phénol sur charbon actif en grain ainsi que la méthode d'analyse.

Dans la deuxième étape l'influence du débit de soutirage des eaux phénolées sera étudiée dans les deux cas: en électrosorption et en adsorption classique du phénol sur charbon actif en grain.

La troisième étape consiste à étudier l'influence de la teneur initiale en phénol sur l'électrosorption et l'adsorption classique du phénol sur charbon actif en grain.

Enfin, durant cette étude, nous avons fait une comparaison entre ces deux procédés et cela par le calcul des caractéristiques dynamiques de l'adsorption de chacun des paramètres étudiés telle que la capacité d'adsorption, la quantité adsorbée au temps de percée et au temps de saturation, le volume de percée et de saturation, la hauteur de la zone de transfert de matières (ZTM), sa vitesse de déplacement et le gain d'amélioration apporté par ces deux procédés.



PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

Pollution des eaux par les phénols

I-1- Définition :

Le terme de phénol englobe des composés hydroxylés de benzène généralement considérés comme indice de pollution industrielle. Il est modérément inflammable et combustible [1].

I-2- Origines des rejets d'eau contenant du phénol :

Les phénols susceptibles de se rencontrer dans les eaux sont généralement d'origine industrielle.

Cependant, il faut se souvenir que la quantité de dérivés hydroxylés rejetés journalièrement par l'organisme humain (transformation de tryptophane en indoxyle et processus de désintoxication) est évaluée de 200 à 300 mg [2].

Les industries pouvant être à l'origine de rejets de substances phénolées sont les usines pétrochimiques, les cokeries, l'industrie papetière et les raffineries de pétroles [3].

Les revêtements bitumineux des canalisations peuvent conduire à l'émission de produits phénoliques. Les familles de phénols peuvent ainsi apparaître par dégradation des pesticides (fongicides, herbicides et insecticide).

Les tableaux 1,2,3 et 4 donnent la composition de certaines eaux résiduaires contenant des substances phénolées [4 et 5].

Tableau N° 01 : Composition des eaux résiduaires de cokeries [4].

pH	10,1
Phénols	4 g/l
o-cresol	1,6 g/l
p-cresol	1,4 g/l
COT (Carbone Organique Total).	8 g/l

Tableau N° 02 : Composition des eaux résiduaires d'une usine pétrochimique [4].

Phénols	60 mg/l
o.crésol	15 mg/l
p.crésol	18 mg/l
DCO (Demande chimique en oxygène)	790 mg/l
COT (Carbone organique total)	230 mg/l

Tableau N°03 : Composition des eaux résiduaires de raffinerie de pétrole [5].

pH	8,8
MES	46 mg/l
DCO	625 mg/l
Phénols	22 mg/l
Hydrocarbures	30 mg/l
Détergents	13,7 mg/l

Tableau N°04 : Composition des eaux résiduaires de la fabrique de benzol [4].

pH	8,4
Hydrogène sulfuré	224 mg/l
Phénols volatils	52 mg/l
Acide cyanhydrique	784 mg/l
Azote organique	852 mg/l
Pyridine	379 mg/l

I-3- Utilisation des phénols :

Le phénol est utilisé comme intermédiaire de synthèse de substances telles que :

- Des résines phénoliques.
- Du bisphénol A ou (diphénylolpropane).
- Du β -caprolactane (pour le polyamide 6) et de l'acide adipique (pour le polyamide 6-6).
- De produits pharmaceutiques (aspirine) et de parfums (salicylates).
- De l'hydroquinone et la pyrocatechine.
- Des nitrophénols.
- Des chlorophénols.

Pour cela, la capacité de production des phénols en 1987 en Europe était estimée à environ 130 Ktonnes [1] (tableau N° 05).

Tableau N° 05 : Capacité de production des phénols en 1987 en Europe [1].

Principaux producteurs en Europe			
PAYS	SOCIETE	SITE	CAPACITE ⁽¹⁾ (kt / an)
France	Rhône-poulenc	Rousillon	100
RFA	Phenol chimie	Gladbeck	400
Italie	Enichem anic	Porto-torres	75
	Monteolipe	Mantova	250
Finlande	Nest oy	Kulloo	60
Espagne	Ertisa	Huelva	85
Pays Bas	DSM ⁽²⁾	Rotterdam	250
Grande Bretagne	ICI	Billingham	84

I-4- Toxicité du phénol :

La toxicité se manifeste en général vis-à-vis de l'homme et de la faune aquatique [1].

Cependant, on distingue des effets sur l'homme et sur l'environnement.

I-4-1- Effet sur l'homme :

On distingue deux types d'intoxications :

- a) Intoxication aiguë.
- b) Intoxication chronique.

a - Intoxication aiguë.

C'est une action par ingestion, elle est peu fréquenté et surtout accidentelle.

La mort peut survenir dans un laps de temps généralement assez court par syncope respiratoire.

Sur la peau, l'application de solutions aqueuses de phénols pour cautériser la peau, peut occasionner des lésions locales dont la plus grave est la gangrène phénique, cette dernière est d'abord insidieuse, elle évolue sans douleur, ensuite la plaie devient noirâtre et douloureuse [6].

Chez l'adulte, la dose de 4g de phénol prise en une fois, en solution même étendue occasionne presque toujours une intoxication bien caractérisée. Des doses de 15 à 20 g provoquent certainement la mort, il suffit parfois des doses beaucoup moindres (2 à 3 g) [7].

b – Intoxication chronique :

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

Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Ils peuvent s'accompagner de troubles cutanés (érythèmes, eczémas).

Certains dérivés chlorés du phénol ont une action cancérogène [8] et de ce fait ils sont considérés comme susceptibles de participer à une élévation du taux de cancer chez l'homme s'ils sont absorbés en quantités suffisantes [8].

1-4-2- l'effet sur l'environnement :

Il présente des réactions violentes avec les mélanges de nitrobenzène et le trichlorure d'aluminium (AlCl_3). Il explose en contact avec de l'acide sulfureux (H_2SO_4) et ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$). Il peut causer de graves brûlures et ses vapeurs sont toxiques. En présence d'acide nitrique concentré, il se forme de l'acide picrique ($(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$) explosif.

La valeur limite de concentration admissible des vapeurs dans l'air a été fixée à 5 ppm soit 19 mg/m_3 [8]. En petites quantités (0,1 à 0,2 mg/l), le phénol déprécie la saveur des poissons et les rend inconsommables.

En doses toxiques, il provoque chez les poissons des états d'excitations de courtes durées suivies de pertes d'équilibre [9]. Les organismes inférieurs qui participent à l'épuration biologique des eaux résiduaires peuvent tolérer des concentrations de phénol de 40 à 50 mg/l , sans que leur activité vitale en soit compromise.

A partir de concentrations plus élevées, il se produit une transformation de la micro-faune. La limite maximale pouvant être admise pour l'épuration biologique des eaux résiduaires est d'environ 75 mg/l .

Certaines espèces de bactéries sont capables de dégrader les phénols en concentration de 2000 mg/l [9] (tableau N°06).

Tableau N°06: Limite de toxicité vis-à-vis de certains organismes inférieurs [9].

Composés phénoliques	Limite de toxicité mg/l		
	Bactéries (<u>E. coli</u>)	Algues (<u>Scenedesmus</u>)	Crustacés (<u>Daphnia</u>)
p.aminophénol	8-10	6	0,6
p.butylphénol	Plus de 100	10	8
m.crésol	600	40	28
o.crésol	60	40	16
p.crésol	Plus de 1000	6	12
Hydroquinone	50	4	0,6
Phénol	Plus de 1000	40	16

I-5- Normes de rejet de phénols :

La directive des communautés européennes indique comme teneur des phénols dans l'eau destinée à la consommation humaine, une concentration maximale admissible de 0,5 mg/l et ceci à l'exclusion des phénols naturels qui ne réagissent pas avec le chlore. Les normes américaines donnent, par leur part, comme concentration limite des composés phénolés dans l'eau 1 mg/l [2].

Les normes algériennes suivent en général celle de la réglementation française. Cette dernière prévoit que les phénols ne doivent pas être détectables organoleptiquement après ajout de 2 mg/l de chlore [2].

Les rejets irréguliers du phénol provoquent des perturbations importantes parfois même irréversibles dans l'équilibre écologique des eaux.

Cependant, pour éviter les effets toxiques des substances phénolées sur l'homme et sur l'environnement, il convient de procéder à un traitement approprié de ces produits avant leur rejet dans le milieu naturel.

CHAPITRE II

*Procédés de traitements de rejets
phénolés*

II.1. Introduction

Les procédés de traitement des rejets d'eau phénolique se répartissent en deux grandes catégories:

- L'une a pour but la récupération des phénols.
- L'autre permet leur élimination.

Le choix entre l'une et l'autre méthode dépend des moyens disponibles et du volume des eaux phénoliques rejetées journallement.

En effet pour les petites exploitations où le volume n'atteint que quelques mètres cubes par jour, la récupération n'est pas rentable. Par contre, si le volume rejeté par jour est élevé et si les conditions techniques sont présentes, la récupération du phénol s'avère être meilleure en solution.

Les procédés de traitements des eaux résiduaires phénoliques peuvent aussi être divisés en deux grandes classes :

- Les procédés physico-chimiques.
- Les procédés biologiques.

II-2- Les procédés physico-chimiques :

a- Traitement par l'ozone :

Plusieurs auteurs ont montré que l'ozone peut induire la polymérisation des composés phénoliques [3].

La formation de grosses molécules insolubles dans l'eau susceptibles d'être filtrées, donne à ce genre de traitement une grande efficacité surtout quand la teneur en produits phénoliques est importante. [10]

Dans le cas où les eaux susceptibles de contenir des phénols sont utilisées pour produire de l'eau potable, la toxicité des phénols et la formation des goûts et d'odeurs désagréables après traitement par le chlore remettent en cause ce type de traitement. L'ozonisation semble être une alternative à ce problème [10].

Le principal inconvénient du traitement par l'ozone s'avère être sa décomposition rapide en oxygène. Il est donc indispensable de le produire juste avant son utilisation chose qui est très coûteuse [4].

b- Traitement par les radiations U.V.:

Une partie de l'action globale de ce traitement consiste en l'activation du composé à oxyder au moyen des photons introduits dans le milieu. Des études menées par certains auteurs ont montré que les rayons U.V donnent dans l'eau, en présence d'oxygène, des réactions radicalaires en chaînes produisant des radicaux tel que OH et O₂H (hydroxyde, et hydroperoxyde) [4].

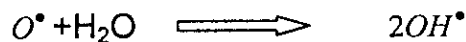
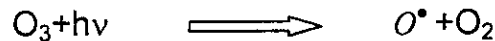
c- Traitement par l'ozone + U.V.:

Il a été observé d'après les travaux effectués par plusieurs auteurs que l'association ozone + U.V. est plus performante pour l'élimination des composés phénoliques que l'ozone seul [11].

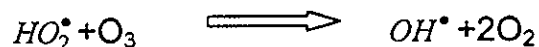
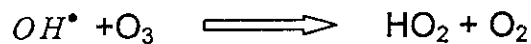
Plusieurs recherches s'accordent à dire que la réaction en chaîne s'enclenche par les photons U.V. qui décomposent l'ozone en une molécule d'oxygène et un radical d'oxygène. Ce dernier réagirait ensuite avec une molécule d'eau pour produire deux radicaux hydroxydes [12].

On peut ainsi schématiser la réaction photolitique [13].

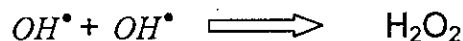
Initiation:



Propagation :



En phase aqueuse, les radicaux hydroxydes peuvent se combiner pour donner le peroxyde d'hydrogène.

**d- Traitement par le peroxyde d'hydrogène :**

Le peroxyde d'hydrogène est un composé à fort pouvoir oxydant; il est utilisé pour traiter différents types d'eaux résiduaires industrielles et urbaines.

Eisenhauer [14] en 1964 développa le mécanisme d'oxydation des phénols par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur d'ion ferreux. Il a été montré que l'oxydation du phénol engendre la formation du pyrocatechol et de l'hydroquinone qui par action de l'ion ferrique forme la quinone.

e- Traitement par adsorption sur charbon actif :

De très nombreux ouvrages et publications font le point sur l'utilisation du charbon actif pour le traitement des eaux.[14] Vu l'importance des études physico-chimiques entreprises sur les rétentions des matières organiques, on va aborder ce phénomène de traitement dans le chapitre qui suivra.

II-3- Traitement biologique :

Un grand nombre de micro-organismes sont capables de métaboliser la matière organique et cela qui va conduire à l'épuration des eaux chargées en matières organiques biodégradables.

Ce traitement des eaux usées, par voies biologiques est largement utilisé tant pour son aspect économique très avantageux que pour la simplicité de sa mise en œuvre et son efficacité.

Les phénols sont métabolisés par d'assez nombreuses espèces appartenant aux genres *Pseudomonas* et *Vibrio* et *Actinomycetes*. La dégradation peut se faire par le passage en pyrocatechol puis par l'ouverture du cycle aromatique et oxydation en CO_2 et H_2O .

Cette dégradation peut se faire en culture mixte ou en culture pure qui sont alors plus sensibles aux variations du milieu, donc plus fragiles [15].

La plupart des recherches concernant le traitement biologique des phénols ont été effectuées par les systèmes à boues activées en raison de son efficacité et de la simplicité de sa mise en œuvre. C'est un système fonctionnant en continu dans lequel les micro-organismes sont mis en contact avec les eaux usées contenant des matières organiques. L'oxygène est injecté dans le mélange permettant de fournir aux bactéries cet élément vital à leurs besoins respiratoires (bactérie aérobie) [16].

CHAPITRE III

Généralités sur l'adsorption

III-1- Définition :

C'est un fait bien connu que les solides poreux peuvent retenir des volumes importants de gaz condensable. De nos jours, on reconnaît que la masse d'un gaz adsorbée est fonction de l'étendue de la surface solide accessible aux molécules de l'adsorbât [17].

Quand un corps solide est plongé dans un liquide contenant des corps dissous, on constate dans certaines circonstances que la composition chimique du liquide varie au voisinage de la surface du solide du à la fixation de certains corps dissous sur les solides.

Cette adhérence de corps adsorbés sur la surface solide doit être reliée au champ de force moléculaire se créant à la surface du solide, phénomène d'adsorption qui est un phénomène de surface, contrairement au phénomène d'absorption qui est un phénomène de profondeur [17].

III-2- Adsorption statique :

III-2-1- Définition :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. [18]

Dans un solide, des particules qui constituent le réseau (ions, atome, molécule) sont soumises dans les couches profondes à des forces qui s'équilibrent; elles sont maintenues par des liaisons chimiques à des positions bien définies.

A la surface, les forces constitutives sont soumises à des forces dissymétriques non satisfaites de la présence d'un environnement différent. Il existera donc en surface des liaisons non utilisées, qui se traduisent par un champ attractif d'une portée de quelques angströms suffisants pour attirer des molécules présentes à proximités du solide [19].

Le solide qui est le siège de l'adsorption est appelé adsorbant, le composé liquide ou gazeux qui subit l'adsorption est appelé l'adsorbât.

Le phénomène de base est un transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du matériau adsorbant à laquelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier. L'énergie de liaison est matérialisée par une chaleur d'adsorption propre au système considéré [17].

III-2-2- Types d'adsorption :

Lorsqu'un gaz se fixe sur une surface solide il peut s'établir deux types de liaisons :

a- Adsorption physique ou physisorption :

L'adsorption physique est causée par des forces d'interaction moléculaires qui ont pour origine des attractions se manifestant entre les dipôles instantanés et les dipôles induits instantanés lors du rapprochement (quelques angströms) des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide. Pour cette raison, l'adsorption physique est souvent appelée adsorption de Van der Waals.

Pour une adsorption physique, la chaleur libérée est de l'ordre de quelques kcal/mole (2 à 6 kcal/mole).

Une élévation de la température ou une diminution de la pression peut désorber les molécules fixées : Le phénomène est réversible car l'énergie libérée est faible [17-18-20].

b- Adsorption chimique ou chimisorption :

La chimisorption implique un réarrangement (à la limite un transfert) d'électrons entre l'adsorbât et la surface du solide qui interagissent avec, pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électron [18].

L'adsorption chimique ou chimisorption a les mêmes caractéristiques qu'une véritable réaction chimique; elle conduit à la formation de liaisons covalentes ou électrovalentes entre la molécule adsorbée et la surface du solide. Elle se limite à la formation d'une seule couche moléculaire et contrairement à l'adsorption physique, elle est très spécifique; sa chaleur d'adsorption est de l'ordre de 20 à 50 kcal / mole [20].

La physisorption est toujours exothermique, la chimisorption est usuellement exothermique, cependant il est possible de rencontrer des phénomènes de chimisorption endothermiques. Enfin, on peut résumer les différences entre la chimisorption et la physisorption dans le tableau N°07:

Tableau N°07 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [19].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelques kcal /mole	Quelques dizaines
Nature de liaison	Van Der waals	Covalente
La spécificité	Non spécifique	Spécifique
Température	Relativement basse	élevée
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible

c-La Persorption :

Il y a lieu de signaler un mode particulier d'adsorption désigné sous le nom de persorption.

Certains adsorbants ont une micro porosité telle que ne peuvent pénétrer à l'intérieur de leur pores que des molécules dont la section critique est inférieure à celle de leur pores ; les molécules de plus grande dimension ne peuvent être adsorbées. Il en résulte un effet de tamisage des molécules qui est réalisé par les adsorbants du type connu sous le nom de « tamis moléculaire ».

Les chaleurs développées en persorption sont en général plus élevées que celles observées dans l'adsorption physique courante [21].

III-2-3- Classification des isothermes d'adsorption :

L'examen d'un grand nombre des résultats publiés des différentes représentations du phénomène d'adsorption (isothermes, isobares, isoptère) montre que la première est la plus souvent employée [1]. Ces mêmes résultats ont permis en 1940 à Brunauer, Emmett et Teller de proposer cinq types d'isothermes fig. [1].

La quantité adsorbée évaluée en masse m (g/g de solide) ou en volume v (cm^3/g de solide) ramenée aux conditions normales de température et de pression est donnée en fonction de la pression P du gaz ou de rapport P/P_0 où P_0 étant la pression de vapeur saturante de gaz. fig(1)

• **Isotherme de type I :**

Cette isotherme est relative à une adsorption pour une couche monomoléculaire complète. On rencontre ce type d'isotherme dans le cas d'adsorption de gaz sur des surfaces de mica ou de tungstène. Cette isotherme se rencontre aussi bien en physisorption qu'en chimisorption.

Pour de faible pression, l'adsorption est déjà importante et tend vers une limite lorsque la pression augmente, elle s'observe à la surface des solides non poreux ou à micro-pores de diamètre inférieur à 25 \AA , ordre de grandeur des molécules gazeuses. fig. (1-a).

- Isotherme de type II :

C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée. Elle s'obtient sur des solides non poreux ou à macro-pores supérieures à 500 Å. Les polycouches apparaissent une fois que la surface est pratiquement et entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Fig. (1-b).

- Isotherme de type III :

Cette isotherme est relativement rare, elle est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbât est inférieure à la chaleur de liquéfaction; il y a donc formation de polycouches dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte complètement.

Généralement, les isothermes suscitées sont réversibles, la courbe de désorption suit le même chemin que l'adsorption. fig. (1-c)

- Isotherme de type IV :

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000 Å. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores et donc remplissage préférentiel de ces derniers. Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former un « ménisque » fig. (1-d).

- Isotherme de type V :

Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux ayant des diamètres de pore du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV. Cette isotherme est similaire à l'isotherme de type III. C'est à dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Pour ces deux types d'isothermes, une fois que les pores sont complètement remplis, l'adsorption se localise à la surface des grains et ne varie que faiblement à l'apparition du palier.

Lors de la désorption, il y a évaporation du liquide contenu dans les pores à travers le ménisque. Les quantités désorbées pour une même valeur de la pression sont supérieures à celles adsorbées. Ainsi, la courbe de la désorption ne coïncide pas avec celle obtenue pendant l'adsorption, c'est le phénomène d'hysteresis observé aux pressions élevées fig(1-e). [17 et 20].

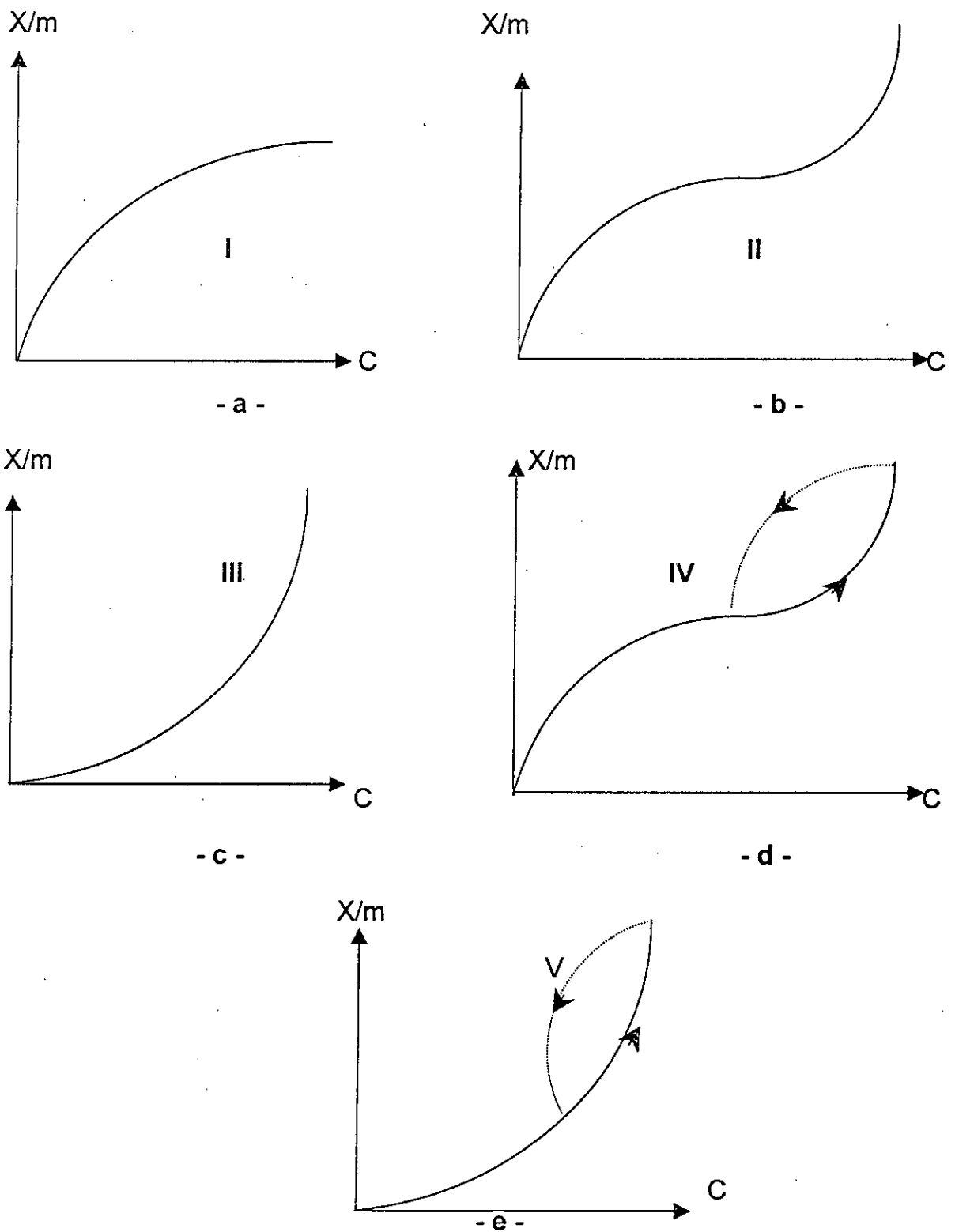


Figure 1 - Les isothermes d'adsorption de I à V [19]

III-2-4- Equation des différents types d'adsorption :

Afin de décrire les performances d'un système adsorbât/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés décrivant la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante, il s'agit d'isotherme d'adsorption [17].

a- Adsorption en monocouche :

- L'isotherme de type I, décrit une adsorption monomoléculaire. Il est donc naturel de faire appel au modèle de Langmuir pour décrire une chimisorption.

- Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est développé pour représenter la chimisorption. C'est un modèle théorique d'adsorption en couche monomoléculaire basé sur les hypothèses suivantes : [22]

- Les molécules sont adsorbées sur des sites définis.
- Chaque site peut adsorber une seule molécule.
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents.
- Absence d'interaction entre molécules de sites adjacents.

Cette isotherme peut être exprimée par l'équation suivante :

$$q = q_m \frac{bc_e}{1 + bc_e} \quad (1)$$

Où :

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m : capacité d'adsorption ultime (mg/g).

c_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

b : constante de Langmuir en fonction de la température.

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

$$\frac{c_e}{q} = \frac{K_D}{q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (2)$$

$$\frac{c_e}{q} = f\left(\frac{c_e}{q_m}\right)$$

Cependant, il est important de souligner que très peu de chimisorptions sont conformes à l'isotherme de Langmuir au dessus d'un grand taux de recouvrement. Pour cela, un autre modèle a été proposé pour la modification de l'isotherme de Langmuir [17].

- **Isotherme de FRENDLICH :**

Ce modèle s'appuie donc sur une distribution exponentielle des sites d'adsorption en fonction de l'énergie d'adsorption [17].

Cette isotherme est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites [23].

L'isotherme est décrite par l'équation suivante [20] :

$$q = k c_e^n$$

Où :

K et n sont des constantes expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

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

$$\text{Log } q = \text{Log } k + n \text{Log } c_e$$

- **b- Adsorption en multicouche :**

Durant le processus de l'adsorption physique, à pression relative très faible, les premiers sites à être recouverts de molécules sont les plus énergétiques [17] et [20].

Ensuite, les autres sites commencent à être occupés avant que les molécules ne commencent à s'empiler pour former des polycouches. C'est le cas par exemple des isothermes de type II pour les solides non poreux ou IV pour les solides poreux.

Il peut arriver cependant que les molécules commencent à s'empiler les unes sur les autres avant que la première couche ne soit totalement réalisée.

• Isotherme de Brunauer- Emmett- Teller. (B.E.T.) :

La théorie de B.E.T. étend le raisonnement de Langmuir à l'adsorption multicouche en émettant les hypothèses suivantes :

- Les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement (quantité d'adsorption de la première couche est différente de la deuxième couche).
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- La coexistence de diverses couches de différentes épaisseurs est possible. Donc, l'isotherme de B.E.T. est un modèle plus récent qui traduit une adsorption de multicouche d'adsorbât qui est décrit par l'équation suivante :

$$X = \frac{q_m \cdot A \cdot c_s}{(c_s - c_0) \left[1 + (A - 1) \frac{c_s}{c_0} \right]} \quad (5)$$

avec :

X : quantité de soluté adsorbée (mg).

C₀ : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

C_s : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbât (mg/l).

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface [17 et 20].

III-3- Adsorption dynamique :

III-3-1- Définition :

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique (cas d'adsorption) soit endothermique (cas de désorption) [17 et 20]. Pour cela, la mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Elle permet aussi de distinguer les différentes étapes d'une adsorption chimique. [19]

La chaleur d'adsorption est donnée par la réaction de VANT'HOFF :

$$\text{Ln } k_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

Avec :

$$k_c = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \quad (7)$$

k_c : constante de vitesse.

ΔS^0 : l'entropie (cal /mole)

ΔH : l'enthalpie (cal / mole).

T : température absolue (K) .

L'enthalpie libre est donnée par la relation suivante

$$\Delta G^0 = - RT \text{ Ln } k_c \quad (8)$$

III-3-2- Méthodes de calcul :

a- Définition :

Le traitement des données expérimentales n'est pas une chose aisée. Les relations permettant une description mathématique quantitative et qualitative se compliquent par le fait que les différents facteurs intervenant dans le processus varient avec le temps et l'espace.

Les méthodes habituellement utilisées sont groupées en deux catégories :

- ⇒ La méthode mathématique : qui tient compte de tous les phénomènes intervenant dans le processus d'adsorption, elle consiste en une description mathématique spatiale et temporelle de la distribution de l'adsorbât entre les deux phases.
- ⇒ La méthode expérimentale : appelée également méthode de la zone de transfert de matière; elle ne tient compte que de l'étape prépondérante, c'est à dire où la résistance au transfert de matière est la plus importante [24].

b- Méthode mathématique :

Elle permet une description complète du mécanisme d'adsorption et une fois que les relations mathématiques sont bien établies, l'influence de divers paramètres peut être prédite. Mais tenir compte de tous les facteurs

C'est une méthode simple et efficace qui permet de trouver rapidement les corrélations pour les systèmes d'adsorption dynamique. Cette méthode ne peut être appliquée que si les hypothèses suivantes sont vérifiées. [26]

- Un lit uniforme
- Un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide.
- Pas de changement de phase.
- Une énergie d'adsorption négligeable.
- Pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'étude des phénomènes de transfert a permis de distinguer trois zones dans le lit adsorbant :

- Une zone d'adsorbant saturée en équilibre avec la phase mobile.
- Une zone de transfert de matière où a lieu le phénomène d'adsorption.
- Une zone d'adsorption « vierge » non encore utilisée. La Z T M avance progressivement jusqu'à saturation complète de l'adsorbant comme l'indique la figure(02) [17] et [26].

Les différentes relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lits fixes et permettant de caractériser le système sont obtenues à partir de la courbe de percée [figure (2)] qui donne l'évolution de la concentration de l'adsorbât le long de la colonne.

Ces relations sont rassemblées dans le tableau N° 08. [28]

- Courbe de percée :

Ces courbes représentent l'évolution de la teneur en micropolluants ou en matière organique en fonction du temps en amont et en aval des filtres de charbon actif en grains. Elles permettent notamment de visualiser un dépassement de normes (fuite de charbon) fig(02).

Avec

t_p : Temps de percée

t_s : Temps de saturation

C_s : Concentration au temps de saturation

C_t : Concentration au temps de percée

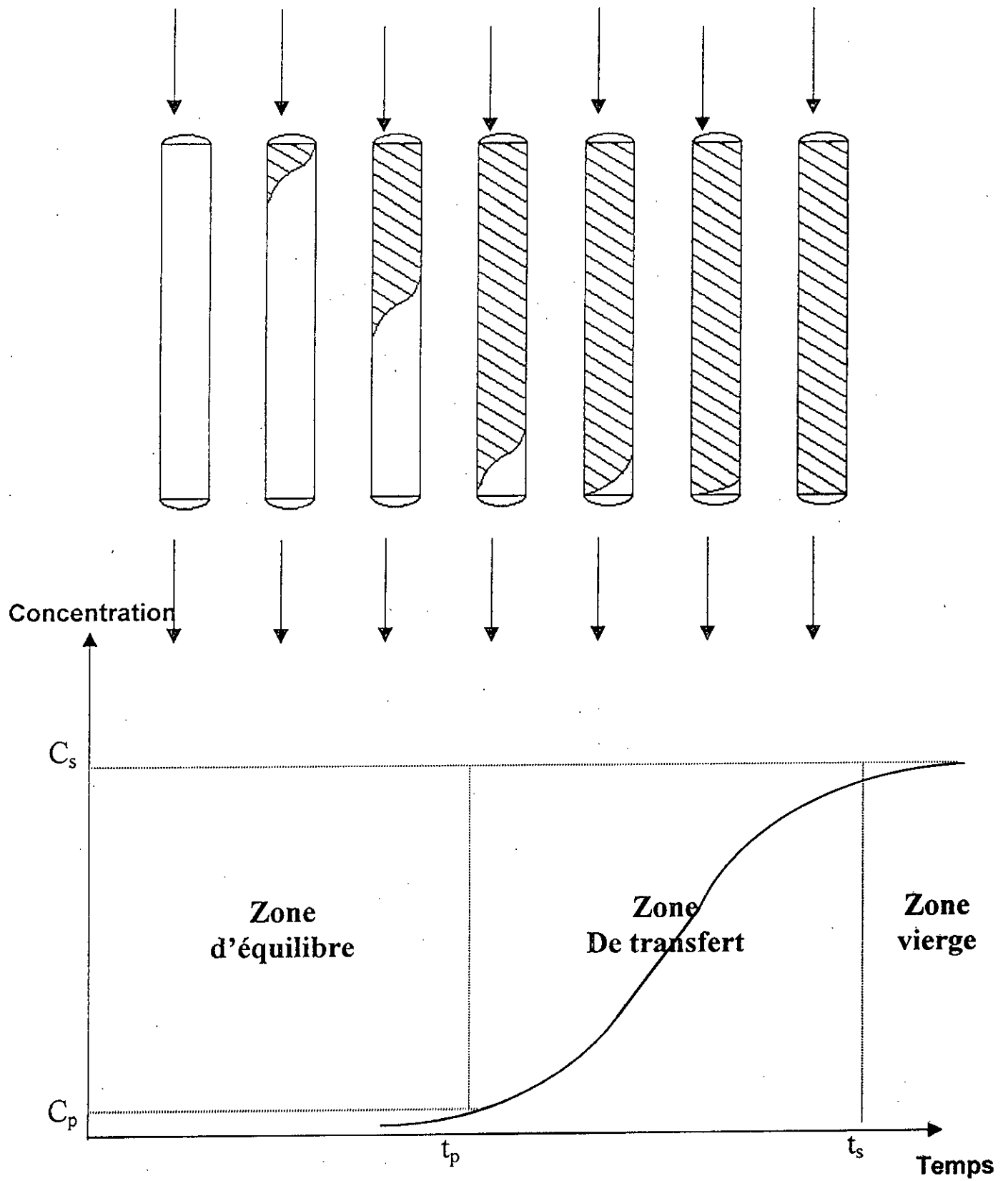


Figure N°02 : Progression du front de la ZTM à travers un lit d'adsorbant[21].

Tableau N°08 : Les relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe. [28]

Relations	Notations	Définitions	Calculs mathématiques
La capacité fractionnaire d'un lit.	F	Mesure d'efficacité d'élimination de l'adsorbant.	$F = \frac{\int_0^w (c_0 - c) dv}{c_0 (V_s - V_p)}$
La hauteur de la zone de transfert.	H _z	Mesure la vitesse d'élimination du soluté par le lit.	$H_z = \frac{V_s - V_p}{V_p + [F (V_s - V_p)]}$
La vitesse de déplacement de la zone de transfert.	U _z	Mesure la vitesse de saturation du lit.	$U_z = \frac{H}{V_p + F(V_s - V_p)}$
Volume au temps de percée.	V _p	Mesure la quantité d'eau traitée jusqu'au temps de percée	$V_p = D \times T_p$
Volume au temps de saturation.	V _s	Mesure la quantité d'eau jusqu'au temps de saturation.	$V_s = D \times T_s$
Capacité d'élimination au temps de percée.	X _p	Mesure la quantité du soluté adsorbé, jusqu'au temps de percée en mg par unité de masse d'adsorbant.	$X_p = \frac{\int_0^{V_p} (c_0 - c) dv}{m}$
Capacité d'élimination au temps de saturation.	s	A Mesure la quantité de soluté adsorbé, jusqu'au temps de saturation en mg par unité de masse de l'adsorbât.	$a_s = \frac{\int_0^{V_s} (c_0 - c) dv}{m}$

III- 4- CINETIQUE D'ADSORPTION :**III-4-1-Définition :**

L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. On admet que se sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption.

Cette vitesse globale est régie par :

- ◆ Les conditions de transfert de matière lié à la turbulence.
- ◆ La concentration du soluté adsorbable.
- ◆ La surface affectée et qui est liée à la quantité d'adsorbat et sa surface spécifique.

Pour décrire la cinétique d'adsorption des modèles de diffusions ont été établis [17].

III-4-2- Constante de vitesse d'adsorption :

La constante de vitesse d'adsorption k_v est donnée par la relation de Lagergreen suivante [29]:

$$\log \frac{(q_e - q)}{q_e} = -\frac{k_v \times t}{2,3} \quad (10)$$

Avec :

q_e : quantité de soluté à l'équilibre (mg/g).

q : quantité de soluté adsorbée au temps (t) (mg / g).

t : temps (s).

k_v : constante de vitesse d'adsorption (s^{-1}).

III-4-3- Modèle de transfert de matière externe :

Le premier modèle de transfert de matière externe proposé repose sur l'application de la loi de FICK en considérant les hypothèses simplificatrices suivantes : [30]

- ◆ La concentration du soluté à la surface de la particule est négligeable à $t=0$.
- ◆ La concentration de la solution tend vers la concentration initiale C_0 .
- ◆ La diffusion intraparticulaire est négligeable.

$$\frac{dc}{dt} = -\beta_L \times S(c - c_s). \quad (11)$$

Avec

c : concentration du soluté au temps t (mg / l).

c_s : concentration du soluté à la surface de la particule (mg / l).

β_L : coefficient de transfert de matière externe (m / s).

S : surface spécifique (m^{-1}).

Le coefficient global de transfert de matière $\beta_L.S$ est déterminé par la pente de la courbe d'équation :

$$\frac{c}{c_0} = -\beta_L \times S \times t \quad (12)$$

Mc. Kay *et al* ont proposé un autre modèle pour le calcul de coefficient global de transfert de matière par la relation suivante : [30]

$$\text{Log} \left[\frac{c}{c_0} - \frac{1}{1 + mk_v} \right] = \text{Log} \frac{mk_v}{1 - mk_v} - \frac{1 + mk}{mk_v} \times \beta_L \times S \times T. \quad (13)$$

Avec :

k_v : constante de vitesse d'adsorption (s^{-1}).

m : masse de l'adsorbant / unité de volume de solution (g / l).

S : surface externe de l'adsorbant / unité de volume (m^{-1}).

β_L : coefficient de transfert de matière externe (m / s).

III-4-4- Modèle de transfert de matière intraparticulaire :

Weber et Morris ont établi un modèle pour décrire la diffusion intraparticulaire et qui nous permet de déterminer le coefficient de vitesse de diffusion k_i .

$$q = k_i \times t^{1/2}. \quad (14)$$

Avec :

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

k_i : coefficient intraparticulaire $mg \times g^{-1} \times s^{-1/2}$.

t : temps (s).

III-5- Propriété physico-chimiques du charbon actif et utilisation.

III-5-1-Définition de charbon actif.

Le charbon est un terme général qui décrit une large gamme de substances amorphes carbonées préparées, «Activée» de façon à posséder un très haut degré de porosité, ce qualificatif «actif» désigne qu'il s'agit d'un charbon possédant des propriétés spéciales. [31]

Souvent le charbon actif convient particulièrement pour enlever une substance ou un groupe de substances (phénols, pesticides, colorants) et est alors moins efficace sur d'autres molécules. Le charbon actif enlève bien les traces de métaux lourds, mais ils sont cuits dans la masse lors de la régénération, et il en résulte une perte d'activité. Le charbon actif ne convient pas pour enlever l'huile car elle finit par enrober les grains et fait diminuer l'enlèvement des autres substances [31].

III-5-2-Structure :

La connaissance de la structure physique et chimique du charbon actif (porosité, surface spécifique, fonction de surface, ions métalliques adsorbés à la surface) peut permettre de prévoir le comportement que l'on peut attendre d'un tel matériau. La structure du charbon actif se rapproche de celle du graphite [32]. Chaque microcristal comprend lui-même un empilement de quelques feuillets cristallins, ayant la structure du graphite pur.

Ces charbons actifs sont caractérisés par leur forte capacité d'adsorption, ($0,6 - 0,7 \text{ Cm}^3$) de gaz condensé par gramme de solide (Annexe 01)[33]

III-5-3-Porosité :

La porosité du charbon actif est développée par oxydation ménagée. Elle se compose de pores de dimensions très variées dans un souci de simplicité on distingue trois types de pores :

- **Les macro-pores :** ils constituent les pores les plus nombreux du charbon actif, leur faible aire massique ($0,5 \text{ à } 2 \text{ m}^2/\text{g}$) fait qu'ils n'ont pas un rôle important dans l'adsorption. En effet, ils jouent un rôle de couloirs au passage des molécules vers les méso-pores et les micro-pores.

- **Les méso-pores :** Leur surface spécifique varie de ($20 \text{ à } 70 \text{ m}^2/\text{g}$). Ils jouent un rôle négligeable dans l'adsorption, mais non dans la cinétique, car ce sont les pores d'accès de micro-pores.

- **Les micro-pores :** ils constituent généralement 95 % de l'air massique. Leur surface spécifique peut atteindre ($600 \text{ à } 1500 \text{ m}^2/\text{g}$).

Cette porosité est intéressante lorsque les produits à éliminer sont de petites tailles, telles que les détergents, les chlororophénols, les hydrocarbures halogénés. [34 et 35].

III-5-4-Types et caractéristiques du charbon actif :

Une des caractéristiques les plus importantes du point de vue mise en œuvre de charbon actif est la granulométrie.

Les charbons actifs sont fabriqués à partir de divers matériaux : bois, lignine, charbon bitumineux, lignite et certains résidus du pétrole, ils présentent des propriétés spécifiques selon la nature de la matière première utilisée et selon le modèle d'activation utilisé.

Cependant, il existe plusieurs types de charbons actifs, leurs caractéristiques sont données dans le tableau N°09. [35]

Tableau N°09 : caractéristiques de quelques charbons actifs [35].

	ICI Idrodarco (3000) lignite	Calgon bitumineux Retrosorb 300 (8 x30)	Westvaco bitumineux nuchar WVL (8x30)	WITCO (517) (12x30) Bitumineux
Surface spécifique (m ² /g) BET	600 – 650	950 - 1050	1000	1050
Densité apparente (g/cm ³)	0,43	0,48	0,48	0,48
Densité, lavé et drainé (g/cm ³)	352	416	416	480
Densité réelle	2,0	2,1	2,1	2,1
Densité des grains (g/cm ³)	1,4 – 1,5	1,3 – 1,4	1,4	0,52
Dimension des Grains (mm)	0,8 – 0,9	0,8 – 0,9	0,85 – 1,05	0,89
Granulométrie (échelle normalisée) (us)				
> N°08 (max. %)	8	8	8	-
> N° 12	-	-	-	-
< N° 30	5	5	5	5
< N° 40	-	-	-	5
Indice d'iode	650	900	950	1000
Abrasion (N° min.)	**	70	70	85
Cendres (%)	**	8	7,5	0,5
Humidité à la Livraison (min. %)	**	2	2	1
Coefficient d'uniformité	1,7	< 1,9	< 1,8	1,44
Volumes des pores	0,95	0,85	0,85	0,60

Mais, parmi ces types de charbons actifs, on distingue deux types de charbons actifs qui sont les plus connus :

a- **Charbon actif en poudre (CAP)** :

On peut l'utiliser en le dispersant dans la masse d'eau à traiter, l'équilibre d'adsorption s'établit relativement rapidement. Le charbon actif en poudre est le plus souvent introduit avant la floculation, ce qui permet un traitement facilement adaptable au niveau de pollution de l'eau. Il favorise grandement la floculation - décantation. Cinétiquement, il adsorbe très rapidement, les surfaces étant directement accessibles.

Son principal inconvénient vient du fait que dans la plupart des cas, une fois saturé, il est très difficile de la récupérer par régénération [36].

b- Charbon actif en grain (CAG) :

L'utilisation du charbon actif en grain à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du charbon actif en poudre, malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption. Il est utilisé pour l'élimination d'une partie des micro-polluants qui résistent aux traitements physico-chimiques classiques.

Le charbon actif en grain est régénérable [34] et [36].

Les caractéristiques physiques du charbon actif en grain varient suivant les produits dans de grandes limites (tableau N° 10) [33]

Tableau N°10: caractéristiques physiques du CAG

Matières premières	Tourbes, schistes bitumineux, anthracite, bois de noix de coco.
Granulométrie	
TE (mm)	25 à 30
CU (mm)	1,4 – 2,2
Présentation	Concassé, filé
Fiabilité	
750 coups	10 à 50 %
1500 coups	20 à 100 %
Densité apparente	0,20 à 0,55 %
Surface spécifique (m^2/g^{-1})	500 à 1300

III-5-5- Préparation :

Le charbon actif peut être préparé à partir de très nombreux corps combinés : bois, pâtes à papier, résidus ligneux, os, houille, charbon bitumeux, lignite, tourbe, déchets et socques (noix de coco).

La préparation du charbon actif comprend deux stades :

- Le premier consiste en une pyrolyse du matériaux de base de façon à le transformer en charbon de bois (carbonisation en milieu oxydant à 500 °C) stade où l'on obtient déjà un matériaux absorbants dont la surface spécifique est de 10 m^2/g .
- Le deuxième stade qui est la phase d'activation peut faire appel soit à des moyens thermiques soit à des moyens chimiques.

Le procédé thermique consiste en une oxydation ménagée à 1000 °C dans une atmosphère dont le pouvoir oxydant est réduit par injection de gaz carbonique ou de vapeur d'eau.

Ce traitement est relativement long (10 à 48 heures), il détruit toutes les matières volatiles résiduelles et développe la surface spécifique jusqu'à 600 et 1500 m²/g.

Le procédé chimique consiste à carboniser les produits volatiles résiduels restants dans le charbon de bois par chauffage en présence de réactifs tels que du chlorure de zinc ou l'acide phosphorique. [36]

III-5-7- Régénération :

Pour des raisons économiques, on a souvent intérêt à régénérer le charbon actif. La régénération a pour but d'éliminer de la structure poreuse du charbon, les composés préalablement adsorbés. La régénération peut s'effectuer de différentes façons :

- Traitement thermique.
- Extraction à la vapeur à l'aide de solvants.
- Régénération acide ou basique ou encore par oxydation chimique.

Les dernières méthodes (régénération thermique exclue) sont généralement préférées - lorsqu'elles sont applicables - car elles peuvent être conduites sur place.

Le principal inconvénient de ces méthodes est qu'elles conduisent à de faibles taux de régénérations lors des traitements d'eaux résiduaires industrielles.

Les phénols font exception, ils sont facilement élués en milieu alcalin par leur transformation en composés solubles, les phénates de même.

Dans la plupart des cas, cependant, une régénération thermique est indispensable. La régénération thermique consiste en un séchage, une désorption thermique des composés est un traitement à température élevée (650 à 980 °C) en présence de quantités limitées de vapeur d'eau, de gaz d'échappement et d'oxygène [35].

CHAPITRE IV

*Les traitements électrochimiques –
Electrosorption.*

IV-1- Introduction :

Différentes méthodes pour l'amélioration des conditions d'hygiène, l'industrie et de l'eau potable sont toujours établies, parmi lesquelles on trouve l'osmose inverse, ultrafiltration, traitement biologique, radiation U.V et l'électrochimie [37].

Quoique l'électrodialyse, soit une méthode compétitive pour le traitement des eaux, le système d'électrochimie pour ce même traitement n'a pas encore attiré suffisamment l'attention à l'électrochimie qui sert de lien entre la physico-chimie et la science de l'électronique est un outil puissant pour le développement des nouvelles méthodes avancées pour la purification de l'eau.

La liberté de choisir entre une électrode potentielle et une électrode matérielle pour rejoindre n'importe quelle méthode fait que l'électrochimie est extrêmement sélective et flexible.

Parmi les phénomènes connus de l'électrochimie on sélectionne le phénomène d'électrosorption [37] et [35].

IV-2- Généralités sur l'électrosorption :

IV-2-1- Définitions :

De très nombreuses études de l'absorption en fonction du potentiel électronique ont été effectuées, mais elles concernent quasiment toutes des matériaux de très faibles surfaces spécifiques, notamment le mercure et les métaux lourds. Seulement, l'objectif de ces études étant une meilleure connaissance de l'interface électrisée et non une séparation, ce n'est que récemment que des auteurs ont proposés l'utilisation de matériaux carbonés en vue de faire de l'électrosorption une méthode de séparation. On notera les travaux de Einsiger et Alkire montrant clairement l'influence du potentiel sur l'absorption de β -naphtol, ceux de Mc Guire *et al.* concernant l'électrosorption du phénol. [38-39-40].

Ce traitement par l'électrosorption apparaît particulièrement applicable pour l'absorption des composés organiques.

Pour quelques applications, l'électrosorption est un héritage de traitement à faible consommation d'énergie [38-41-42].

L'application d'un courant électrique d'intensité faible mais de signe approprié permettant de réaliser des cycles successifs d'absorption et de désorption [39-43-44].

IV-2-2- Effets du champ électrique :

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elles apportent devaient permettre un développement dans les prochaines années.

Un certain nombre de techniques utilisant plus ou moins directement l'énergie se sont déjà développées. D'autres sont en cours d'étude et donnent des résultats en laboratoires.

Le champ électrique peut avoir un effet électrocinétique en influant sur l'équilibre statique d'un solide chargé avec une solution, c'est le cas de l'électrosmose ou l'électrophorèse bien connue.

Le champ électrique peut avoir d'autres effets :

- Effet bactéricide.
- Modification de la structure des précipités.
- Eviter le dépôt ou incrustation de matières insolubilisées sur les parois des réservoirs aux canalisations[47].

Des électrodes en acier inoxydable (électrode auxiliaire et de travail) sont généralement les plus utilisées pour la création d'un champ électrique dans la colonne.

L'effet du champ électrique sur le mécanisme et sa performance est testé sous différentes conditions expérimentales telles que la concentration de l'adsorbât, le pH, changement du courant, ... etc. [45-46].

IV-2-2-1- L'électrolyse :

a- Electrolyse directe :

Cette technique est devenue classique, elle nous permet d'oxyder ou de réduire des petites molécules organiques ou minérales ainsi que certains ions.

La surtension aux électrodes et la cinétique électrochimique jouent alors un rôle très important, il faut alors utiliser des électrodes à forte surtension, ce qui n'est pas économique à l'échelle industrielle [47].

Mais, l'avantage de ce procédé c'est qu'il peut oxyder les molécules non oxydables comme l'EDTA ou le chrome [39].

b- Electrolyse indirecte :

Dans le cas où l'électrolyse directe est inefficace, ce qui est le cas pour les bactéries [47], ou lente, il est nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant dont l'action pourra se prolonger même après la sortie de l'électrolyseur.

Pour cela, il est possible d'oxyder des halogénures, et c'est ici que le système utilisant du brome donne les meilleurs rendements grâce à une meilleure cinétique électrochimique et chimique.

L'inconvénient de ce système est qu'il nécessite la présence ou l'ajout d'halogénures, sauf dans le cas où on peut trouver des électrodes capables de générer de l'eau oxygénée par oxydation de l'eau en oxygène suivi d'une réduction de cet oxygène en peroxyde, sans que ces électrodes puissent provoquer un autre phénomène indésirable [39].

La pollution des eaux par de nombreux composés; souvent toxiques, difficilement biodégradables, nécessite fréquemment l'utilisation du charbon actif comme matériaux adsorbant dans les usines de préparation d'eaux potable ou industrielle. De très nombreux ouvrages et publications font le point sur l'utilisation du charbon actif pour le traitement des eaux. Cependant, malgré l'importance des études physico-chimiques entreprises sur la rétention des matières organiques, on est loin d'avoir une connaissance complète de tous les facteurs qui modifient l'efficacité du charbon actif; beaucoup de paramètres interviennent au cours de l'adsorption tels que la température, le pH, la surface spécifique, la granulométrie, les fonctions de surface du charbon, la solubilité et la nature des solutés, l'agitation, etc.[32].

Dans le cadre de cette étude, on va étudier l'influence des paramètres suivants : le potentiel électrique, le débit et la teneur initiale en phénol sur l'adsorption et l'électrosorption des phénols sur CAG. Comme on va calculer les caractéristiques dynamiques pour chacun de ces paramètres telles que les temps de percées et de saturation, les volumes de percées et de saturations la capacité fractionnaire les capacités d'adsorptions au temps de percées et de saturations et les Gains d'amélioration de l'électrosorption par rapport à celle de l'adsorption classique.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE V

Méthodologie expérimentale

V-1 Introduction :

Dans le cadre de ce travail, on va étudier l'influence des paramètres suivants : le potentiel électrique, la teneur initiale en phénol et le débit volumique sur l'adsorption et l'électrosorption du phénol sur charbon actif en grains.

Mais avant d'aborder les résultats obtenus par ce travail, il est nécessaire de décrire les produits utilisés ainsi que leurs caractéristiques.

V2- Les produits utilisés et leurs caractéristiques :**V-2-1- Phénol** : C₆ H₅ OH ('Merck) à l'état cristallisé.

- Masse molaire : 94,11 g/mol.
- Pureté 99%
- **Solution** : Les solutions de phénol ont été préparées avec de l'eau déminéralisée.

V-2-2- Charbon :

Le charbon actif a été préparé en le faisant bouillir dans de l'eau distillée pendant 3 heures, ensuite sécher dans l'étuve à 105°C pendant 24 heures. Pour garder ses caractéristiques intactes, il est préférable de le ranger dans une enceinte hermétique.

V-2-2-1- Propriétés physico-chimiques de l'adsorbant :**a)- L'humidité :**

Elle nous permet de savoir l'efficacité de l'adsorbant, c'est à dire plus l'humidité est faible plus son efficacité est grande, elle est mesurée pour savoir la teneur en eau de charbon actif et d'autres impuretés mais elle n'interfère pas lorsque le charbon est utilisé dans le traitement des eaux.

Le charbon actif de masse M₀ est mis à l'étuve à 105°C pendant une heure. Soit M₁ la masse de notre adsorbant après le séchage.

L'humidité est calculée par la relation suivante :

$$H = (M_0 - M_1)/M_1 \quad (\%) \quad (15)$$

Avec :

M₀ = Masse de l'adsorbant avant séchage (g).

M₁ : Masse de l'absorbant après séchage (g).

b)- Les cendres :

Le taux de cendre permet de connaître la part de matière organique qui entre dans la structure du charbon actif.

- **Mode opératoire :**

Une masse $m_0=1g$ de charbon sec, est introduite dans un four, porté à une température de $625^\circ C$ pendant 2 heures.

Après refroidissement ; la masse m de cendre est pesée. Le taux de cendre est défini par

$$\% \text{ cendre} = m/m_0. \quad (16)$$

c)- Le pH :

C'est une notation permettant de façon commode et précise de désigner le caractère acide, neutre ou basique d'une solution.

- **Mode opératoire :**

Quatre gramme de charbon actif sont mis dans 100 ml d'eau distillée contenue dans un Bécher de 250 ml bien couvert où le contenu est bouilli et laissé décanter, puis chauffer à $60^\circ C$. Laisser la partie décantée refroidir à température ambiante puis mesurer le pH à l'aide d'un pH-mètre.

d)- La porosité :

La porosité est liée à la présence de pores entre les grains constituant un solide. Elle est exprimée par le rapport du vide au volume total.

- **Mode opératoire :**

Pour mesurer la porosité (ε), on utilise une éprouvette de 10 ml qu'on remplit de charbon jusqu'à un volume de 2 ml, soit une masse M_1 .

On ajoute du méthanol jusqu'à un volume de 4 ml, soit alors la masse M_2 .

La porosité est calculée par relation suivante

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_T} = [((M_2 - M_1)/d) - V_2] / V_T \quad (17)$$

$$V_T = 4 \text{ ml ;}$$

$$V_2 = (4-2) \text{ ml ;}$$

$$d = \text{densité du méthanol} = 0,792 .$$

e)- Indice d'iode :

C'est le volume de mg d'adsorbat adsorbé par gramme de charbon. La capacité d'un charbon dépend de la concentration du milieu adsorbé avec lequel il est en contact.

- **Mode opératoire :**

- ◆ **Préparation d'une solution d'iode N/5 :**

La solution à 0,2 N renferme 25,4 g d'iode par litre. Cette solution pourrait être préparée directement par pesée exacte de ce poids d'iode chimiquement pur.

Ajouter 50 g d'iodure de potassium (KI) qui serviront à la dissolution.

♦ **Préparation d'une solution de thiosulfate de sodium N/10 :**

La solution décimolaire de thiosulfate de sodium (0,1 N) correspond à 24,8g/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Peser 25 à 26 g de thiosulfate, les introduire dans une fiole jaugée de 1000ml, ajouter 100 ml d'eau distillée préalablement bouillie et refroidie, compléter au fur et à mesure de l'agitation jusqu'au trait de jauge avec le reste d'eau distillée.

Calcul d'indice d'iode :

Une quantité de 0,2 g de charbon actif, préalablement séchée dans l'étuve à 100°C, est mise en contact avec 20 ml d'iode de normalité 0,2 pendant 4 minutes et agitée fréquemment à l'aide d'un agitateur magnétique. La solution est filtrée sur papier filtre type HA, puis 10 ml du filtrat sont prélevés et titrés avec de thiosulfate de sodium à 0,1N, jusqu'à décoloration.

L'indice d'iode est donné par la relation suivante

$$I \text{ (mg/g)} = (20 - A) \cdot 25,5 \cdot 5 \quad (18)$$

A : Volume de thiosulfate (0,1 N) versé correspondant à la quantité d'iode adsorbée.

f) La densité réelle et la densité apparente : Elles permettent d'étudier la répartition du volume poreux. Le développement global de ce dernier s'exprime par une diminution de la densité du matériau.

• **La densité réelle :**

L'échantillon est mis dans une étuve à 110°C pour le déshydrater, une quantité du produit sec à analyser est mise dans un pycnomètre taré, il est ensuite rempli de méthanol et pesé. La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol nous permet d'accéder au poids du charbon utilisé, et connaissant le volume du pycnomètre, nous déduisons la densité soit :

M_0 : Masse du produit à analyser en g.

ρ : masse volumique du méthanol ($\rho = 0,792 \text{ g/cm}^3$)

P_1 : Masse du méthanol à ajouter à M_0 pour remplir le pycnomètre.

P_2 : Masse du méthanol remplissant le pycnomètre.

La densité réelle est exprimée par :

$$d_r = \frac{M_0 \rho}{P_2 - P_1} \quad (19).$$

• **Densité apparente :**

Nous pesons une quantité M_0 de charbon actif que nous versons dans une éprouvette de 10 ml de volume. On pèse ensuite l'éprouvette avec du charbon soit M_2 .

M_0 : masse du charbon actif.

M_1 : masse de l'éprouvette vide.

M_2 : masse de l'éprouvette + charbon actif.

D'où $M_0 = M_2 - M_1$.

V : volume de l'éprouvette = 10 ml.

La densité apparente est donnée par la relation suivante :

$$d_{app} = \frac{M_0}{V} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (20)$$

g)- Le volume poreux total (V.P.T.) :

Le volume poreux total est déterminé à partir de la densité apparente du solide adsorbant et de la densité réelle de la phase constitutive de l'adsorbant par :

$$V.P.T. = \frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_r} \text{ (cm}^3\text{/g)} \quad (21)$$

L'ensemble des résultats des caractéristiques physico-chimiques de charbon actif en grain utilisé est rassemblé dans le tableau N°11.

Tableau N°11 : Les caractéristiques physico-chimiques de CAG utilisé.

Propriétés	résultats
Humidité (%)	4,21
Densité réelle, en g/cm ³	1,59
Densité apparente, en g/cm ³	0,50
Porosité, en %	27
V.P.T. ⁽¹⁾ , en cm ³ /g	1,38
Cendre %	5,25
Indice d'iode.	1441

V-3- L'appareillage :

L'appareillage utilisé dans nos essais est schématisé sur les figures N°3 et 4 pour l'électrosorption et l'adsorption classique du phénol sur charbon actif en grains respectivement. La description des différentes parties essentielles et la préparation de la colonne, sont citées dans ce qui suit :

V-3-1- Préparation de la colonne :

La colonne utilisée est une colonne en inox de 1,5 cm de diamètre intérieur et de 25 cm de hauteur, elle joue le rôle d'électrode auxiliaire.

La deuxième électrode est une tige en inox placée au centre de la colonne, elle joue le rôle d'électrode de travail.

⁽¹⁾. Volume poreux total

La troisième électrode est l'électrode de référence qui est trempée dans une solution de KCl (3M).

Un pont salin d'Agar-Agar est utilisé afin de pouvoir mesurer l'intensité du courant.

Les étapes suivies pour chaque manipulation sont les suivantes:

- 1- Peser la quantité du charbon actif correspondant à la hauteur du lit (quantité de charbon actif utilisée = 6,2g).
- 2- Tremper le charbon actif dans l'eau distillée pendant un certain temps, cela afin d'éviter le colmatage du lit et chasser les bulles d'airs.
- 3- Mettre le charbon actif dans la colonne et faire passer une eau d'alimentation.
- 4- Les débits d'alimentation sont maintenus constants à l'aide d'une pompe péristaltique.

V-3-2- Potentiostat :

Le potentiostat utilisé à 3 entrées.

- 1- E_R pour l'électrode de référence.
- 2- E_T pour l'électrode de travail.
- 3- E_c pour la contre électrode.

Le circuit E_T et E_R permet de calculer le potentiel appliqué par rapport à l'électrode de calomel saturé.

Le circuit E_T , E_c permet de calculer l'intensité de courant (I), le potentiostat permet l'alimentation du système par un potentiel contrôlé.

V-4- Préparation de l'eau d'alimentation :

L'eau traitée au cours de nos expériences est une eau déminéralisée chargée en phénol à des concentrations désirées.

V-5- Méthode d'analyse :

Le phénol est un composé aromatique, présentant un déficit électronique du à la présence de groupement auxochromique et groupement hydroxylique, est ainsi le siège d'une absorption en U.V., par conséquent l'analyse en U.V est possible.

Les longueurs d'ondes données par la littérature correspondant à une absorption maximale sont au voisinage de 270 nm [48-49].

D'autre part, nous avons déterminé expérimentalement que le phénol manifeste une absorption intense de la quantité d'énergie rayonnante à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 270$ nm.

La description de l'appareil de mesure et la méthode d'analyse sont cités dans l'annexe II.

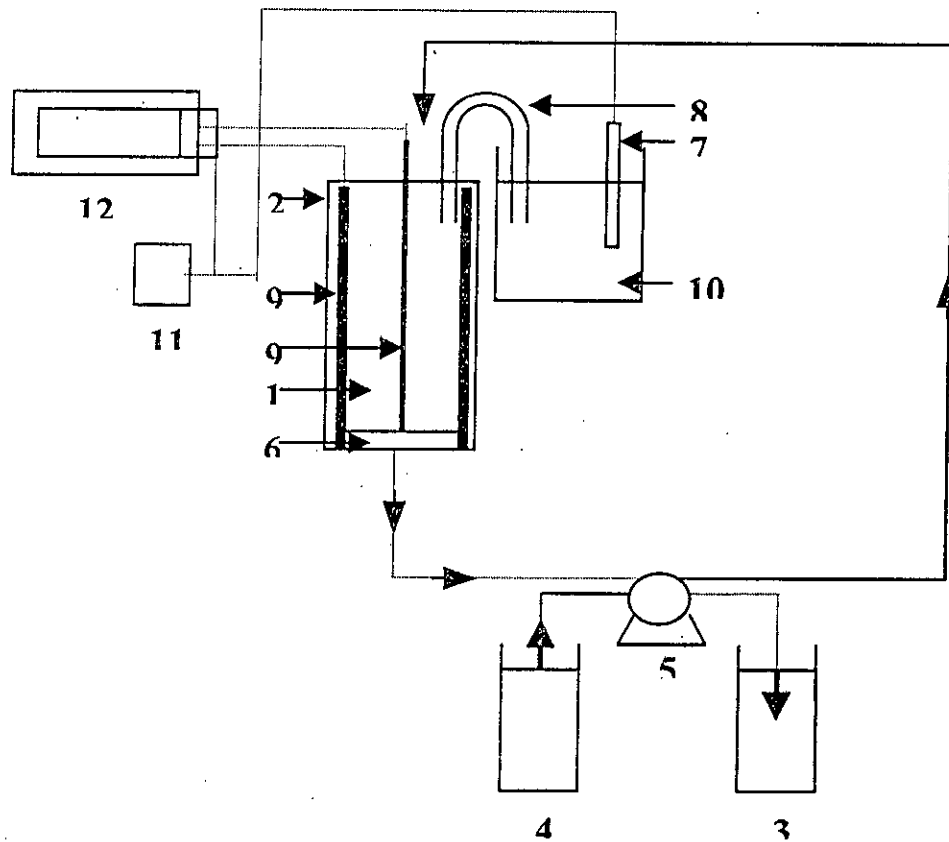


Figure N° 3 : Description de l'appareil utilisé pour l'électrosorption du phénol sur charbon actif en grains.

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1)- Charbon actif en grains | 2)- Colonne |
| 3)- Bac de récupération d'eau traitée | 4)- Bac d'alimentation en eau chargée |
| 5)- Pompe péristaltique | 6)- Laine de verre |
| 7)- Electrode de référence | 8)- Pont salin |
| 9)- Electrode en acier inoxydable | 10)- Solution de KCl (3M). |
| 11)- Millivoltmètre. | 12)- Potentiostat. |

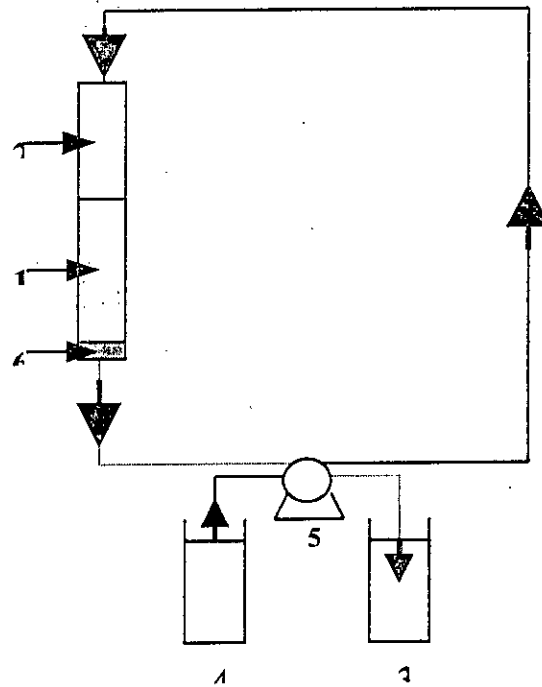


Figure N° 4 : Description de l'appareil utilisé pour l'adsorption classique du phénol sur charbon actif.

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1)- Charbon actif en grains | 2)- Colonne |
| 3)- Bac de récupération d'eau traitée | 4)- Bac d'alimentation en eau chargée |
| 5)- Pompe péristaltique | 6)- Laine de verre |

V-6- Détermination de la courbe d'étalonnage :

Une fois que les conditions de la validité de la loi de Beer-Lambert sont réalisées, on procède à la détermination de la courbe d'étalonnage en premier lieu de la façon suivante :

- On analyse des solutions étalons préalablement préparées, à diverses concentrations de phénol dans l'eau déminéralisée.

L'allure de la courbe obtenue $ABS = f(c)$ est une droite [figure N°05].

Par le biais de cette courbe d'étalonnage on arrive à déterminer les concentrations inconnues.

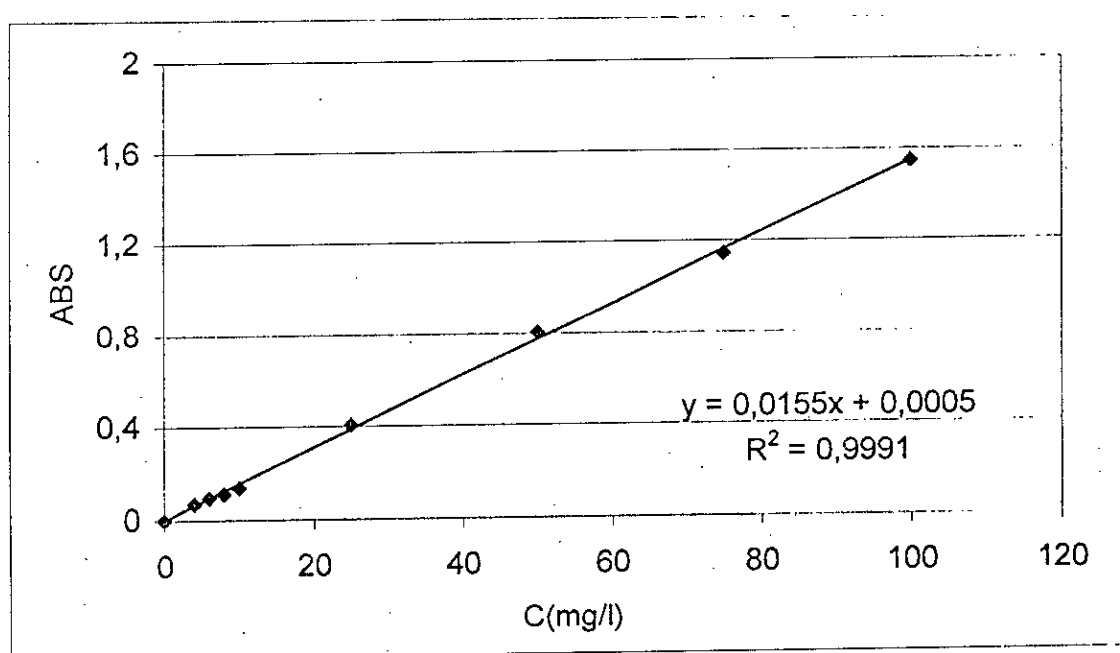


Figure N°05 : Courbe d'étalonnage de phénol.

Dans le cadre de cette étude, il nous a donc paru intéressant d'étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques vis à vis de l'adsorption et l'électrosorption de phénol sur charbon actif en grain. Pour ce composé, nous examinerons successivement les actions du potentiel, le débit volumique et la concentration de l'adsorbat.

CHAPITRE VI

Résultats expérimentaux.

VI-1- Influence du potentiel électrique:

Afin de pouvoir étudier l'influence du potentiel électrique on a travaillé avec les conditions opératoires suivantes : Pour un débit volumique de 10 ml/mn, une concentration de 200 mg/l de phénol, une hauteur du lit de 5 cm et une masse de charbon actif de 6,2 g, on fait varier la tension appliquée de -600 à +600mV/Ecs.

Les résultats obtenus nous ont permis de tracer l'évolution de la concentration de sortie en phénol en fonction du temps. Les courbes sont représentées sur la figure N°06.

En étudiant soigneusement ces courbes, la première des choses qu'on remarque est la grande influence du potentiel électrique vis-à-vis de l'adsorption du phénol sur charbon actif. Cela se voit par la variation des concentrations de sortie de phénol pour chacun des potentiels étudiés ; ces variations sont dues à l'adsorption de ce composé par le charbon actif, ce qui met en évidence l'application de l'hypothèse de Luckis.

En prenant comme référence le potentiel $E = 0$ (m V /Ecs) (adsorption classique). On remarque bien des variations de courbes à gauche et à droite de cette référence. Par exemple pour une concentration de sortie de 50 mg/l, les temps de percée diffère d'un potentiel à un autre. Donc afin de pouvoir choisir le meilleur potentiel on doit calculer les gains apportés par ce potentiel par rapport à la même référence, mais avant ce calcul, il est nécessaire de calculer les capacités d'adsorption en temps de percée de charbon actif pour chaque potentiel ainsi que ses caractéristiques.

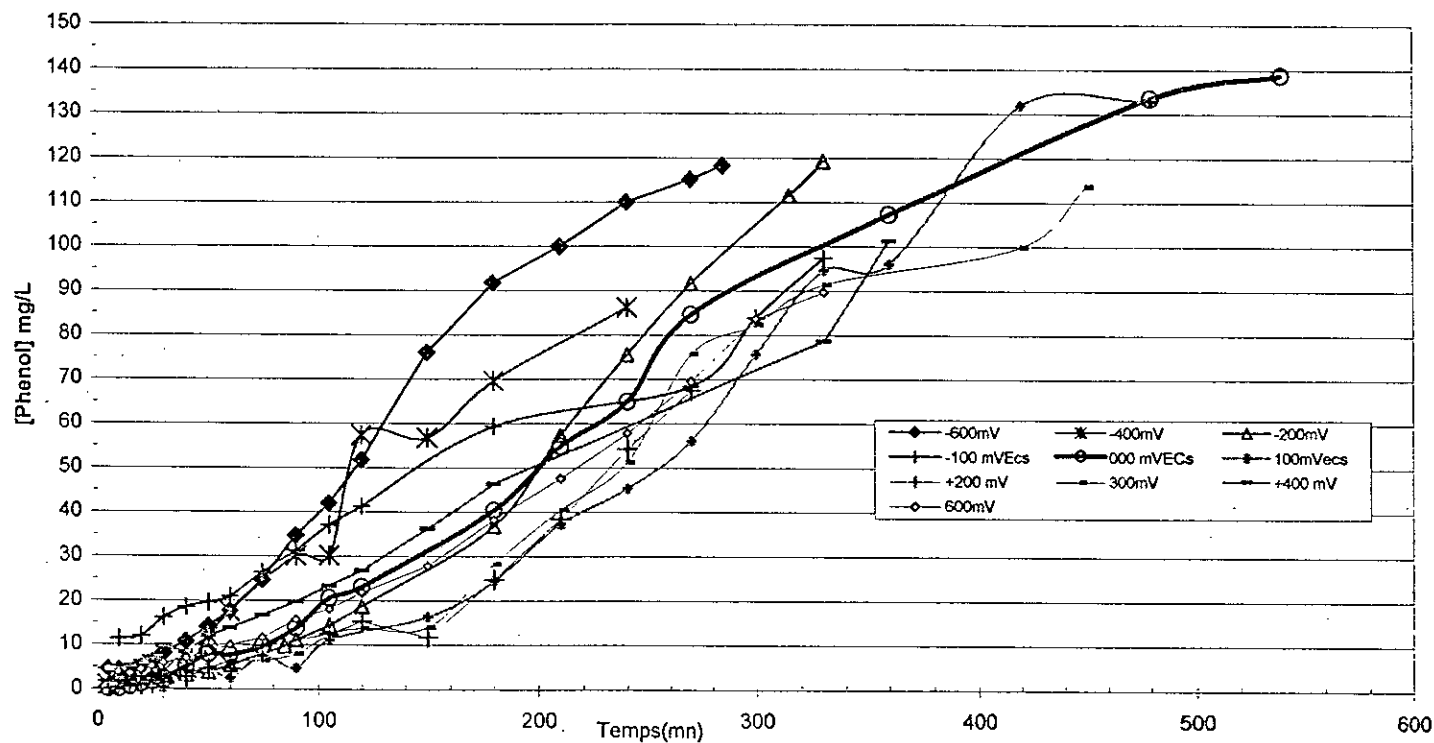


Figure N°6 : Evolution de la concentration de sortie en fonction du potentiel électrique appliqué.

Pour déterminer l'influence du potentiel électrique sur la dynamique d'adsorption, on doit déterminer certaines caractéristiques qui sont : La capacité fractionnaire du lit, les temps de percée et de saturation, les volumes traités au temps de percée et de saturation, la hauteur de la ZTM, la vitesse de déplacement de la ZTM et la capacité d'adsorption au temps de percée et de saturation. Les gains d'amélioration ont été calculés afin de pouvoir choisir le domaine de travail souhaitable, ceci pour l'influence des deux autres paramètres étudiés.

a) Temps de percée et le temps de saturation :

Les temps de percée et les temps de saturation sont les temps au bout desquels la concentration de sortie atteint respectivement 50 et 180 mg/l dans notre cas.

b) Les volumes traités au temps de percée et au temps de saturation :

Les volumes traités aux temps de percée et de saturation sont donnés par les équations suivantes :

$$V_p = Q t_p$$

$$V_s = Q t_s \quad \text{Avec } Q : \text{Le débit en (ml /mn)}$$

Le calcul nous permet d'avoir les résultats présentés sur la figure N°07 :

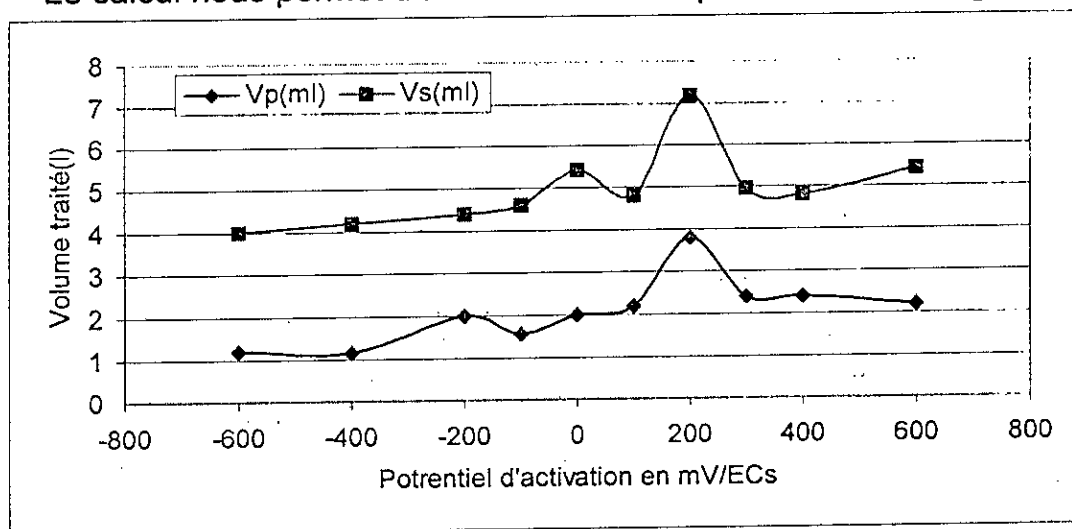


Figure N°07 : Evolution du volume traité en fonction du potentiel électrique

Le volume de percée augmente avec l'intensité du potentiel électrique jusqu'à une valeur qui est dans notre cas $V_p = 3,81$ (l) (figure N°07) au potentiel électrique = 200 mV/Ecs. Pour un potentiel supérieur à ce dernier on remarque le phénomène d'électrolyse qui limite notre champ d'action.

De la figure N° 07, on remarque l'augmentation du volume de saturation avec l'intensité du champ électrique et ceci est dû à deux critères :

- Premièrement, c'est dû à la stabilisation du volume de percée qui entraîne une non saturation du lit.

- Deuxièmement, le champ électrique fait accélérer le déplacement des particules phénolées, donc une pénétration profonde à l'intérieur des macro-pores et micro-pores. Ce champ par conséquent ne permet pas aux particules un choix préférentiel du site.

Ces deux causes vont entraîner une augmentation de la capacité d'adsorption d'où une augmentation de volume de saturation.

c) Capacité fractionnaire :

La capacité fractionnaire d'un lit mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Elle indique quelle est la fraction du solide qui participe au phénomène d'adsorption. On la définit comme étant la quantité d'adsorbat effectivement éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant à l'intérieur de la zone de transfert de matière [28].

Pour calculer cette capacité fractionnaire on utilise l'équation du tableau N°08 de la partie théorique

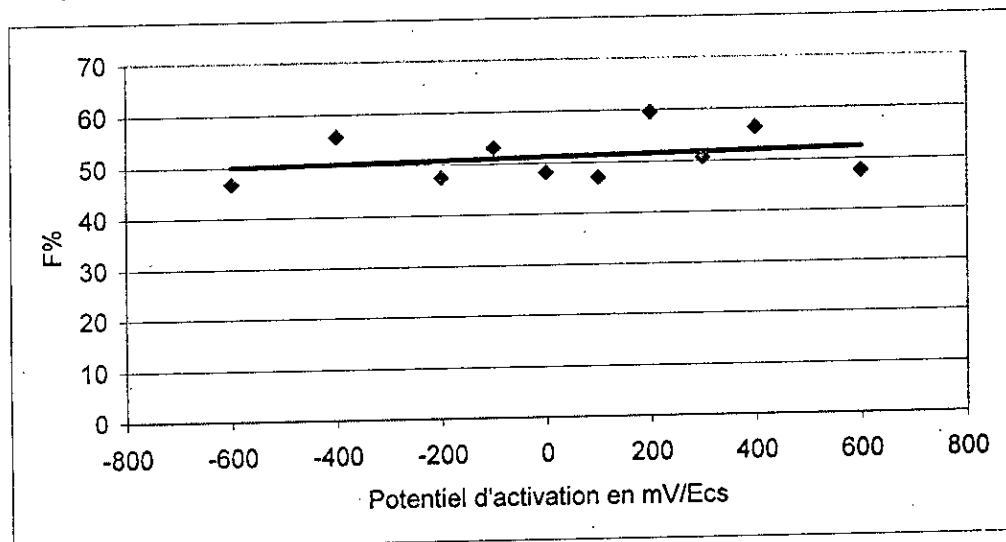


Figure N° 8 : Evolution de la capacité fractionnaire en fonction du potentiel électrique.

Comme on l'a déjà défini, la capacité fractionnaire est une caractéristique de l'adsorbant – adsorbat, et c'est ce que nous montre la figure N°8 ou la courbe nous permet d'observer que le fait d'augmenter le potentiel entre les deux électrodes n'entraîne pas une amélioration notable de la capacité fractionnaire, mais une meilleure amélioration se voit à $E = 200$ mV/Ecs qui dans notre cas donne $F = 59,56\%$.

d) La hauteur de la ZTM (Hz) :

La hauteur de la zone de transfert de matière est considérée comme une vitesse d'adsorption, plus la hauteur est faible plus l'adsorption est meilleure.

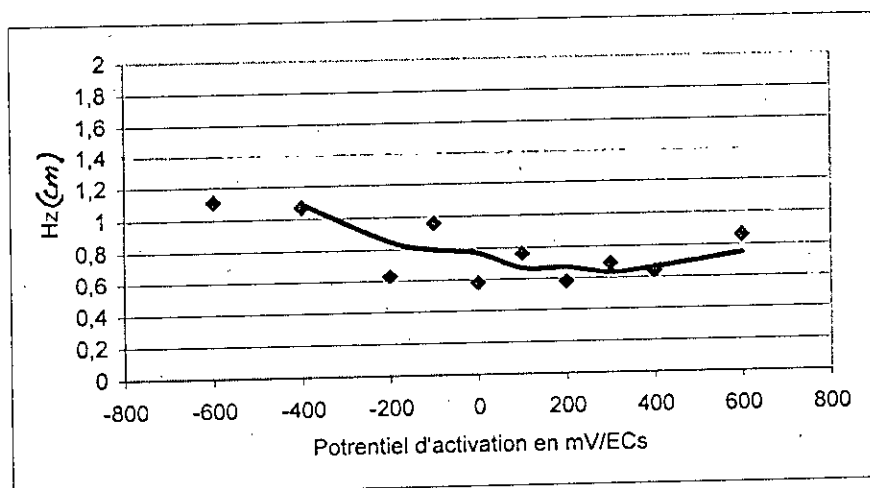


Figure N° 9 : Evolution de la hauteur de la ZTM en fonction du potentiel appliqué

On peut calculer cette hauteur par l'équation du tableau N°8 de la partie théorique. Cette équation nous a permis d'avoir les résultats représentés sur la figure N° 09.

Selon la courbe de la figure N°09, aux faibles potentiels, la hauteur de ZTM diminue d'où la diminution de la vitesse de déplacement des particules de phénol.

Une amélioration est remarquable à une tension ($E = 200$ mV/Ecs) où la hauteur de ZTM = 0,58 cm. Au-delà de cette tension on remarque son augmentation avec l'augmentation du potentiel électrique, ce qui entraîne l'augmentation de la vitesse de déplacement des particules de phénol.

e) Vitesse de déplacement de la ZTM (U_z).

La vitesse de déplacement de la ZTM est l'une des caractéristiques les plus importantes ; elle détermine le temps de fonctionnement du lit.

L'équation calculant U_z est donnée dans le tableau N° 08 de la partie théorique.

Cette équation nous permet d'avoir les résultats représentés sur la figure N°10.

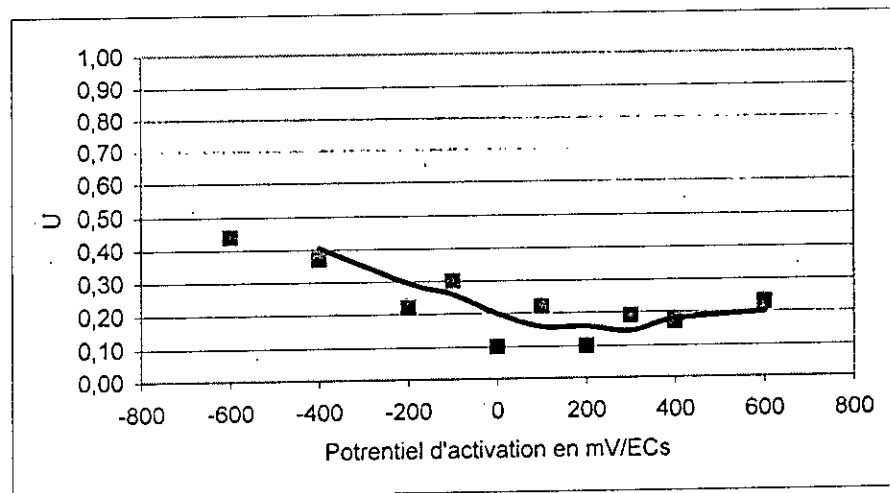


Figure N°10 : Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction du potentiel appliqué.

La vitesse de déplacement de la ZTM diminue avec l'augmentation du champ électrique au-delà de $E = 200$ mV/ECs. L'augmentation de Hz entraîne une non saturation des sites d'où une adsorption à l'intérieur de la ZTM et par conséquent une diminution de U_z .

f) Capacité d'adsorption au temps de percée.

C'est la quantité de phénol éliminé au point de percée par gramme de charbon actif. Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$X_p = \frac{\int_0^{v_p} (C_0 - C) dV}{m} = \frac{QC_0 t_p - Q \int_0^{t_p} C dt}{m} \quad (22)$$

avec $Q =$ débit volumique = 10 ml/mn

$C_0 =$ concentration initiale du phénol = 200 mg/l

$C_i =$ concentration instantanée en phénol (mg/l).

$M =$ masse de charbon actif = 6,2 g qui correspond à la hauteur de lit de 5 cm.

$T_p =$ temps de percée correspondant à 50 g/l.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure N°11

g) Capacité d'adsorption au temps de saturation.

C'est la quantité du phénol éliminée par gramme de charbon actif, elle est calculée graphiquement à partir de l'équation suivante :

$$X_S = \frac{\int_0^{V_S} (C_0 - C_i) dv}{m} = \frac{Q C_0 t_S - Q \int_0^{t_S} C_i dt}{m} \quad (23)$$

Q = 10ml/ min

m= 6,2 g de charbon actif

ts= temps de saturation correspondant à 160 mg/l de phénol

Les resultats de ce calcule sont rassemblés sur la figure N° 11

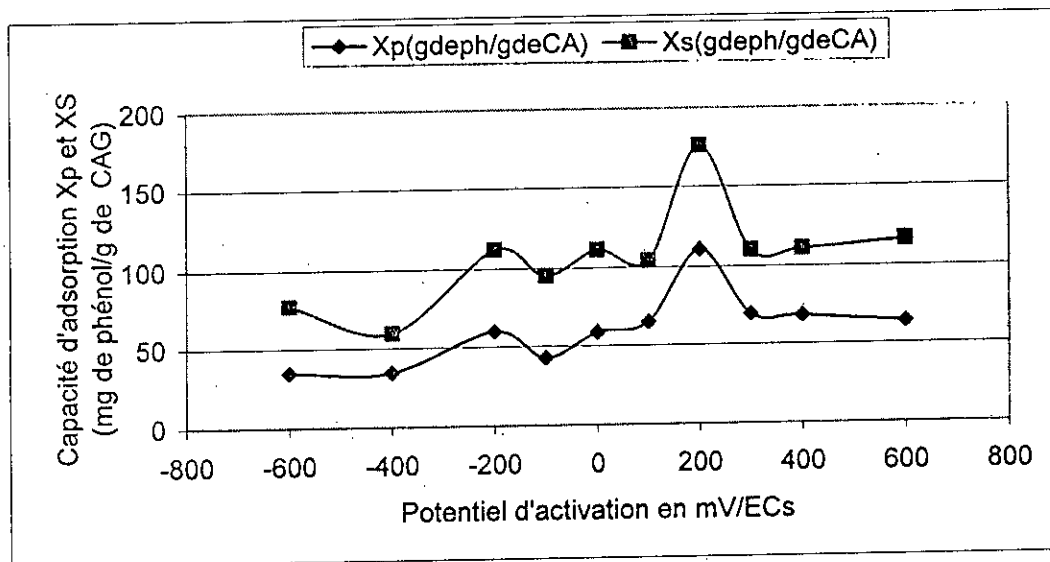


Figure N° 11 : Evolution de la capacité d'adsorption X_p et X_s en fonction du potentiel appliqué.

Les capacités d'adsorption X_p et X_s ont les mêmes allures que V_p et V_s respectivement. Elles augmentent avec l'augmentation du potentiel électrique jusqu'à une valeur limite $E = 200$ mV/Ecs ou les quantités du phénol éliminées X_p et X_s sont respectivement 110,8 et 179,19 mg de phénol/g de charbon actif. (figure N° 11).

Au-delà de $E = 200$ mV/Ecs, on remarque une diminution de X_s et cela est dû à la saturation de charbon actif, qui une fois saturé, n'élimine de phénol et il faut procéder alors à la régénération.

Le gain d'amélioration

Cette caractéristique nous permet de déduire le meilleur courant correspondant à une meilleure adsorption. Il est calculé à partir de la relation suivante :

$$\%(gain) = \frac{X_{p1} - X_{p0}}{X_{p0}} \quad (24)$$

X_{p1} = capacité d'adsorption d'un courant x .

X_{p0} = capacité d'adsorption du courant référentiel = 0 mV/Ecs.

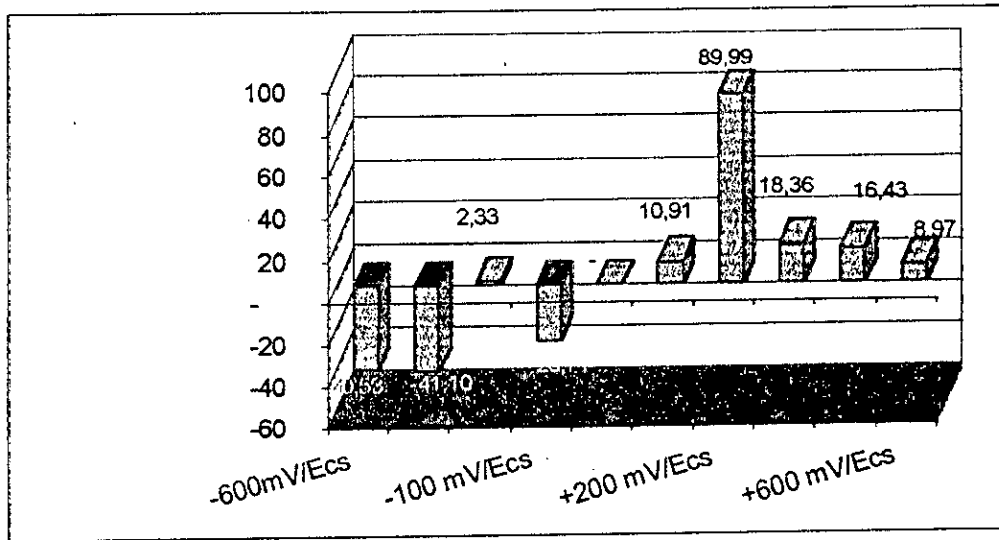


Figure N° 12 : Evolution du gain en fonction du potentiel appliqué.

Le gain nous permet de connaître le potentiel préférable correspondant à une meilleure adsorption. Selon la figure N° 12, cela se voit à $E = 200$ mV/Ecs ou le rendement atteint est de l'ordre de 90 % en le comparant au potentiel de référence qui est $E = 0$ mV/Ecs (figure N°12). Une autre étude qui a été faite sur l'adsorption du fluor sur l'alumine activée par H.Lounici et al[38], ont trouvé un gain d'amélioration de 60% .

Les mêmes travaux ont montré que la meilleure capacité d'adsorption X_p ou X_s se manifestent à $E = 100$ mV/Ecs. Dans notre cas ces capacités se manifestent à $E = 200$ mV/Ecs

Donc pour la suite de notre étude concernant l'influence du débit et la concentration du phénol sur l'électrosorption on a travaillé avec ce même potentiel ($E = 200$ mV/Ecs.)

VI- 2. Etude de l'influence du débit

La méthodologie de l'étude de l'influence du débit sur la sorption et l'électrosorption du phénol sur CAG a consisté à fixer tous les autres paramètres autre que le débit et à faire varier ce dernier dans l'intervalle de (5 ml/min. à 30 ml/min).

Les conditions opératoires sont :

- Hauteur du lit = 5 cm.
- Potentiel appliqué $E=200$ mV/Ecs
- Concentration initiale en phénol = 200 mg/l.
- Température 25,6 °C.
- Quantité de C.A.G utilisé 6,2 gr.

La série concernant l'adsorption sans application d'un potentiel électrique reprend les mêmes conditions cités ci dessus sans évidemment la valeur du potentiel appliqué qui est de 0 mV/Evs correspondant à la cellule de référence.

L'obtention des valeurs désirées des débits utilisés se fait par simple calibrage du couple pompe Watson et du diamètre des conduits utilisés.

Au cours des manipulations, nous avons prélevé à intervalles réguliers des échantillons à la sortie de la colonne d'adsorption, et chaque échantillon est ensuite analysé. Ainsi, nous suivons d'une manière instantanée la cinétique d'adsorption du phénol.

En renouvelant les manipulations pour couvrir tout le domaine des débits à étudier, nous obtenons les courbes en « S » allongées caractéristiques de l'adsorption sur colonne.

Cela nous a permis de tracer l'évolution de la concentration de sortie en fonction du débit volumique (figure N°13 et 14) pour l'électrosorption et adsorption classique du phénol sur charbon actif respectivement.

Ces courbes nous montrent l'influence du débit sur l'électrosorption ($E = 200$ mV/Ecs) et l'adsorption classique ($E = 0$ mV/Ecs) du phénol sur charbon actif en grains. Selon ces courbes on remarque qu'aux faibles débits (5-10 ml/mn) on a des temps de percée plus élevés qu'au grand débit (15-20-30 ml/mn), donc la capacité d'adsorption est plus performante dans le domaine à faible débit.

Comme exemple : à une concentration de sortie de 25 mg/l on a un temps de percée de 240 mn à 10 ml/mn en le comparant à un débit de 30 ml/mn où le temps de percée est de 15 mn, en électrosorption, par contre en adsorption classique à la même concentration de sortie, pour un débit de 10 ml/mn on a un temps de percée de 130 mn, à 30 ml/mn on a un temps de percée de 14 mn. A partir de là il y a deux observations à mettre en évidence.

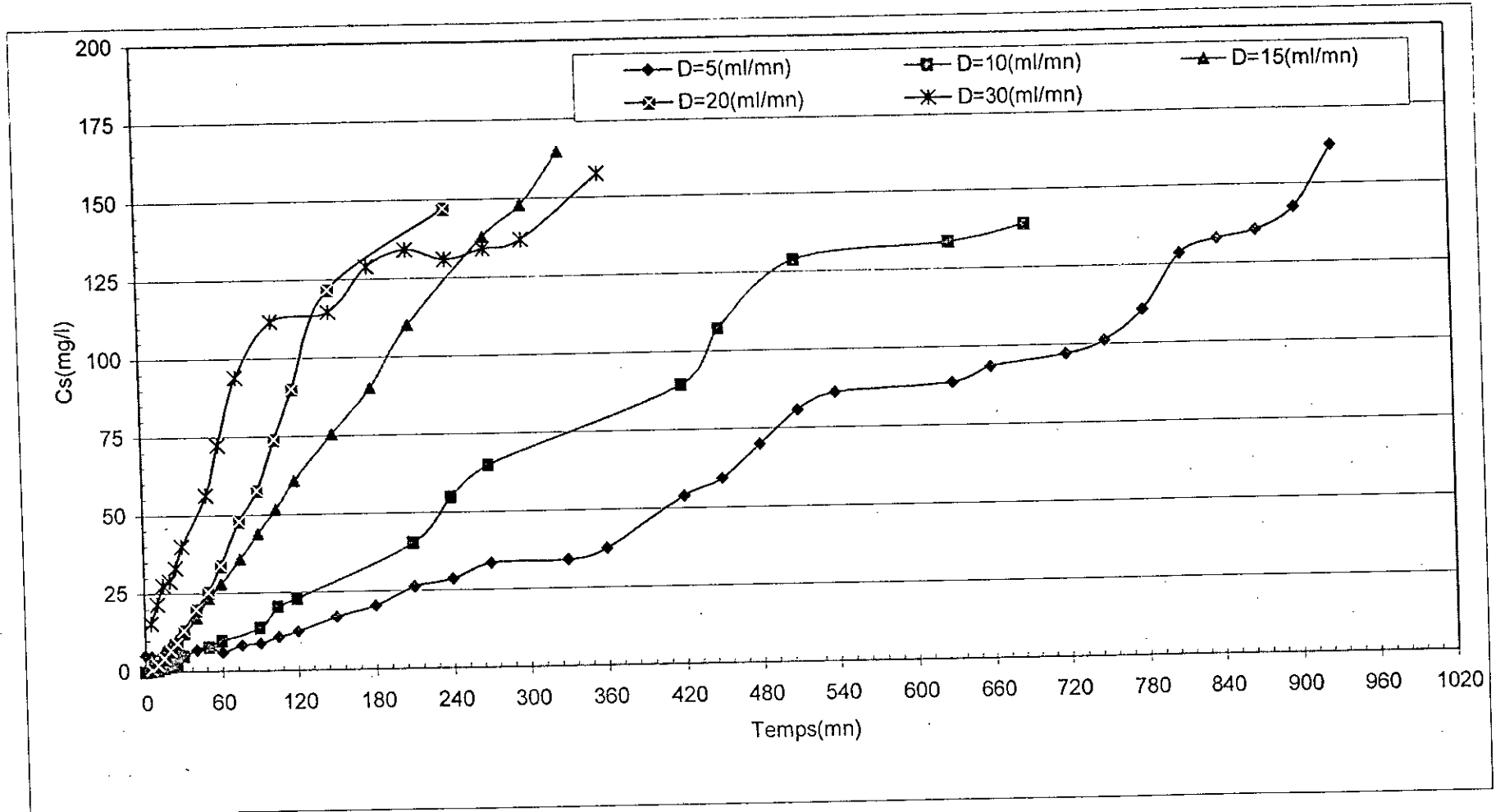


Figure N°13: Evolution de la concentration de sortie en fonction du débit (électrosorption)

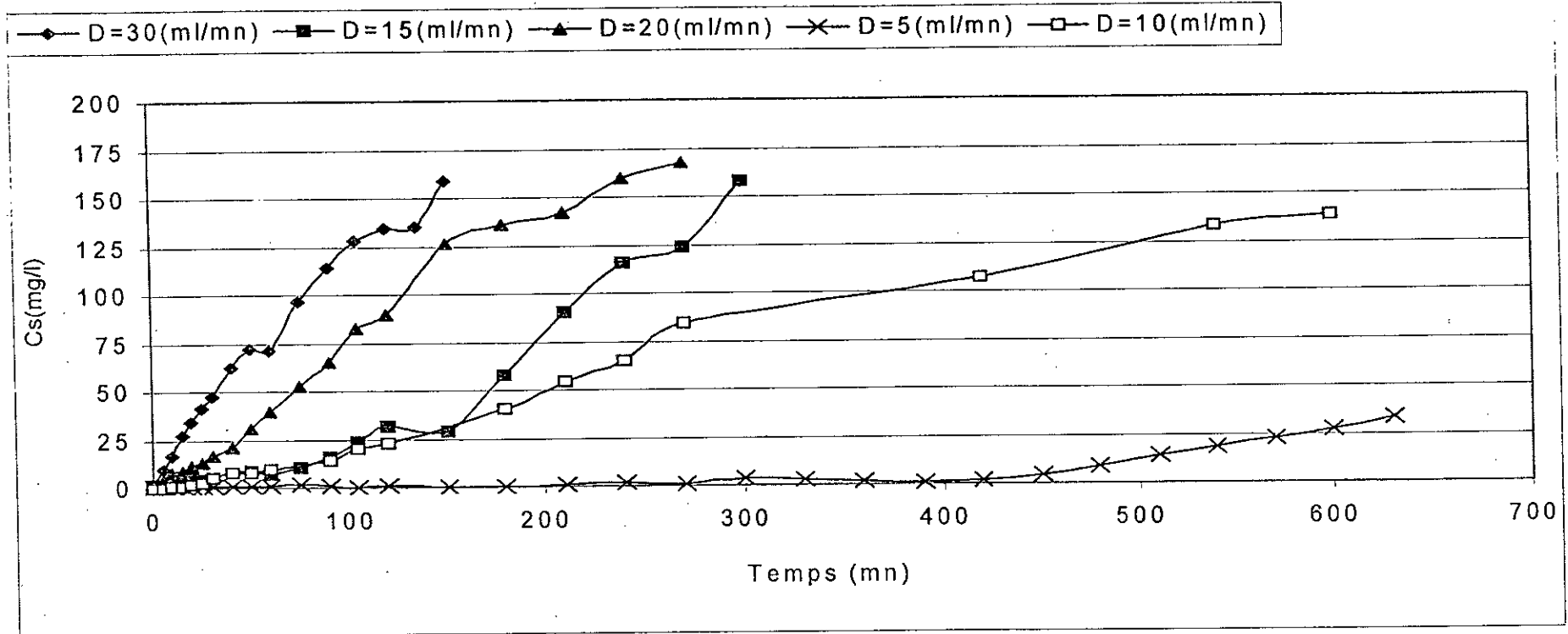


Figure N°14: Evolution de la concentration de sortie en fonction du débit (adsorption classique)

- La première est que les temps de percée sont plus faibles aux grands débits qu'aux faibles débits.
- La deuxième observation qu'on peut tirer est que les temps de percée sont moins courts en électrosorption qu'en adsorption classique.

Pour étayer ces observations, il est nécessaire de calculer les caractéristiques dynamiques de l'adsorption du phénol sur charbon actif en grains, pour la première observation et le gain d'amélioration à $E = 200$ mV/Ecs par rapport à l'autre qui est la référence ($E = 0$ mV/Ecs) pour la deuxième observation.

a) Le volume de percée (V_p) :

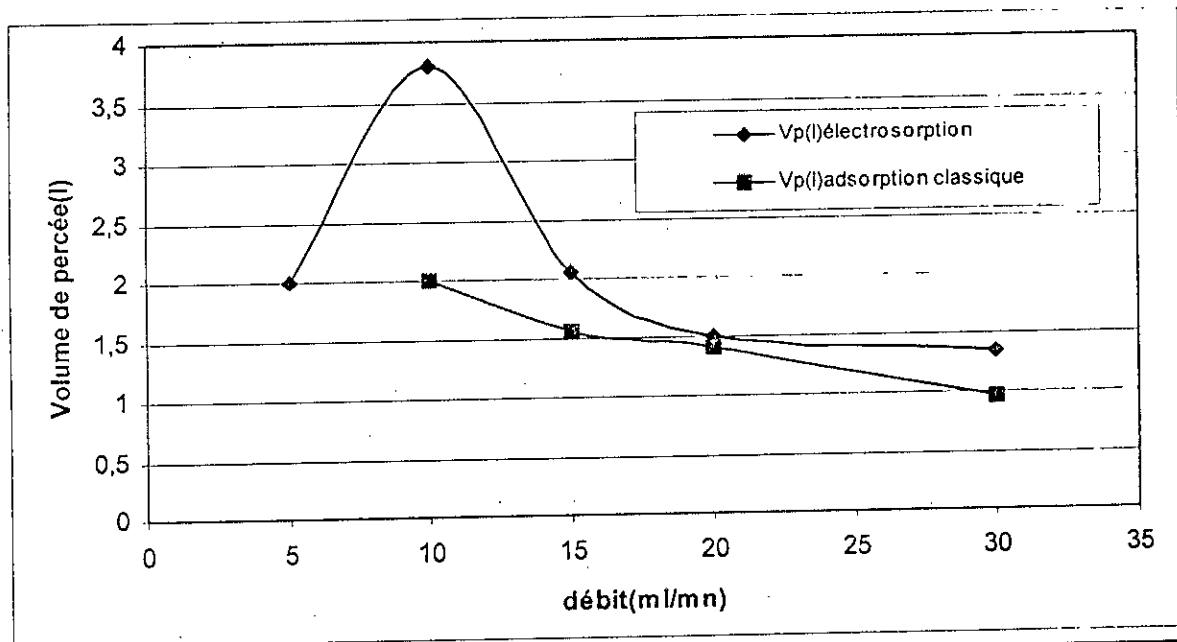


Figure N°15: Evolution du volume de percée en fonction du débit.

Le volume de percée diminue avec l'augmentation du débit. L'augmentation du débit entraîne une augmentation de la quantité du phénol arrivant à la colonne et donc une adsorption rapide, ce qui diminue le temps de percées et le volume de percée respectivement (figure 15) cela se voit à $E = 200$ mV/Ecs et à $E = 0$ mV/Ecs, mais ce qu'on peut constater c'est qu'en électrosorption les temps de percée sont plus élevés qu'en adsorption classique. Donc notre charbon actif a plus de capacité d'adsorption à $E = 200$ mV/Ecs qu'à $E = 0$ mV/Esc

b) Volume de saturation (V_s) :

La figure N°16 nous montre que le volume de saturation diminue à faible débit, mais à partir d'un certain débit (dans notre cas à 20 ml/mn) Le volume de saturation augmente jusqu'à une valeur optimale.

En comparant les volumes de saturation à 10 ml/mn en électrosorption et en adsorption classique on remarque bien que les volumes de saturation sont un peu plus élevés dans le premier cas que dans le deuxième cas.

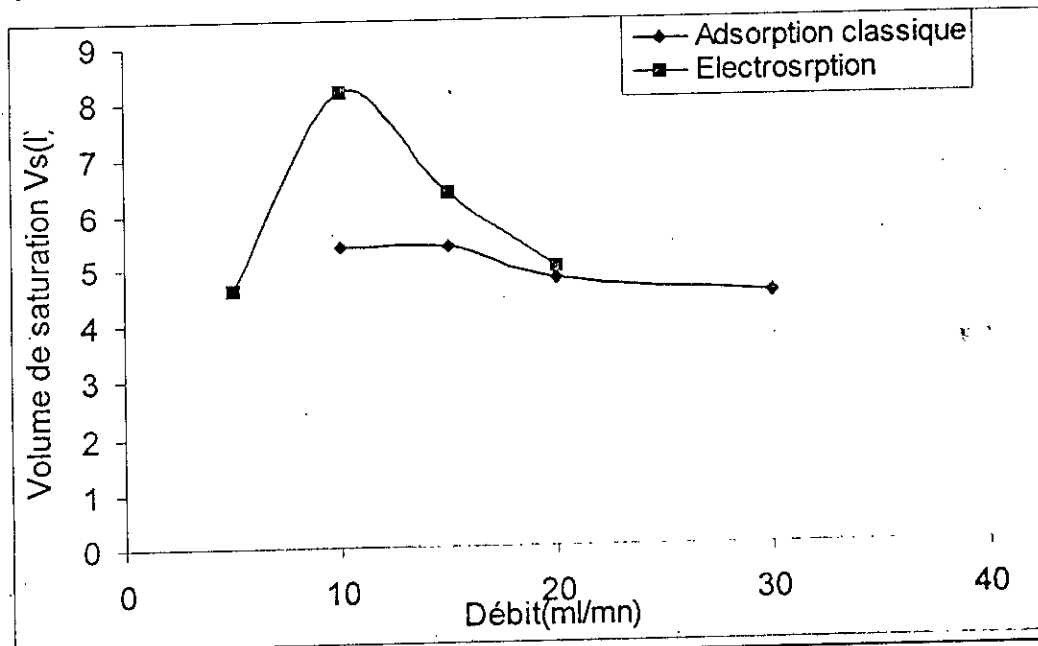


Figure N°16: Evolution du volume de saturation en fonction du débit

Les volumes de saturation trouvés à $E = 200 \text{ mV/Ecs}$ sont plus grands que ceux trouvés à $E = 0 \text{ mV/Ecs}$, donc la saturation du charbon actif est plus rapide en adsorption classique qu'en électrosorption du phénol sur charbon actif. A 10 ml/mn un gain en électrosorption est supérieur que celui de l'adsorption classique (figure 16).

c)- Capacité fractionnaire F :

La capacité fractionnaire diminue légèrement avec le débit. On peut expliquer cela par le fait d'augmenter le débit ne permet pas l'établissement de la ZTM, mais elle reste toujours une caractéristique du système adsorbant – adsorbant (figure 17)

L'ensemble des résultats trouvés en électrosorption et en adsorption classique sont proches l'un de l'autre à cause de cette caractéristique.

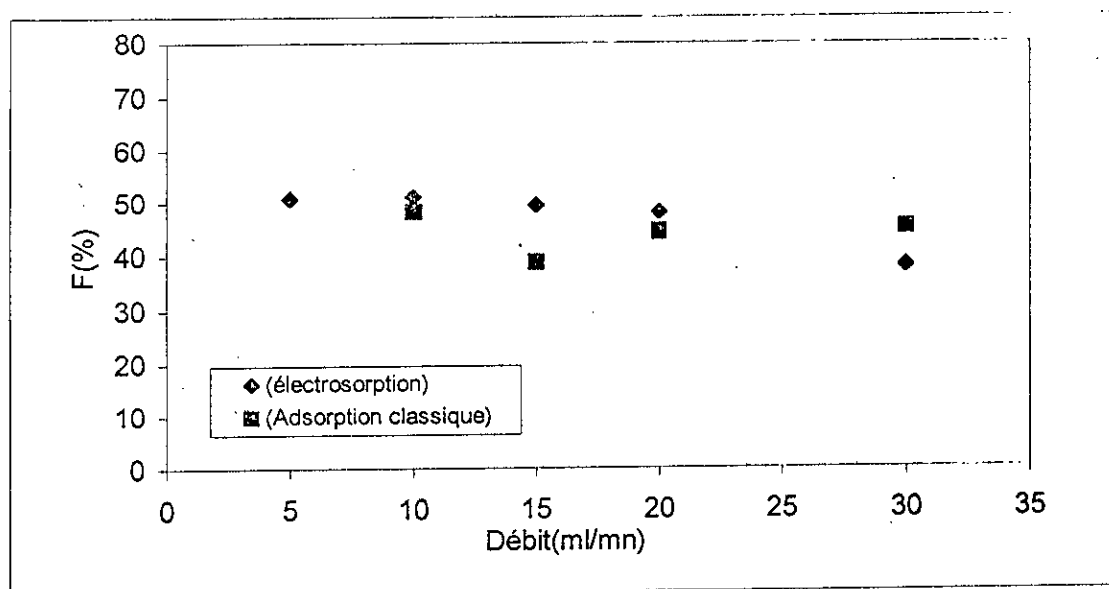


Figure N°17 : Evolution de la capacité fractionnaire en fonction du débit

d) Hauteur de la ZTM (Hz)

La hauteur de la ZTM augmente avec le débit. Ceci est dû à l'augmentation de la vitesse de déplacement des particules de phénol, donc plus le débit est grand plus la hauteur de la ZTM augmente, plus l'adsorption est faible, ce qui explique qu'il est souhaitable de travailler à faible débit et en électrosorption pour avoir une meilleure adsorption du phénol sur charbon actif (figure 18). Une certaine différence se voit à un débit de 30 ml/mn à $E=200$ mV/Ecs par rapport à $E=0$ mV/Ecs.

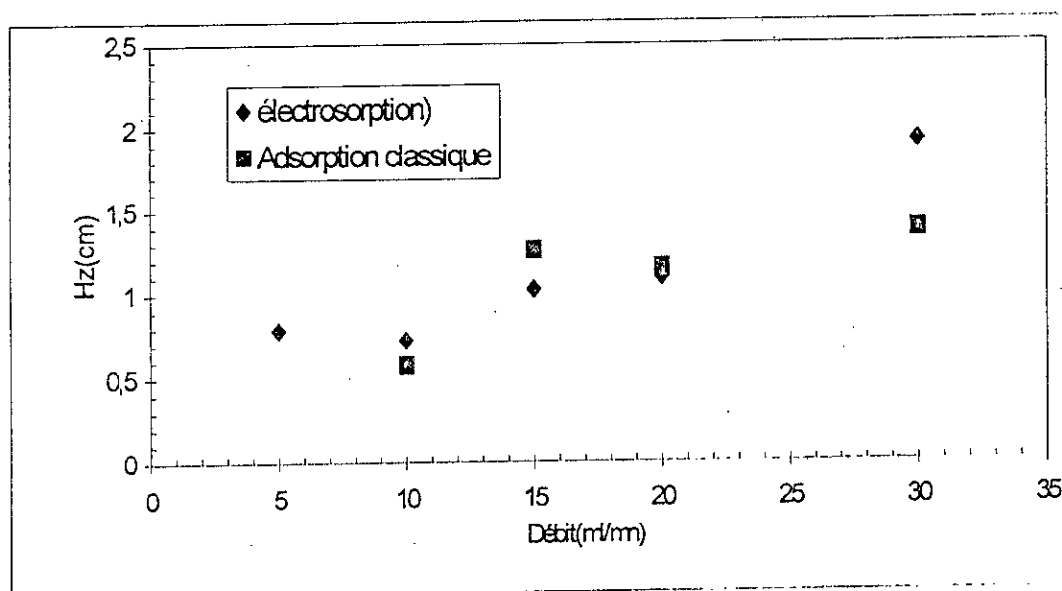


Figure N°18 : Evolution de la hauteur de la ZTM en fonction du débit.

e)- Vitesse de déplacement de la ZTM :

La vitesse de déplacement de la ZTM (U_z) augmente avec le débit à cause de l'augmentation de la quantité de phénols adsorbés à l'intérieur de la ZTM et à l'encombrement stérique (figure 19). Cette vitesse est atteinte plus rapidement à $E = 0$ mV/Ecs qu'à $E = 200$ mV/Ecs.

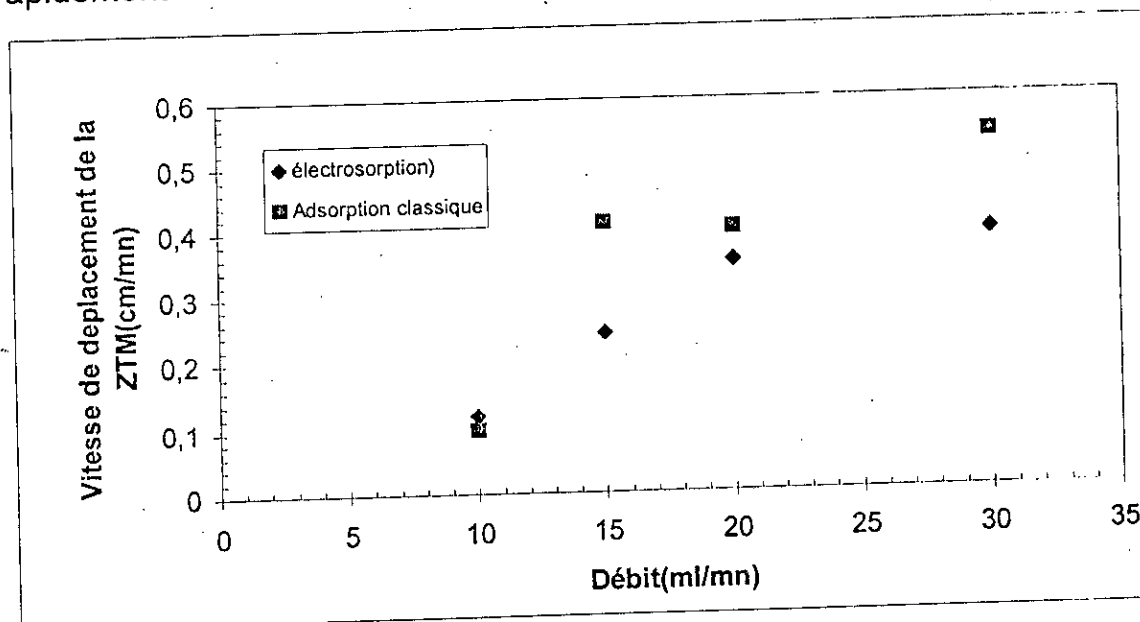


Figure 19: Évolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction du débit.

f)- La capacité d'adsorption au temps de percée X_p (mg de phénol/g de charbon actif) :

La capacité d'adsorption au temps de percée X_p diminue avec l'augmentation du débit. Le fait d'augmenter le débit, la hauteur de la ZTM ainsi que sa vitesse de déplacement vont augmenter ce qui fait diminuer la quantité du phénol éliminée par gramme de charbon actif,

Toutefois, nous observons que quelque soit le débit appliqué, les valeurs des capacités d'adsorption obtenues sont meilleures dans le cas où un potentiel électrique est appliqué comparativement à l'adsorption classique du phénol sur charbon actif en grains.

Comme exemple, en électrosorption, à un débit de 10 ml/mn et au temps de percée correspondant à la concentration de sortie de 25 mg/l, X_p est égale à 110,8 mg de phénol par gramme de charbon actif. Par contre, en adsorption sans application du potentiel électrique et toujours pour le débit et la même concentration de sortie, X_p n'est que de 58,32 mg de phénol adsorbé par gramme de charbon actif.

Nous pouvons conclure que quel que soit le débit utilisé, l'amélioration de la capacité d'adsorption due à l'application d'un potentiel électrique est certaine et ce qu'il fallait démontrer.

X_p à $E=200$ mV/Ecs est plus grand que celle à $E=0$ mV/Ecs (Figure N°20).

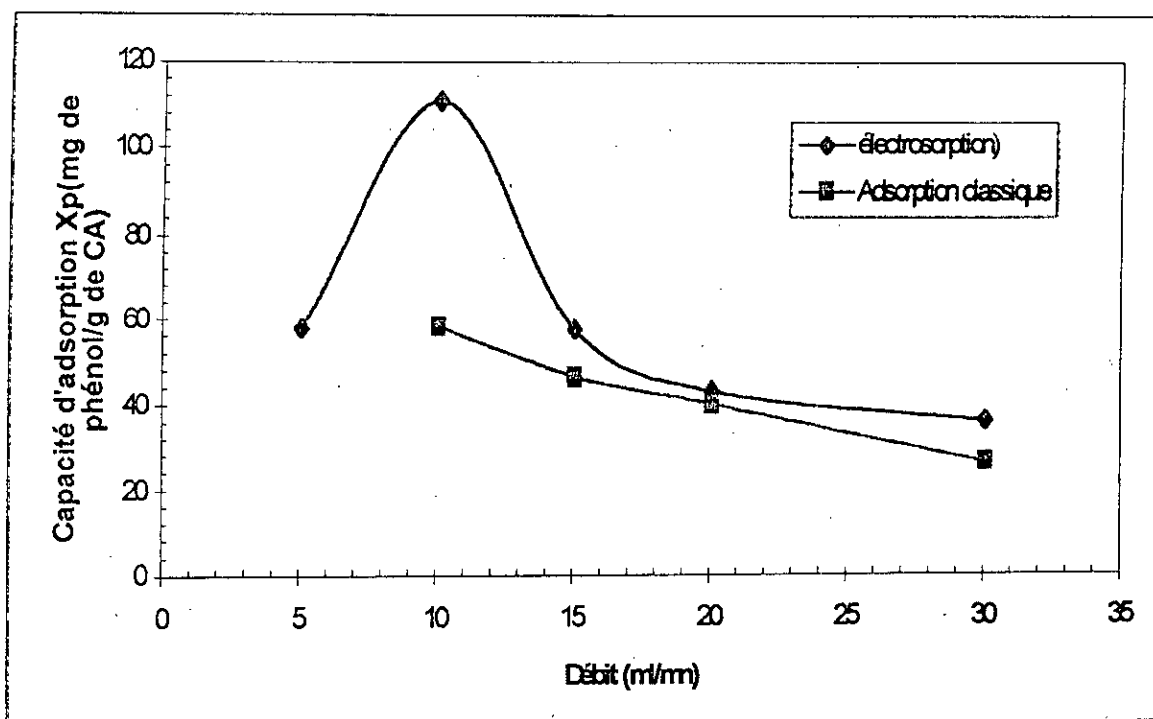


Figure 20: Evolution de la capacité d'adsorption X_p en fonction du débit.

g)- La capacité d'adsorption au temps de sortie X_s mg du phénol/g de charbon actif :

Selon la figure N° 21 on remarque que les volumes de saturation sont plus élevés en électrosorption qu'en adsorption classique. Une valeur optimale a été trouvée à $E=200\text{mV/Ecs}$ et un débit de 10 ml/mn qui est amplifié par rapport à $E=0\text{mV/Ecs}$, le même phénomène est observé à un débit de 30 ml/mn

Toutefois, on observe toujours une amélioration dans le système électrosorption par rapport à l'adsorption classique. Par exemple à un débit de 15 ml/mn et une concentration de sortir de 50 mg/l à $E=200\text{ mV/Ecs}$ on a $X_s=131,37$ mg de phénol par g de charbon actif par contre à $E=0\text{ m/Ecs}$ $X_s=93,63$ mg de phénol par g de charbon actif (Figure N° 21).

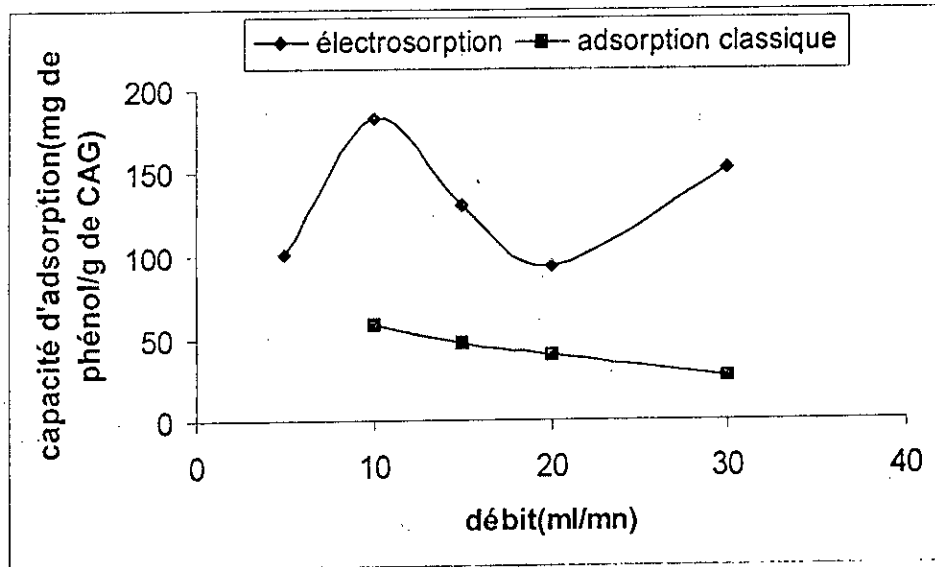


Figure N°21: Evolution de la capacité d'adsorption X_s en fonction du débit.

Après avoir étudié toutes ces caractéristiques, il est intéressant de calculer le gain à 200 mV/Ecs par rapport à $E = 0$ mV/Ecs et cela afin de savoir répondre aux questions suivantes :

- Est-ce que les gains apportés par ce potentiel électrique sont les mêmes pour tous les débits et par conséquent est ce que ce même potentiel en le comparant au potentiel de référence qui est de 0 mV/Ecs est performant pour tous les débits, si c'est non quel est le débit le plus performant?

Toutes ces questions vont être éclaircies après avoir calculé ces gains d'amélioration.

Calcul de gain d'amélioration :

Cette caractéristique nous permet de déduire le meilleur débit correspondant à une meilleure adsorption du phénol sur charbon actif en grains. Il est calculé à partir de la relation suivante :

$$\text{gain} = \frac{X_{P1} - X_{P0}}{X_{P0}} \quad (\%) \quad (25)$$

X_{P1} : Capacité d'adsorption au temps de percée d'un débit X à 200 mV/Ecs.

X_{P0} : La capacité d'adsorption au temps de percée d'un débit X à 0 mV/Ecs qui est la référence.

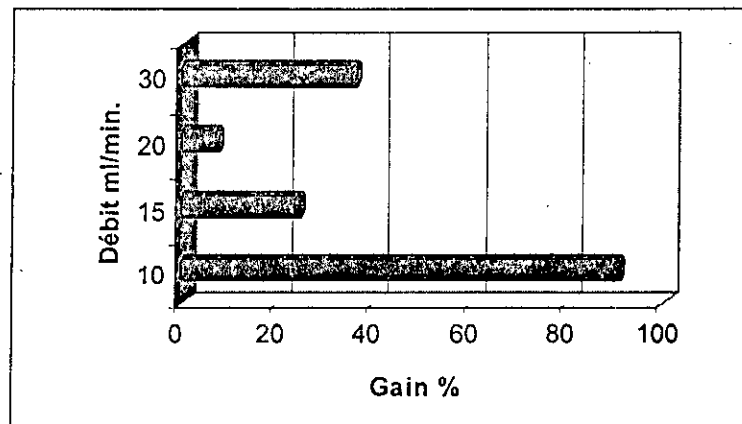


Figure N°22 : Evolution du gain d'amélioration du débit de l'électrosorption par rapport à l'adsorption classique.

Comme on le remarque, ce potentiel appliqué à l'électrosorption du phénol apporte un gain d'amélioration très important par rapport à l'adsorption classique ceci est remarquable surtout un débit de 10 ml/mn où le gain apporté est de 90 %, mais cette amélioration diminue pour les autres débits, donc ce n'est pas évident que ce potentiel apporte le même gain pour tous les débits (figure 22).

Afin de pouvoir assurer une meilleure adsorption du phénol sur charbon actif, il est préférable de travailler dans notre cas à un débit de 10 ml/mn et pour cela on va garder le même débit pour l'étude de l'influence de la teneur initiale du phénol (mg/l) qui fera l'étude du chapitre suivant soit à $E = 200$ mV/Ecs ou $E = 0$ mV/Ecs.

V-3- Etude de l'influence de la teneur initiale en phénol

Afin de pouvoir étudier l'influence de ce paramètre, on va travailler à un débit volumique de 10 ml/mn, une hauteur de 5 cm et une tension appliquée de 200 mV/Ecs pour l'électrosorption et E=0mV/Ecs pour l'adsorption classique du phénol sur charbon actif en grains, on fait varier la concentration initiale en phénol de 100 à 400 mg/l.

Les résultats à E=0mV/Ecs et E=200mV/ sont représentés sur les figures N°23.et 24 respectivement

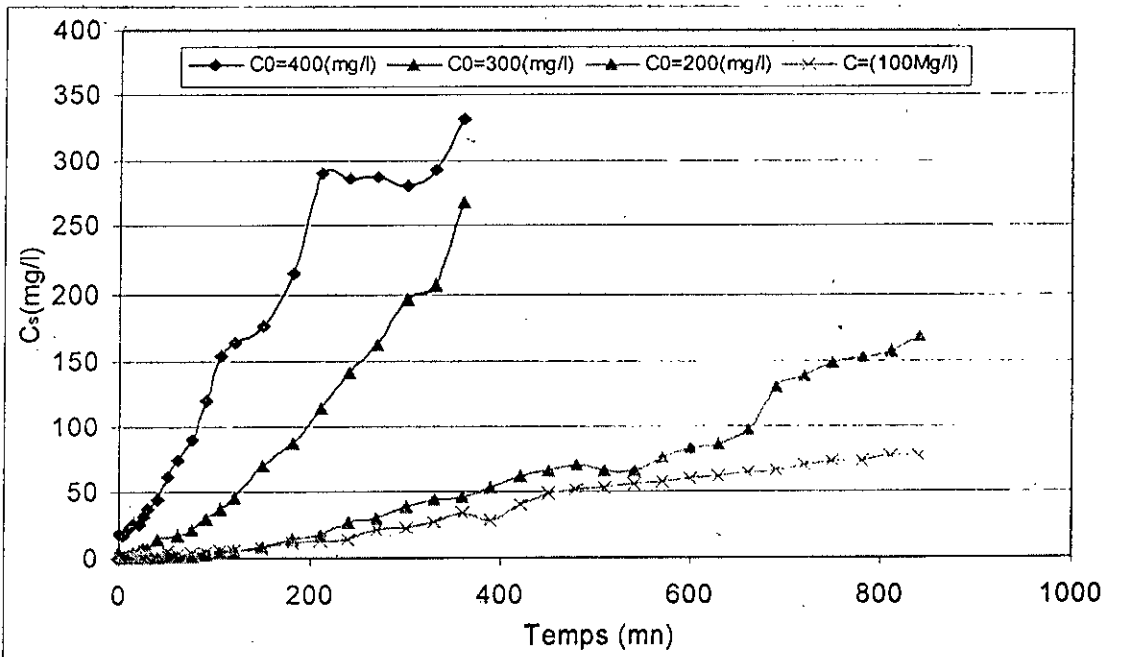


Figure N°23 : Evolution de la concentration de sortie en fonction de la teneur du phénol (E=0mV/Ecs)

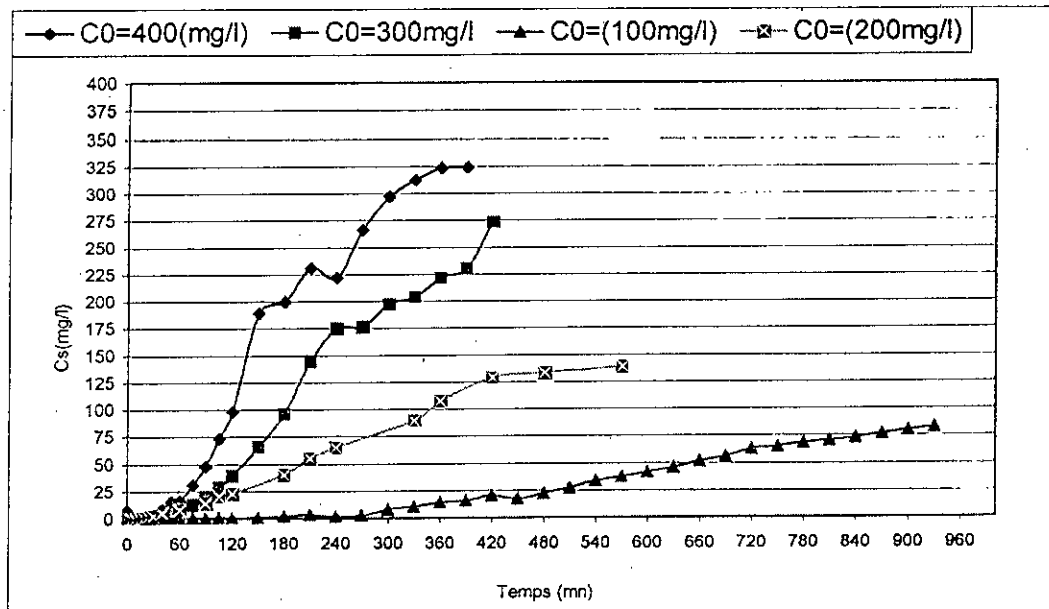


Figure N°24: Evolution de la concentration de sortie en fonction de la teneur du phénol (E=200mV/Ecs)

Il est clair d'après ces figures que la teneur initiale en phénol influence sur l'évolution de la concentration de sortie du phénol. Cela est dû à la capacité d'adsorption du charbon actif en grains. A travers ces deux figures, il y a deux importantes remarques à tirer :

- La première est que les temps de percée diminuent avec l'augmentation de la teneur initiale du phénol. Donc la capacité d'adsorption est plus grande en faible teneur initiale (100-200 mg/l) qu'en forte teneur initiale en phénol, comme exemple : une concentration de sortie de 50 mg/l à une teneur initiale du phénol de 200 mg/l, on a $X_p = 110,8$ mg de phénol/g de charbon actif. Par contre à la même concentration de sortie et une teneur initiale en phénol de 300 mg/l $X_p = 47,58$ mg de phénol/g de charbon actif.

La deuxième, est que les capacités d'adsorption du phénol sur charbon actif en adsorption classique ($E=0$ mV/Ecs) sont plus petites que celles en électrosorption ($E=200$ mV/Ecs). Si on prend une teneur initiale du phénol de 200 mg/l et une concentration de sortie de 50 mg/l on remarque que $X_p=110,8$ mg de phénol/g de charbon, en la comparant à celle trouvée à $E=0$ mV/Ecs à la même concentration de sortie et la même teneur initiale du phénol qui est de 58,32 mg de phénol/g de charbon actif.

Enfin, il est préférable de travailler en électrosorption qu'en adsorption classique du phénol sur charbon actif avec une teneur initial de 200 mg/l du phénol.

a)- Le volume du temps de percée V_p :

L'augmentation de la concentration initiale diminue le volume de percée cela s'explique par l'augmentation de la quantité du phénol arrivant à la colonne et donc une adsorption rapide ce qui diminue le temps de percée et le volume de percée respectivement (figure N°25). mais une adsorption plus rapide a été remarquée en adsorption classique qu'en électrosorption, par exemple à une teneur initiale de 200 mg/l les volumes de percée sont égaux respectivement à 3,8 (l) et 2 (l) pour $E = 200$ mV/Ecs et $E = 0$ mV/Ecs d'où cette différence.

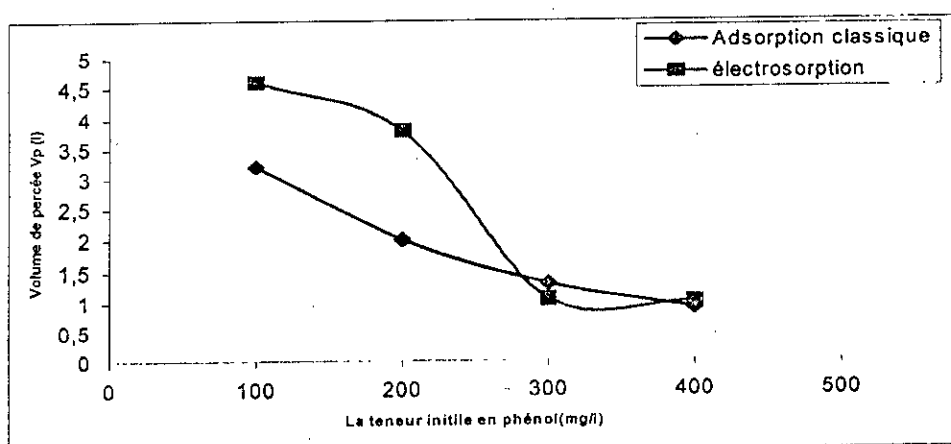


Figure N°25 : Evolution du volume de percée en fonction de la teneur initial en phénol

b)- Le volume de saturation :

Le volume de saturation diminue avec l'augmentation de la concentration, puis on remarque une augmentation jusqu'à une valeur limite ce qui nous montre la saturation des sites, mais chaque concentration à son nombre de site disponible ou la saturation est atteinte (figure N°26). La saturation du charbon actif est atteinte plus rapidement en adsorption classique qu'en électrosorption d'où il est préférable de travailler avec cette dernière.

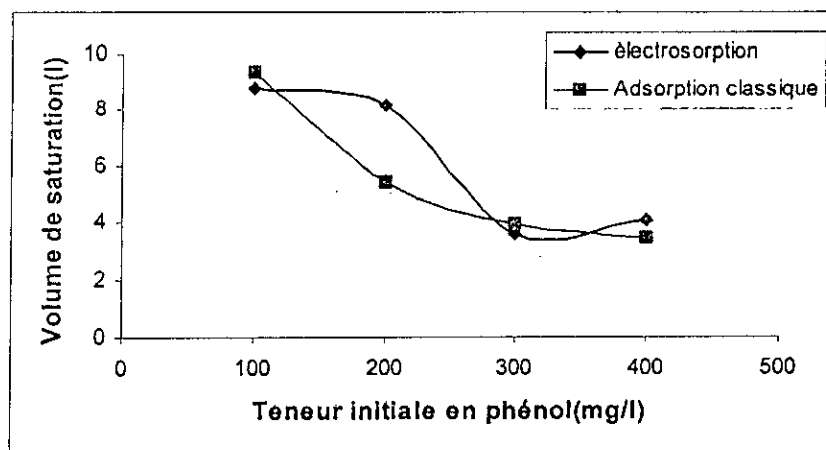


Figure N°26 : Evolution du volume de saturation en fonction de la teneur initial en phénol

c)- La capacité fractionnaire :

Le fait d'augmenter la teneur initiale en phénol, la capacité fractionnaire augmente et cela s'explique par l'efficacité de l'adsorbant (charbon actif) où la quantité du phénol éliminée augmente avec l'augmentation de la capacité fractionnaire (figure n°27). mais cette élimination est plus faible à $E=0$ mV/Ecs qu'à $E = 200$ mV/Ecs (Figure N° 27).

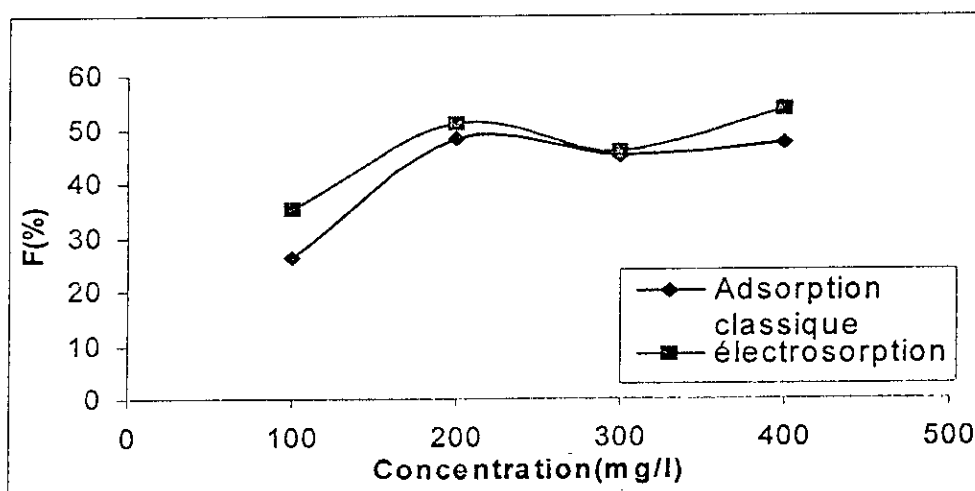


Figure N°27: Evolution de la capacité fractionnaire en fonction de la teneur initial en phénol

d)- La hauteur de la ZTM. Hz.

La hauteur de la zone de transfert de matière augmente avec l'augmentation de la concentration initiale cela est dû toujours à l'encombrement stérique, c'est-à-dire plus la teneur initiale est grande plus la hauteur de la ZTM est grande plus l'adsorption est faible, ce qui nous mène à dire qu'il vaut mieux choisir une teneur initiale du phénol faible pour avoir une meilleure adsorption. La hauteur de la ZTM est plus grande en électrosorption qu'en adsorption classique ce qui est dû à l'augmentation de l'effet stérique à $E=0$ mV/Ecs (Figure N° 28).

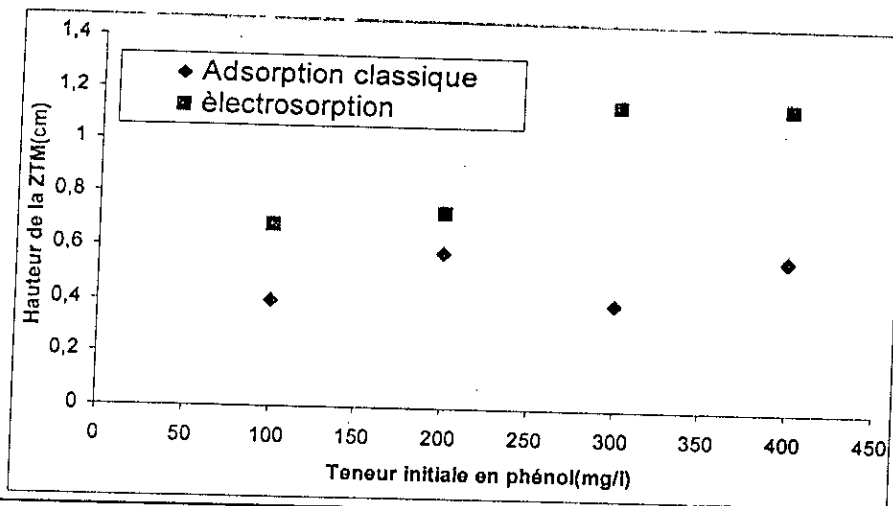


Figure N°28: Evolution de la hauteur de la ZTM en fonction de la teneur initiale en phénol

e)- La vitesse de déplacement de la ZTM Uz:

Le fait d'augmenter la teneur initiale en phénol, augmente la hauteur de la ZTM ce qui entraîne l'augmentation de la vitesse de déplacement de la ZTM, ce qui implique le remplissage des sites qui est plus rapide en adsorption classique qu'en électrosorption (Figure 29).

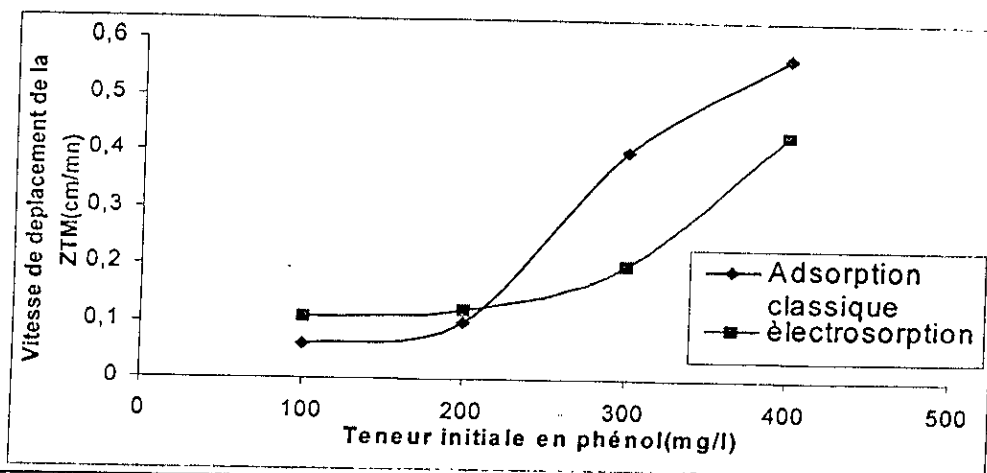


Figure N° 29 : Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction de la teneur initiale en phénol.

f)- La capacité d'adsorption au temps de percée X_p (mg de phénol/g de charbon actif) :

La quantité d'élimination de phénol au temps de percée diminue avec l'augmentation de la teneur initiale du phénol. Ceci est dû au fait que l'augmentation de cette dernière va entraîner l'augmentation de la quantité du phénol arrivant à la colonne, mais cette dernière est plus rapide à $E=0$ mV/Ecs qu'à $E=200$ mV/Ecs (Figure N° 30).

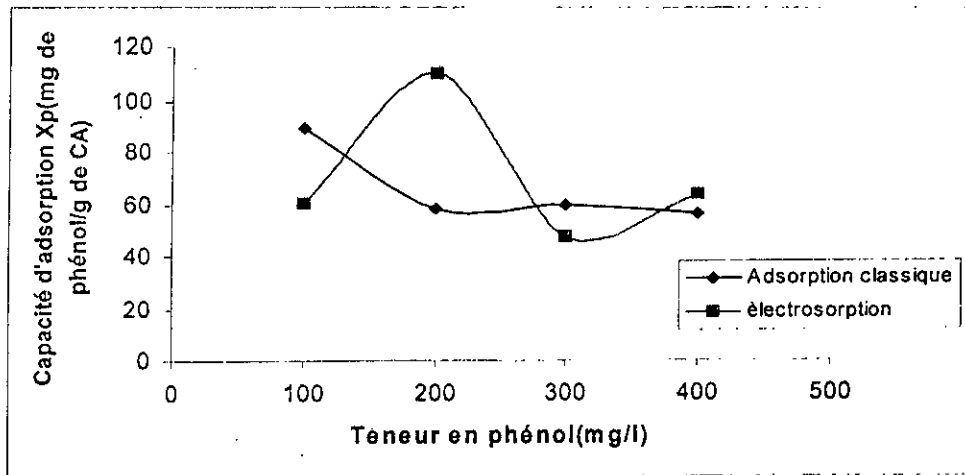


Figure N°30 : Evolution de la capacité d'adsorption X_p en fonction de la teneur initiale en phénol.

g)- La capacité d'adsorption au temps de saturation X_s (mg de phénol/g de charbon actif) :

Les quantités d'élimination du phénol diminuent avec l'augmentation de la teneur initiale du phénol car la saturation du charbon actif est atteinte plus rapidement en forte teneur initiale qu'en faible teneur mais ce charbon actif est saturé plus rapidement en adsorption classique qu'en électrosorption (Figure N° 31).

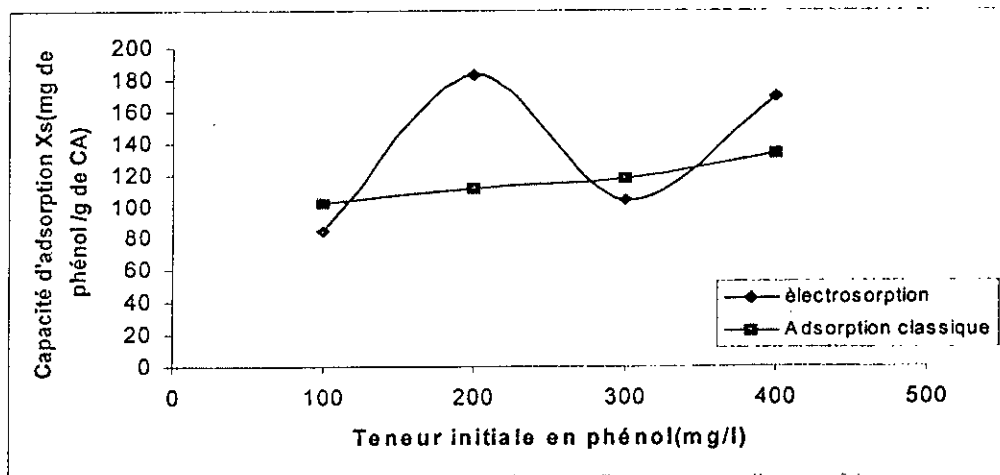



Figure 31 : Evolution de la capacité d'adsorption X_s en fonction de la teneur initiale en phénol



CONCLUSION

Conclusion

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'électrosorption et l'adsorption classique du phénol sur charbon actif en grains.

Pour ce faire, nous avons procédé dans une première étape à étudier l'influence du potentiel électrique. Le calcul des caractéristiques dynamiques de l'adsorption du phénol sur charbon actif en grains utilisé comme adsorbant nous ont montré que la meilleure adsorption se manifeste à un potentiel électrique de 200mV/Ecs. En effet il a été observé que la capacité d'adsorption au temps de percée était de 110,8mg de phénol/g de charbon actif en la comparant à celle du potentiel de référence ($E=0\text{mV/Ecs}$) qui est de 58,32 mg de phénol/g de charbon actif soit une amélioration de l'ordre de 90 %.

Dans une deuxième étape nous avons étudié l'influence du débit sur l'électrosorption et l'adsorption classique du phénol sur charbon actif en grains. Cette étude nous a permis de constater que l'augmentation du débit fait diminuer la capacité d'adsorption dans les deux cas. Pour cela il est préférable de travailler à faible débit afin d'assurer une meilleure adsorption du composé.

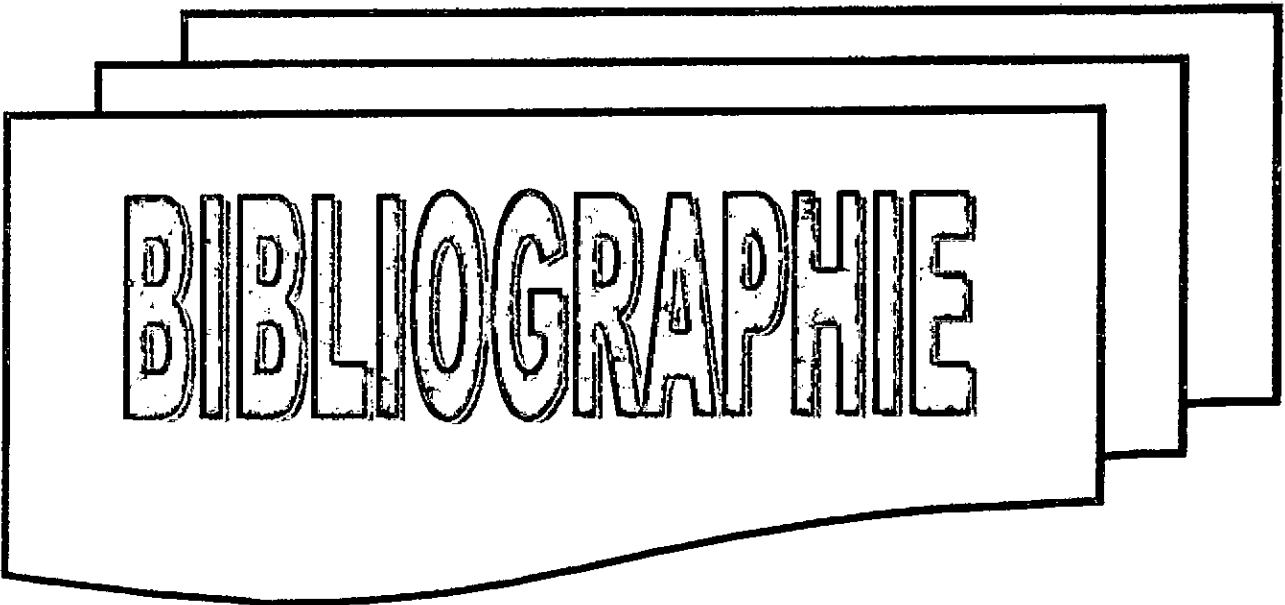
Dans notre cas, il est préférable de travailler avec un débit de 10 ml/mn. qui correspond à une meilleure adsorption. Aussi il est important de noter que dans toute la gamme des débits utilisés, les capacités d'adsorption sont meilleures dans le cas d'électrosorption.

Enfin, la troisième étape a consisté à étudier l'influence de la teneur initiale en phénol sur l'électrosorption et l'adsorption classique du phénol sur charbon actif en grains. Il ressort de cette étude que l'effet de l'électrosorption se manifeste beaucoup mieux dans les eaux phénolées à teneur moyenne.

Des étapes précédentes, nous pouvons déduire qu'il est intéressant de travailler en électrosorption du phénol sur charbon actif en grains au lieu de l'adsorption classique.

En effet, en comparant la capacité d'adsorption X_p en électrosorption et en adsorption classique qui sont de 110,8 mg et de 58,32 mg de phénol/g C.A.G respectivement, Le gain apporté par le premier procédé (à $E=200\text{mV/Ecs}$) est de 90 % par rapport au deuxième procédé ($E=0\text{mV/Ecs}$). Ce taux d'amélioration obtenu est à rapprocher avec celui obtenu par l'électrosorption du fluor sur l'alumine activée [38], le gain d'amélioration étant de 60% pour un potentiel électrique de 100mV/Ecs.

Comme perspective à ce travail, il serait intéressant de voir l'influence d'autres paramètres tels que le pH, la température, la nature de l'adsorbant-adsorbat, la hauteur du lit, etc... sur la performance de l'électrosorption et d'étudier d'autres substances organiques ou organométalliques.



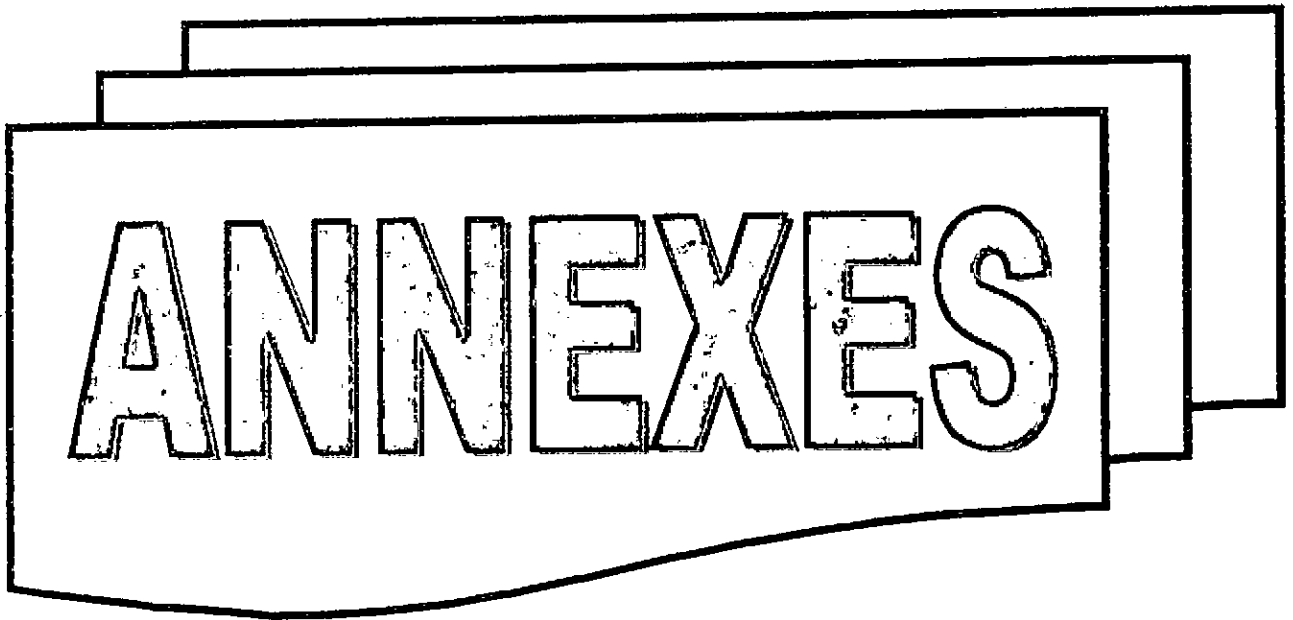
BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] Technique de l'ingénieur, J 6020- 2046 ; (1997)
- [2] J. Rodier : Analyse de l'eau, 7^{ème} édition ; (1984).
- [3] F. Fabre et R. Truhaut : précis de toxicologie ; Tome 1 ; Ed Sedes Paris (1985).
- [4] J. P Duguet, B. Dussert ; J. Malleval et F. Flessinger : Polymerization effects of ozone : Applications of the removal of phenolic compounds from industrial Wast Waters, WST, vol 19, pp 919, 930, (1987).
- [5] M. P. Fedorak et E. S Hurdey : Anaerobic treatment of phenolic coal conversion wast water in semi continous culturs, water research, vol 20 ; N° 01 : pp 113. 122 ; (1986).
- [6] Institut national d'hygiène et sécurité : Revue algérienne de prévention, (1976).
- [7] H. Mokrane : Elimination du phénol par voies biologique et chimique, PFE ; génie de l'environnement ; ENP ; (1993).
- [8] M. A. Farhi et C. A. Morel Cavigneaux : Phénol, fiche toxicologique (1982).
- [9] F. Meink : Les eaux résiduaires industrielles ; édition Masson ; paris ; (1997).
- [10] S. Hassan ; J. G. Sublette et A. Maule : Porphyrin- catalised dégradation of chlorinated phenols and nitro- substituted toluenes ; Journal of biotechnology N° 24 pp 195- 201 ; (1992).
- [11] M. D. Gurol et R. Vatistas : Oxydation of phenolic compound by ozone and ozone + U.V radiation accomperative study ; water research vol 21 ; N° 08 pp 895- 900 ; (1987).
- [12] M. D. Gurol et R. Vatistas : photolytic ozonation of phenols wat. Sci, vol 19 ; pp 1177- 1180 ; (1987).
- [13] J. Masschelein : Ozone et ozonation des eaux ; 2^{ème} édition ; (1991).
- [14] R. H. Eisenhauer : Oxydation of phenolic ; JWPCF. Vol 36, N°09 pp 1116- 1128 ; (1964).
- [15] A.. J. Drapeau et S. Jankovic : Manuel de microbiologie de l'environnement, O.M.S. Genève pp 191- 195 ; (1977).
- [16] W. Arback et S. Mark Kennedy : Activeted sludge to a phenol transient ; JWPCF, vol 62 ; N° 04 ; pp 476- 480 ; (1989).
- [17] C. Chitour : physico- chimie des surfaces ; vol II ; édition OPU; (1992).
- [18] Technique de l'ingénieur, J 2780- 2043 ; (1997).
- [19] F. Edeline : L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie ; 2^{ème} édition ; (1993).
- [20] Cours de M^{me} S. Bouchtaoui de chimie physique ; (1998).

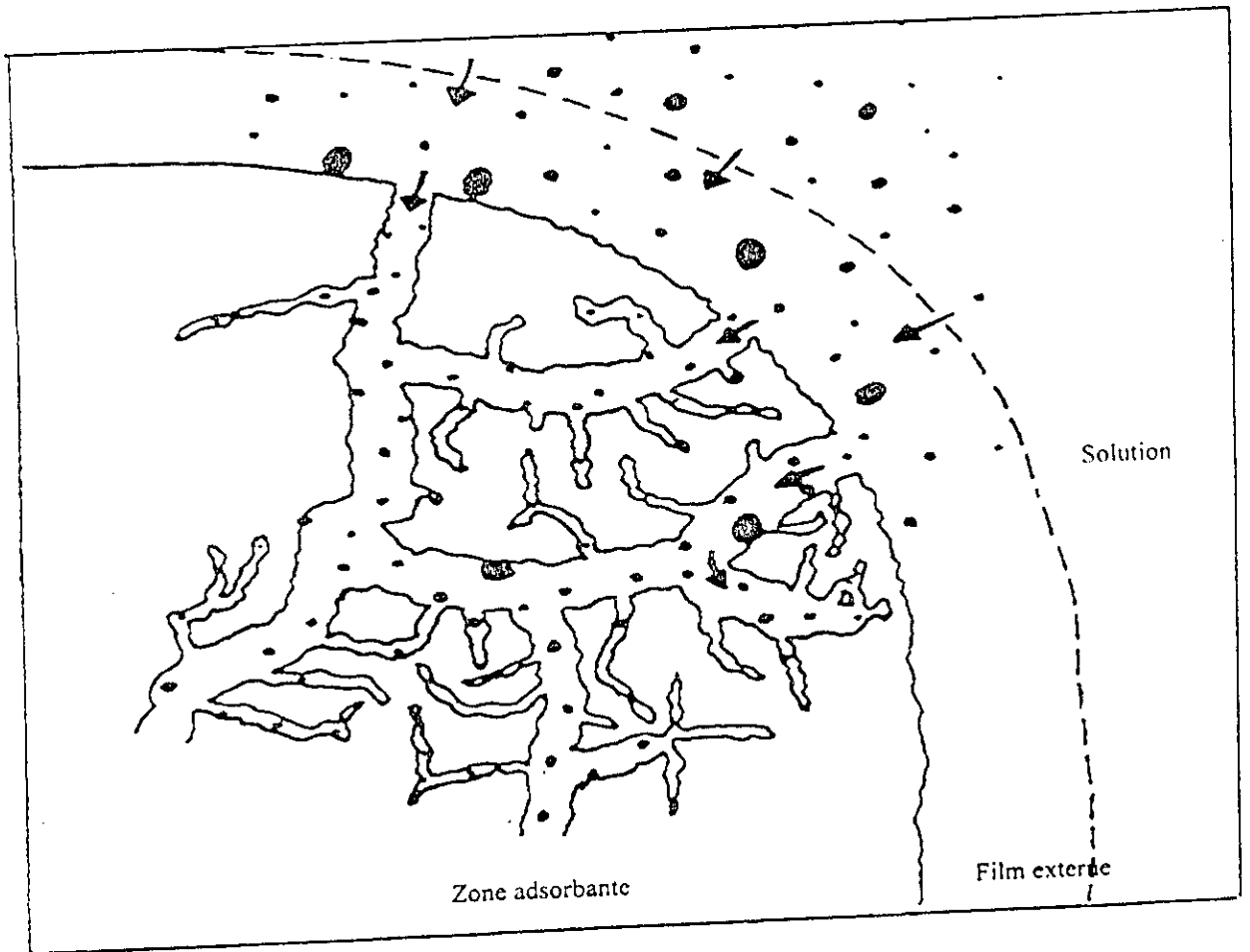
- [21] M. R. Papin : Information-chimie, vol 118, p 83- 89. Mars 1973).
- [22] D. M. Ruthven : Principales of adsorption and absorption in process ; Ed. Willy. New York (1984) .
- [23] D. Piot : Etude de l'adsorption rapide d'un filtre au charbon actif biologique : Mémoire de M. SC. A : Ecole polytechnique Montréal ;(1988).
- [24] B. Sellali : Influence des rejets urbains et industriels sur l'environnement littoral – quelques exemples en Algérie symbiose N°2 ; pp 23- 26; (1995).
- [25] A. eK. Namane : Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique du système phénol– charbon actif. Thèse de magistère ENP (1991).
- [26] A. S. Mechaelis : simplified methode of interpreting kinetic data in fixed bed ; Ind and eng chem ; (1952).
- [27] G. M. Lukckis. Chim. Eng ; (1952).
- [28] L. Adour : Amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur l'alumine activée par application du potentiel électrique, thèse de magistère ; ENP (1996).
- [29] Lagergreen, polymer J (1973).
- [30] M. Jauson – Charrier ; E. Guibal ; J Roussy ; B. Delanghe et p. Leclourec ; vandium IV : Sorption by chistosan : Kinetic and équilibreum, W. Res research ; (1996).
- [31] C. Ouahas « Chimie organique », pp 293-304. ; (1982).
- [32] G. Mc Kay : Two solution to adsorption equation for pure diffusion water, air and soil pollution ; (1991).
- [33] F. Staeklis ; F. Kraehenbuel ; A. lavanchy ; Journal de chimie physique, Vol 81, N° 11/12. ; (1984)
- [34] Dusario, M. Mazet ; S. Souabi, Yaacoubia : Le charbon actif dans le traitement des eaux, comportement et propriétés adsorbantes vis-à-vis de tensioactifs et de phénol; laboratoire de génie chimique, France.
- [35] W. W Eckenfelder : Gestion des eaux usée urbaines et industriels ed : techniques et documentation lavoisier ; (1982).
- [36] Cyril et Gomella : Traitement des eaux publiques industrielles et privées ; 2^{ème} édition Eyrolles Paris (1978).
- [37] J. Grimm, D. Bessarolbo et R. Sanderson. Review of electro- assisted methods for water purification, institute for polymer science, Ed. Desalination 115, pp 285-294, (1998).
- [38] H. Lounici, L. Adour ; D. Belhocine, H. Grib, S. Nicolas. B. Bariou, N. Mameri Study of new technique for fluoride removal from water ; Ed. Desalination 114 ; pp 214-251, (1997).
- [39] Herbert ;P. Fang et O. Chan : Toxicity of phenol towards anaerobic biogranules. Watres, Vol 31, N° 09, pp 2229-2242 ; (1997).

- [40] Ronald S. Eisinger et Richard C. Alkire : Separation by electrosorption of organic compounds in a flow through porous electrode. Reprinte, Journal of the electrochemical society. Vol 130, N°1 (1983).
- [41] N. Costarramone, S. Hazourli, G. Bonnecaze, et M. Astruc. Absorption électrosorption compétitive de composés organiques (chloroforme, Acide benzoïque, phénol sur charbon actif en grain), environnemental technologie, Vol 15 pp 199-218, (1994).
- [42] Hsisheng Teng et Chien- To- Hsieh "Liquid- phase adsorption of phenol by activated carbons prepared from bituminous coals with different oxygen contents. Journal of chemical technology and biotechnology, pp 123-130, (1999).
- [43] S. Hazzourli ; G. Bonnecaze, M. Astruc. Absorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grain partie 1, environnemental technologie, Vol 17 pp 1275-1283 (1996).
- [44] Lois. J. Uranowski, Charles H. Tessmer et Radisav D. : The effect of surface metal oxides on Vidic activated carbon absorption of phenolics. Wat. Res, Vol 32 N° 6 pp 1841-1851. (1998).
- [45] Ronald S. Eisinger et George E. Keller "Electrosorption a case study on removal of dilute organics from water". Environmental progress, Vol. 09N°4, (1990).
- [46] Joseph Mc Guire, Carlton F. Dwiggin, Peter S. Fedkiw "The electrosorption of phenol into activated carbon". Journal of applied electrochemistry Vol 15 pp 53-62 (1985)
- [47] M. Rumeau : Le traitement électrochimique des eaux et des effluents. Tribune de Cebedeau N° 03, pp 45-55, (1989).
- [48] Walker Straw "Spectroscopy", vol2, the MC Milan campaigny, New York ; (1972).
- [49] John Wiley et sons "Spectrometric identification of organic compounds" second edition New York (1967).
- [50] J.P : Wolff "Manuel d'analyse de corp gras" édition azoulay- Paris (1968).



ANNEXES

Annexe I



Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur
charbon actif en grains.

I : Epaisseur de la cellule.

Quand la concentration est exprimée en mole / l et la longueur I en cm la relation devient :

$$A.B.S = \epsilon I.C.$$

Avec :

ϵ : Coefficient d'extinction molaire, est une propriété intrinsèque du composé. Les longueurs d'ondes d'absorption maximale. λ_{\max} et ϵ_{\max} correspondant sont des propriétés spécifique utilisé pour identifier les composés.

• **Précautions pour l'application de la loi de Beer-Lambert :**

- La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que pour les solutions très diluées, c'est à dire pour les faibles valeurs de concentration [50].

En vertu de cette considération on été obligé dans nos analyses de diluer quelques échantillons avant de passer à l'analyse afin de situer dans le domaine à faible concentration.

- Elle n'est valable qu'en lumière monochromatique ;
- On doit faire les mesures au voisinage des maxima et des minima des aspects.

- Critique de la méthode d'analyse :

- Estimation des sources d'erreurs :

- a)- L'erreur commise lors des préparations des solutions, en effet, il est très difficile de préparer avec exactitude une solution à une concentration donnée.
- b)- L'erreur due à la dilution pour les échantillons dilués.
- c)- L'erreur due à l'absorption de cellules à U.V et au impuretés existantes dans la solution.

Annexe II

- Description de l'appareil de masse utilisé :

Le spectrophotomètre utilisé est de type Beckman, modèle 35 à double faisceaux, il peut travailler dans un domaine de longueur d'onde allant de 190 à 700 nm.

Ainsi le domaine de visible (350-700 nm) est engendré par une lampe à tungstène rayonnant dans le visible, et le domaine de l'ultraviolet (U.V) se situe entre (190-350) le rayonnement est engendré par une lampe à deutérium.

- Principe de la méthode d'analyse :

Ce phénomène est régi par la loi de Beer-Lambert.

En effet quand une solution d'un solvant transparent est traversée par un faisceau incident d'intensité I_0 , le faisceau émergent aura une intensité I (avec $I_0 > I$).

Cette diminution de l'intensité lumineuse du faisceau incident est due à l'absorption de la solution (en fait, il existe une fraction qui est réfractée ou absorbée par les parois de cellules renferment la solution mais elle est négligeable par rapport à celle absorbée par la solution).

Ainsi cette absorbance de la solution peut être traduite par la formule suivante :

$$A.B.S = L \lg_{10} I_0/I$$

A.B.S : L'absorbance de la solution.

I_0 : L'intensité du rayon lumineux incident.

I : L'intensité du rayon lumineux émergent.

• Application de la loi de Beer- Lambert :

A Chaque corps correspond une longueur d'onde donnée, l'absorbance est proportionnelle à l'épaisseur de la couche du liquide traversée par le faisceau lumineux et la concentration (c) du soluté de la solution :

$$A.B.S = \text{Log}_{10} \frac{I_0}{I} = K.I.C$$

K : Constante caractérisant le soluté.

C : concentration de la solution.

Liste des tableaux

Tableau N°01 : Composition des eaux résiduelles de cokeries

Tableau N°02 : Composition des eaux résiduelles d'une usine pétrochimique

Tableau N°03 : Composition des eaux résiduelles de raffinerie de pétrol

Tableau N°04 : Composition des eaux résiduelles d'une usine de fabrique de
benzol

Tableau N°05 : Capacité de production des phénols en 1987, en Europe

Tableau N°06 : Limite de toxicité vis à vis de certains organismes inférieurs

Tableau N°07 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique

Tableau N°08 : Les relations décrivant le comportement d'une adsorption
dynamique en lit fixe

Tableau N°09 : Caractéristiques de quelques charbons actifs

Tableau N°10 : Caractéristique physique de charbon actif en grain

Tableau N°11 : Les caractéristiques physico-chimiques de charbon actif en
grain

Liste des figures

Figure N°01 : Les isothermes d'adsorption de I à V

Figure N°02 : Progression du front de la ZTM à travers un lit d'adsorbant

Figure N°03 : Description de l'appareil utilisé pour l'électrosorption du phénol sur charbon actif en grain

Figure N°04 : Description de l'appareil utilisé pour l'adsorption classique du phénol sur charbon actif en grain

Figure N°05 : Courbe d'étalonnage du phénol

Figure N°06 : Evolution de la concentration de sortie en fonction du potentiel électrique appliqué

Figure N°07 : Evolution du volume traité en fonction du potentiel électrique

Figure N°08 : Evolution de la capacité fractionnaire en fonction du potentiel électrique.

Figure N°09 : Evolution de la hauteur de la ZTM en fonction du potentiel appliqué

Figure N°10 : Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction du potentiel appliqué.

Figure N°11 : Evolution de la capacité d'adsorption X_p et X_s en fonction du potentiel appliqué.

Figure N°12 : Evolution du gain en fonction du potentiel appliqué.

Figure N°13 : Evolution de la concentration de sortie en fonction du débit (électrosorption)

Figure N°14 : Evolution de la concentration de sortie en fonction du débit (adsorption classique)

Figure N°15 : Evolution du volume de percée en fonction débit

Figure N°16 : Evolution du volume de saturation en fonction du débit

Figure N°18 : Evolution de la capacité fractionnaire en fonction du débit

Figure N°19 : Evolution de la hauteur de la ZTM en fonction du débit

Figure N°20 : Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction du débit

Figure N°21 : Evolution de la capacité d'adsorption X_p en fonction du débit

Figure N°22 : Evolution de la capacité d'adsorption X_s en fonction du débit

Figure N°23 : Evolution du gain d'amélioration du débit de l'électrosorption par rapport à l'adsorption classique

Figure N°24 : Evolution de la concentration de sortie en fonction de la teneur initial en phénol ($E=0\text{mV/Ecs}$)

Figure N°25 : Evolution de la concentration de sortie en fonction de la teneur initial en phénol ($E=200\text{mV/Ecs}$)

Figure N°26 : Evolution du volume de percée en fonction de la teneur initial en phénol

Figure N°27 : Evolution du volume de saturation en fonction de la teneur initial en phénol

Figure N°28 : Evolution de la capacité fractionnaire en fonction de la teneur initial en phénol

Figure N°29 : Evolution de la hauteur de la ZTM en fonction de la teneur initial en phénol

Figure N°30 : Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction de la teneur initial en phénol

Figure N°31 : Evolution de la capacité d'adsorption X_p en fonction de la teneur initial en phénol

Figure N°32 : Evolution de la capacité d'adsorption X_s en fonction de la teneur initial en phénol