

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
ECOLE NATIONALE SUPERIEUR POLYTECHNIQUE
Département du Génie de l'Environnement



Mémoire du projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme D'ingénieur d'état en Génie
de l'Environnement

Thème :

***MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION DANS LE
CAS DU PHENOL ET DU BLEU DE METHYLE SUR LE CHARBON
ACTIF EN GRAIN***

Proposé et dirigé par:
Mr. NAMANE Abdelkader

Etudié par :
Mr. MAIZA Hillel

Soutenu devant le jury :

<i>Président du jury :</i>	Mme A. HELLAL	Professeur. (ENSP)
Examineur :	Mlle J. ARRAR	Docteur. (ENSP)
	Mlle .HANK,	Doctorante (ENSP)
Promoteurs :	Mr. NAMANE Abdelkader	Docteur. (ENSP)

Promotion Juin 2009

Dédicace

Aux meilleurs parents du monde,

A ma très chère sœur hadjer,

A mes frères (soufiene ridha mehdi),

A mes grands parents,

A mes biens chers amis,

A toute la famille,

Remerciements

Dieu merci pour le courage et la volonté sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Mes sincères remerciements et ma profonde gratitude vont d'abord à Monsieur A.NAMANE mon encadreur, pour m'avoir dirigé, orienté et soutenu tout au long de ce travail.

Mes respects à Mme hallal, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance

Je remercie par anticipation, tous les membres du jury d'avoir accepté d'examiner et de juger mon travail.

Je souhaiterais également remercier tous mes enseignants du département de L'ENVIRONNEMENT de l'ENP pour avoir participé à ma formation.

Finalement, mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué d'une quelconque manière à l'aboutissement de ce travail.

Mr. HILLEL MAIZA

المخلص

في إطار هذا العمل نهتم بتطبيق عدة نماذج لحر كيات الامتصاص من بين هذه النماذج
Pseudo première ordre, Pseudo deuxième ordre, intraparticulaire, Elovich و نهتم كذلك
بتأثير الحرارة و التركيز على مختلف متغيرات النماذج

Résumé :

Dans le cadre de ce travail s'intéresse à l'application de différents modèles aux cinétique de l'adsorption tel que : pseudo première ordre, pseudo deuxième ordre, intraparticulaire, Elovich. Ainsi l'évaluation des différents paramètres intervenant en fonction de la concentration et la température.

Mots clés: modèle, concentration, température, adsorption, charbon actif.

Summary:

Within the framework of this work we are interesting to the application of various models to the kinetics of adsorption such as: pseudo first order, pseudo second order, will intra particulate, Elovich. Thus the evaluation of the various parameters intervening according to the concentration and the temperature.

Key words: models, concentration, temperature, PAG, adsorption.

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction	1
Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I- Généralités sur l'adsorption.....	3
I-1 Historique.....	3
I-2 Le phénomène d'adsorption.....	4
- Définition.....	4
I-2- Utilisations industrielles de l'adsorption	6
I-2-1 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption:	6
- Nature de l'adsorbant.....	6
- Nature de l'adsorbat:	6
I-3- Mode de mise en œuvre de l'adsorption:.....	6
I-3-1- Adsorption statique	6
I-3-2- Adsorption dynamique:.....	7
I-4 Les adsorbants	7
I-5- Equilibres d'adsorption	8
- Calcul des quantités adsorbées.....	8
I-5-1 Isothermes d'adsorption	9
I-5-2- -Expressions mathématiques de quelques isothermes	11
a- Isotherme de Langmuir	12
b- Isotherme de Freundlich	13
II - Cinétique d'adsorption	13
II-1 Modèle pseudo-ordre 1.....	14
II-2 Modèle pseudo-ordre 2.....	14
II-3 Le modèle d'Elovich.....	14

II-4	Modèle de diffusion intraparticulaire.....	15
III-	Charbon actif.....	15
III-1-	Caractéristiques du charbon actif	17
III-2-	Applications.....	17
III-3-1	Le phénol	17
III-3-2	Bleu de méthyle.....	18
PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....		20
Chapitre 2 : RESULTATS ET DISCUSSION		
I-	Cinétique de l'adsorption	21
I- 1	Modèle pseudo-ordre 1	22
I- 2	Modèle pseudo-ordre 2	24
I- 3	Modèle de diffusion intraparticulaire	25
I- 4	Le modèle d'Elovich	27
II-	Influence de la température	29
-	Discussion	30
Conclusions générale		31
REFERENCES		32
ANNEXE		35

Liste des figures

Figure 1	Les étapes de l'adsorption	5
Figure 2	Equilibres d'adsorption	8
Figure 3	Isothermes d'adsorption	10
Figure 4	Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse	15
Figure 5	Structure du phénol	18
Figure 6	Structure du bleu de méthyle	18
Figure 7	Cinétiques d'adsorptions du phénol sur le CAG à T^0	21
Figure 8	Cinétiques d'adsorptions du bleu de méthyle sur le CAG à T^0	21
Figure 9	Modèle pseudo-ordre 1 cas du phénol à T^0	22
Figure 10	Modèle pseudo-ordre 1 cas du bleu de méthyle à T^0	22
Figure 11	Modèle pseudo-ordre 2 cas du phénol à T^0	24
Figure 12	Modèle pseudo-ordre 2 cas du bleu de méthyle à T^0	24
Figure 13	Modèle de diffusion intraparticulaire cas du phénol à T^0	25
Figure 14	Modèle de diffusion intraparticulaire cas du bleu de méthyle à T^0	26
Figure 15	Modèle d'Elovich dans le cas du phénol à T^0	27
Figure 16	Modèle d'Elovich dans le cas du bleu de méthyle à T^0	27
Figure 17	Cinétiques d'adsorption du phénol sur CAG à différentes températures	29

Liste des tableaux

Tableau 1	comparaison des capacités d'adsorption de quelques charbons actifs	16
Tableau 2	les caractéristiques physiques des charbons actifs	17
Tableau 3	paramètres obtenue selon le modèle de pseudo – premier ordre de lagergren de l'adsorption du phénol et du bleu de méthyle sur le CAG à T ⁰	23
Tableau 4	obtenus selon le modèle de diffusion intraparticulaire à T ⁰	26
Tableau 5	paramètres obtenus selon le modèle d'ilovich de la cinétique d'adsorption à T ⁰	28

Liste des abréviations

α	Taux initial d'adsorption en $\text{mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$
$1/\beta$	est lié au nombre d'emplacements disponibles pour l'adsorption en mg.g^{-1}
B	Constante relative à l'énergie d'adsorption
C_0	Concentration initiale de l'adsorbant (mg.L^{-1})
CAG	Charbon Actif en Grain
C_e	Concentration de l'adsorbant à l'équilibre (mg. L^{-1})
C_r	Concentration résiduelle de l'adsorbant
K	constantes de Freundlich (dépendent respectivement de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant)
k_{ads}	constante cinétique d'adsorption ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ou ($\text{L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
k_{des}	constante cinétique de désorption (s^{-1})
K1	Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1})
K2	Constante de vitesse du second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
n	constantes de Freundlich (dépendent respectivement de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant)
m	masse de charbon actif (g)
Q_e	Quantité d'adsorbant fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg.g^{-1}).
Q_{theo}	Capacité d'adsorption théorique (mg.g^{-1})
Q_{exp}	Capacité d'adsorption expérimentale (mg.g^{-1})
Q_t	Quantité d'adsorbant fixée par l'adsorbant à l'instant t (mg.g^{-1})
R_2	Coefficients de corrélation des régressions linéaires
T^0	Température ambiante ($^{\circ}\text{C}$)
t :	temps (s)
V :	volume de solution (L)

Introduction générale

Introduction

Notre planète est en grande partie recouverte d'un liquide qui fait son originalité : l'eau. Les réserves aquatiques terrestres se chiffrent à environ 14.10^{17} m^3 , dont 97,2 % sont contenus dans les mers et les océans L'eau douce ne représente qu'une faible part (2,8%) ; on estime que la terre en contient environ $39 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ répartis dans les glaciers, les lacs, les rivières, les réserves souterraines et l'atmosphère. [1]

L'eau joue dans notre vie quotidienne un rôle primordial, et sans elle il n'y a pas de vie possible Pour cela, il est impératif de la préserver et protéger de toutes sortes de pollutions.

Lors de son utilisation, elle se charge en polluants de nature diverse (composés organiques et minéraux, matières colloïdales et particulaires, gaz dissous) et doit donc être traitée en vue de sa réutilisation ou de son rejet dans le milieu naturel.

La prise de conscience citoyenne et politique de l'importance de notre environnement et les progrès des techniques de traitement ont permis l'amélioration de la qualité de nos rejets, mais la mise en place de normes toujours plus sévères entraîne un fort intérêt pour le développement de nouveaux systèmes épuratoires.

La contamination des eaux par les composés organiques constitue assurément l'un des principaux problèmes environnementaux associés aux activités industrielles. C'est pourquoi l'élimination de ces produits devient une obligation.

Les polluants phénoliques se produisent en eau usagée d'un certain nombre d'industries telles que la conversion de charbon, le raffinage de pétrole, la résine et les plastiques à hautes températures De tels composés hydroxyde aromatiques sont considérés comme polluants prioritaires puisqu'ils sont nocifs aux organisations à de basses concentrations et peuvent être toxiques quand les niveaux élevés actuels et sont connus ou suspectés pour être des cancérigènes. Par conséquent, on le considère nécessaire d'éliminer le phénol des effluents industriels avant la décharge dans le jet de l'eau.

Dans l'étude de l'élimination de la pollution organique dans l'eau La méthode d'adsorption par le charbon actif en grains (C.A.G) est la meilleure et la plus fréquemment utilisée

Ce travail présente des résultats de données expérimentales sur la cinétique d'adsorption du phénol et du bleu de méthyle sur du C.A.G. Dans notre étude de cinétique d'adsorption, des modèles mathématiques ont servi de support afin d'ajuster

les données expérimentales. Les graphes sont obtenus en utilisant une régression linéaire et non linéaire.

Dans la première partie, on a présenté des généralités sur les phénomènes d'adsorption tout en mentionnant les différents types d'adsorbant, en particuliers le C.A.G, ainsi que les polluants sous forme de synthèse bibliographique.

Dans la seconde partie, on a cité les méthodes utilisées lors de nos manipulations en présentant le matériel et les produits requis.

Enfin, une exploitation mathématique des résultats a été faite afin de déterminer les principaux paramètres et constantes et déterminer ainsi le modèle le mieux adapté à notre cas.

Chapitre 1 :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- Généralités sur l'adsorption

I- 1- Historique :

L'adsorption est un phénomène qui intéresse l'homme et est utilisé depuis longtemps.

- En 3750 AJC, les Egyptiens Utilisaient du charbon dans la réduction du zinc, cuivre...., .
- En 1550 AJC, ils utilisaient du charbon dans l'adsorption des mauvaises odeurs dans les procédés de momification.
- En 450 AJC les Phéniciens sont les premiers à utiliser du charbon dans le traitement des eaux de boisson.
- En 157, le romain Claudius Utilisait du charbon en poudre dans le traitement des plaies.
- En 1777 Galien, première expérience d'adsorption de gaz.
- En 1814 De Saussure, Etudia systématiquement l'adsorption de gaz par diverses substances poreuses.
- En 1901 Van Ostreyko Développa la fabrication industrielle du charbon actif et son utilisation devint systématique.

Une des premières utilisations réellement industrielle de l'adsorption est la décoloration du sucre de betterave sous le premier empire (début du 18^{ème} siècle).

Le réel essor des matériaux adsorbants s'est fait durant la première guerre mondiale où le charbon actif a été utilisé dans les masques à gaz et dans les systèmes de conditionnement d'air des premiers sous-marins

Les premiers auteurs à avoir étudié l'adsorption et les résultats de leurs travaux sont :

- L'équation empirique connue sous le nom de Freundlich, fut en premier lieu proposée par Von Bemmeln. Mais c'est Freundlich qui la popularisa (1888)
- Découverte du phénomène de la condensation capillaire décrit par Kelvin (1911) par Freundlich Zsigmondy
- Etablissement de la théorie du potentiel d'adsorption(1914) par Eucken-Polanyi
- Mise en évidence du concept de l'adsorption en monocouche. Ces travaux qui valurent en 1932 à Langmuir un prix Nobel.
- Contribution au développement de l'adsorption en multicouches (1938) par Brunauer, Emmett, Teller (BET)

- proposition de la théorie du remplissage des micropores (theory of volume filling of micropores TVFM) (1946) par Dubinin- Radushkevitch [2]

I-2 Le phénomène d'adsorption

- Définition :

L'adsorption peut être définie comme une opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

C'est un processus complexe au cours duquel des molécules viennent se fixer sur la surface de l'adsorbant. Les forces mises en jeu, sont des interactions physique ou chimique selon la nature du système. [3, 4, 5, 6]

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe, adsorbat plus communément soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

Les deux types d'adsorption diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature [5, 7]

a) l'adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals, est une interaction physique. Les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, comprises entre 0 et 40 KJ/mol. Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption et la couche adsorbée peut être multimoléculaire.

On peut citer quelques lois simples régissant l'adsorption physique :

- les gaz facilement condensables s'adsorbent en grande quantité (l'adsorption augmente avec le point d'ébullition de l'adsorbat)
- l'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant ;
- l'adsorption croît avec la pression et décroît avec la température ;
- les molécules polaires s'adsorbent préférentiellement sur les adsorbants polaires.

b) l'adsorption chimique (chimisorption) ou consiste en une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ.mole⁻¹ et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. [8, 9]

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes :

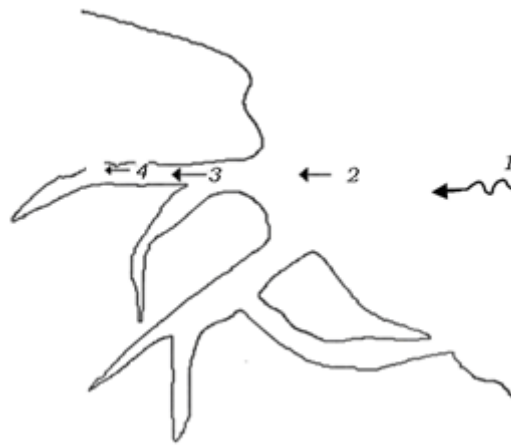


Figure 1 : Les étapes de l'adsorption

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décomposé en étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données.

Considérons une particule d'adsorbant que nous supposons poreuse placée au sein du fluide. L'adsorption du soluté sur l'adsorbant nécessite :

- a) Transport du sein de la phase fluide au voisinage immédiat de la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert résulte d'un processus de diffusion moléculaire.
- b) Transfert de l'extérieur de la particule à l'intérieur des pores. Cette étape résulte d'un processus de diffusion qui peut être une combinaison de différents phénomènes. Cette diffusion prend place dans la phase fluide mais à l'intérieur des pores du solide
- c) Adsorption proprement dite, c'est à dire la fixation à la surface de l'adsorbant (parois des pores). Cette étape est rapide et n'influe pas sur le processus global.
- d) Transfert sur la surface elle-même, en phase adsorbée, des régions de concentration élevée vers les régions de faible concentration. Ce processus est une migration en surface. On peut le comparer à un véritable mécanisme de diffusion. Par abus, on l'appellera "diffusion interne dans le solide".

On peut remarquer que les étapes b et d se développent en parallèle. La différence essentielle provient du fait qu'elles s'effectuent dans des parties différentes de l'adsorbant.

Par ailleurs, les trois dernières étapes ont lieu à l'intérieur de la particule. [10, 11]

I-2- Utilisations industrielles de l'adsorption

Toutes les techniques de mise en contact d'un fluide et d'un solide peuvent être utilisées en adsorption.

Les principales opérations consistent en : la déshumidification de l'air, des essences ; ou d'autres gaz ; l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures la décoloration des produits pétroliers, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, et l'élimination des polluons organique [12]

I-2-1 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

- **Nature de l'adsorbant** : En règle générale, les solides polaires tels que l'alumine et le silicate adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires, les solides non polaires, tels que le charbon, préfèrent des substances non polaires

- **Type d'adsorbant** : qui se caractérise par un volume total des pores. ; Une distribution de la grandeur des pores ; une surface développée du matériau.

- **Nature de l'adsorbat**: Caractérisé par: Sa polarité: un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire ; Son poids et sa taille moléculaire

- **La température**: L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid. [5,13, 14, 15]

I-3- Mode de mise en œuvre de l'adsorption:

I-3-1- Adsorption statique

Un simple contact dans une cuve avec agitation est utilisé. La mise en contact des deux phases liquide/solide entraîne. Une diminution de la concentration du composé adsorbé dans le mélange jusqu'à l'équilibre. Cette diminution peut être suffisamment importante pour l'équilibre d'adsorption est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. On admet que ce sont les étapes de transfert qui imposent la vitesse globale d'adsorption régie par

- Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence
- La concentration et la taille du soluté adsorbable.
- La surface offerte qui est liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique.
- Les conditions expérimentales: pH, température.

I- 3-2- Adsorption dynamique:

L'adsorption sur colonne est un procédé efficace et économique, à cause de son double rôle qui se résume d'une part il adsorbe la matière organique et de nombreux composés et empêche le passage de particules en jouant le rôle de filtre.

L'adsorption sur lit fixe est le procédé de contact solide - fluide le plus utilisé. L'adsorbant est disposé en vrac dans des colonnes, et ses particules ont une granulométrie étroite mais leur taille moyenne varie suivant les opérations [7, 16]

I-4 Les adsorbants

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes :

- une haute capacité d'adsorption ; une sélectivité élevée ; facilement régénérable ; une grande inertie chimique et un prix peu élevé.

Les adsorbants les plus utilisés sont :

- les charbons actifs, utilisés par les industries chimique, pétrochimique, pharmaceutique et dans le traitement des effluents.

- les oxydes d'aluminium ($Al_2O_3 \cdot n H_2O$), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement hydrates, Ils sont couramment employés pour la déshydratation.

- les silices (silicate gel : $SiO_2 \cdot n H_2O$) fabriqués à partir de solutions colloïdales d'acide silicique et employés pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures.

- les tamis moléculaires, ce sont des aluminosilicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Ils diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Ils sont utilisés pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques. [17, 18]

I-5- EQUILIBRES D'ADSORPTION

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires.

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbée et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il y a trois grandes familles de représentation de l'équilibre :

- les isothermes : évolution de la masse (m) de soluté adsorbé par l'unité de masse d'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz à température constante
- les isobares qui traduisent les variations de m en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbat.
- les isostères qui traduisent les variations de la pression partielle du soluté en fonction de la température à masse adsorbée constante [9, 19]

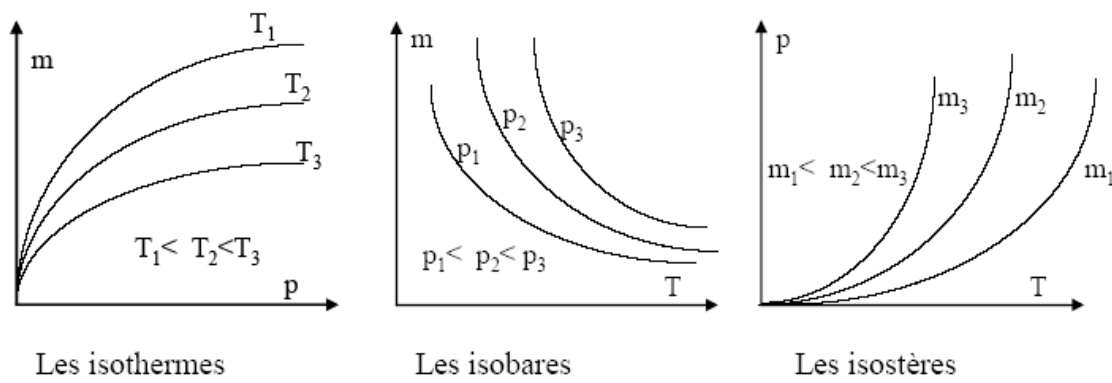


Figure 2 : Equilibres d'adsorption

- Calcul des quantités adsorbées

Un calcul simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité du produit adsorbée exprimée en milligramme de soluté par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$Q = (C_0 - C_r) \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q : Quantité de polluant par unité de masse (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$, $\mu\text{g.g}^{-1}$ ou mg.g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale ($\mu\text{mol.L}^{-1}$, $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.L^{-1})

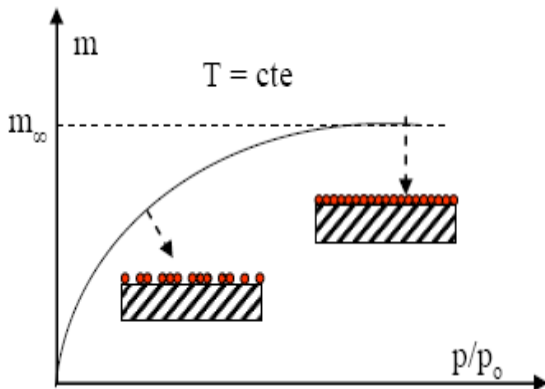
C_r : Concentrations résiduelles ($\mu\text{mol.L}^{-1}$, $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.L^{-1})

V : Volume de soluté (L)

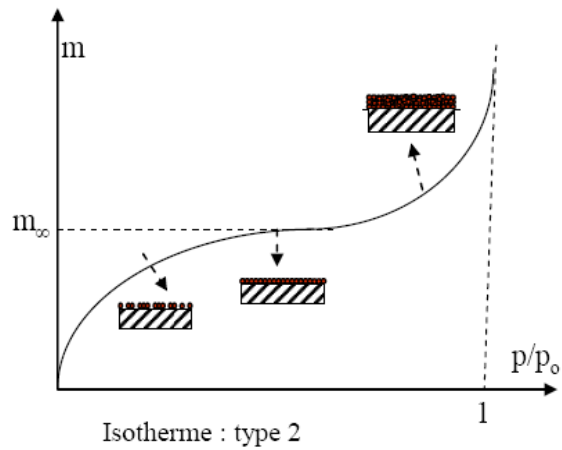
m : Masse de l'adsorbant (g) [20, 21]

I-5-1 Isothermes d'adsorption

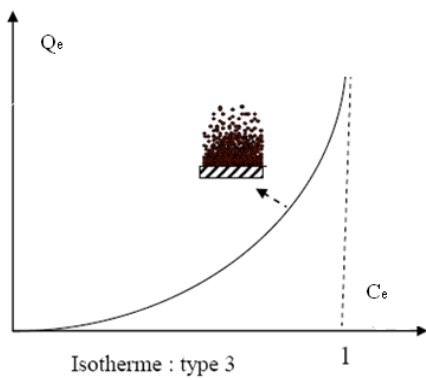
Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbat en solution et un adsorbant. En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbat, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs couples (C_e, Q_e) . Ces données expérimentales peuvent être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La Figure 3 reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.



TYPE I : Isotherme dite « de Langmuir », La surface du solide est assimilée à un nombre de sites d'adsorption définis. Ils sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à la formation d'une monocouche (quantité maximale). L'augmentation de la concentration d'adsorbat en solution n'augmentera pas la quantité adsorbée ; indiquant la saturation de l'adsorbant.



TYPE II : Adsorption en multicouche représentée de nombreux cas. Le point m est considéré comme le point où la monocouche est atteinte. Contrairement à l'isotherme décrite par Langmuir, dans ce cas, une fois la monocouche atteinte, si la concentration d'adsorbat augmente il y a formation d'une nouvelle couche recouvrant la première couche adsorbée.



TYPE III : Cette isotherme est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides. Elle traduit une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz.

Figure 3: Isothermes d'adsorption

TYPE IV et V : Ces isothermes sont, comme celles du type III, observées lors de l'adsorption de gaz sur des solides. Ces deux types d'isothermes traduisent des phénomènes de condensation capillaire induisant un retard ou une précocité de l'atteinte du plateau de saturation. Lors de la désorption, l'isotherme peut être différente de l'isotherme d'adsorption, toujours à cause de ces phénomènes de retard/précocité dus à la condensation de gaz dans les pores de l'adsorbant (effet d'hystérésis).

Remarque : un dernier type d'isotherme est celui des isothermes présentant des marches, classé par certains auteurs comme les types VI. Cette dénomination n'est pas systématique suivant les ouvrages. [22, 23, 24]

I-5-2- -Expressions mathématiques de quelques isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Si l'on considère le phénomène d'adsorption comme un équilibre entre la concentration en solution d'un composé et sa quantité de ce composé fixée par un solide en contact avec la solution. L'approche la plus simple consiste à assimiler la quantité adsorbée à l'équilibre à une fonction linéaire de la concentration en adsorbat. L'équation obtenue est alors la suivante:

$$Q_e = K \cdot C_e \quad (2)$$

Avec K : constante d'équilibre donnée en litre/masse ($L.M^{-1}$).

De nombreux chercheurs se sont intéressés à ce problème et ont proposé des équations modélisant plus fidèlement les comportements observés et tenant davantage compte de la réalité du phénomène.

La réaction d'adsorption peut être considérée comme un équilibre entre l'adsorption et la désorption selon :



Il est possible de définir deux vitesses:

$$r_{ads} = K_{ads} \cdot C (Q_{eq} - Q) \quad (3)$$

$$r_{des} = K_{des} \cdot Q \quad (4)$$

La variation de la quantité adsorbée peut alors s'écrire comme la différence des

Vitesses d'adsorption et de désorption.

$$\frac{dQ}{dt} = K_{ads} \cdot C (Q_{eq} - Q) - K_{des} \cdot Q \quad (5)$$

Avec t : temps (s)

Q : quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant
(mol.g⁻¹) (g.g⁻¹)

Q_{eq} : quantité d'équilibre adsorbée (mol.g⁻¹) ou (g.g⁻¹)

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mol.g⁻¹) ou (g.g⁻¹)

C : concentration en adsorbant (mol.L⁻¹) ou (g.L⁻¹)

C_e : concentration en adsorbant à l'équilibre (mol.L⁻¹) ou (g.L⁻¹)

k_{ads} : constante cinétique d'adsorption (L.mol⁻¹.s⁻¹) ou (L.g⁻¹.s⁻¹) en pratique, on utilise aussi (L.mg⁻¹.min⁻¹)

k_{des} : constante cinétique de désorption (s⁻¹) [25, 26]

a- Isotherme de Langmuir :

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

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

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

$$Q = \frac{Q_m \cdot B \cdot C_e}{1 + B \cdot C_e} \quad (6)$$

Avec :

Q : quantité d'adsorbant par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

Q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g),

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l),

B : constante relative à l'énergie d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime Q et la constante de distribution $K_D = 1/B$ [24, 27]

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m B} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (7)$$

b- Isotherme de Freundlich :

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

$$Q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Avec :

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

C_e : concentration des ions à l'équilibre (mg/l ou mole/l).

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

La linéarisation de cette équation permet de déterminer les constantes citées précédemment. [24, 25]

$$\ln Q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e \quad (9)$$

II - Cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique a une importance certaine pour définir l'efficacité temporelle et le mécanisme d'un procédé. Lors de réaction fluide-solide, plusieurs étapes déterminent séquentiellement la vitesse de la réaction. La modélisation, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption

Quatre modèles sont utilisés pour corréliser les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des systèmes considérés, à savoir les modèles de pseudo-ordre 1, pseudo-ordre de la diffusion intraparticulaire et d'Ilovich [27, 28]

II-1- Modèle pseudo-ordre 1 :

Le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 et utilisé encore aujourd'hui. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la vitesse peut être écrite par :

$$\frac{dQ(t)}{dt} = K_1 \cdot (Q_{eq} - Q(t)) \quad (10)$$

$Q(t)$ est la quantité de soluté adsorbé au temps t , et k_1 la constante cinétique. Après intégration on obtient :

$$\ln(Q_{eq} - Q(t)) = \ln(Q_{eq}) - K_1 \cdot t \quad (11)$$

Le tracer permet d'obtenir la constante de vitesse [18]

II-2- Modèle pseudo-ordre 2 :

Développé par Y.S. Ho et G. McKay, pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation

$$\frac{dQ(t)}{dt} = K_2 \cdot (Q_{eq} - Q(t))^2 \quad (12)$$

k_2 : constante cinétique. Après intégration, on obtient l'équation [26]

$$\frac{1}{Q_{eq} - Q(t)} = \frac{1}{Q_{eq}} + K_2 t \quad (13)$$

II-3- Le modèle d'Elovich :

Le modèle d'Elovich est de nature cinétique, sa relation diffère de celle de Langmuir par le fait que le deuxième est en monocouche alors que le premier pas nécessairement. Par voie chimisorption.

L'équation peut être exprimée comme suit :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \log(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \log t \quad (14)$$

α : Taux initial d'adsorption en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$1/\beta$: est lié au nombre d'emplacements disponibles pour l'adsorption en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ [28]

II-4 Modèle de diffusion intraparticulaire :

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par l'interaction entre le soluté et le site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Allen *et Coll.* [Allen *et al.* (1989)]. ont montré que la quantité de soluté adsorbée varie en fonction de la racine carrée du temps.

$$Q(t) = K_d \cdot t^{1/2} \quad (15)$$

k_d est la constante de diffusion, elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la grosseur des pores. [28]

III- Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant utilisé de façon préférentielle dans l'industrie pour les traitements de dépollution. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets selon une structure graphite :

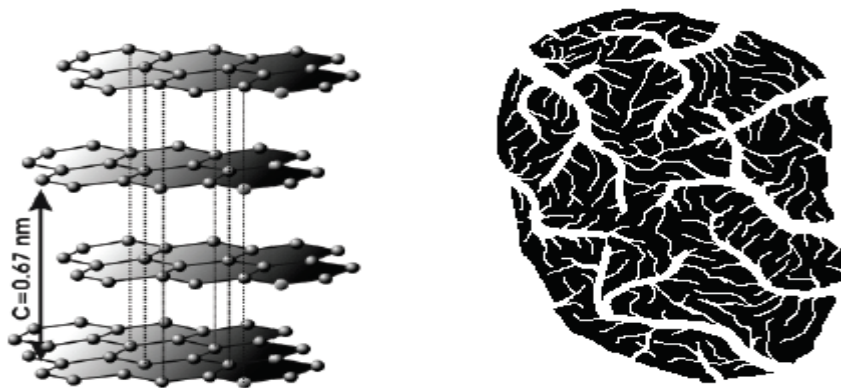


Figure 4 : structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse

Ces feuillets sont regroupés en une structure granulaire ou monolithique, traversée de pores allant de quelques Angströms (espaces inter-foliaires) à quelques dizaines de nanomètre. Cette structure poreuse permet aux particules de charbon actif de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur.

. La capacité d'adsorption du charbon actif dépend de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée par unité de masse de matériau. Mais aussi de l'empreinte du soluté sur cette surface. Plus la taille de la molécule adsorbée est importante, plus elle occupera de surface et moins la quantité adsorbée par masse de charbon actif sera élevée.

Le charbon actif est également utilisé comme support d'adsorbants spécifiques par exemple des ligands de cations métalliques, ce qui augmente ses applications dans le domaine de la dépollution.

L'emploi du charbon actif comme adsorbant de molécules organiques se heurte toutefois encore au problème de sa régénération, Actuellement, le charbon actif saturé par des polluants est principalement récupéré sous forme de boues et incinéré. [29, 30]

Tableau 1 : comparaison des capacités d'adsorption de quelques charbons actifs [29]

Adsorbant	Adsorbat	Q max (mg.g-1)	Référence
charbon actif NORIT , (origine : Pays Bas)	<i>rouge actif</i>	199	Orfao <i>et Coll.</i> (2006)
charbon actif NORIT , (origine : Pays Bas)	<i>phénol</i> <i>aniline</i> <i>nitrobenzène</i>	122,2 158,1 209,1	Villacanas <i>et Coll.</i> (2006)
charbon actif CECA (origine :, France)	<i>phénol</i>	364,7	Nevskaia <i>et Coll.</i> (1999)
charbon actif (origine : Japon)	<i>p-chlorophénol</i>	190	Lin <i>et Coll.</i> (2005)
charbon actif en fibre	<i>jaune basique 1</i>	120,5	Nasr <i>et Coll.</i> (2006)
charbon actif origine : E. Merck, Inde)	<i>bleu de méthylène</i>	300	Crini (2006)
charbon actif , partir de copeaux de bois	<i>bleu de méthylène</i>	294,1	Hameed <i>et Coll.</i> (2007)
charbon actif , partir de lignite	<i>bleu de méthylène</i>	604	Suhas <i>et Coll.</i> (2007)

III-1- Caractéristiques du charbon actif :

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement. Il est considéré comme une des meilleures technologies du « contrôle environnemental ».

Le charbon actif est produit par la pyrolyse et l'activation thermique de précurseurs comme le bois, la tourbe ou des coques de fruits.

Les solides adsorbants qui ont un intérêt pratique sont ceux qui ont une surface spécifique (surface par unité de masse) importante, supérieure à 1000 m².g⁻¹ avec un volume poreux de l'ordre de 1000 mm³. g⁻¹

Les adsorbants utilisés pour retenir les composés organiques peuvent être microporeux (pores inférieure à 2nm), ou mésoporeux (pores de 2 à 50 nm). Selon leur mise en œuvre industrielle, les charbons actifs sont utilisés en grains ou en poudre. Les principales caractéristiques physiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 2 : les caractéristiques physiques des charbons actifs [30]

Caractéristique	Gamme
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	400 à 2 000
Taille des pores (nm)	quelques dizaines
Porosité interne	0,4 à 0,8

III-2- Applications

Purifications des gaz : Incinérateur ; récupération des solvants ; purification du gaz naturel et des gaz de process ; traitement des odeurs ; masque à gaz ; air conditionné.

Purifications des liquides : traitement de l'eau potable ; élimination de mauvais goûts provenant, de molécules organiques, de colorants.... [31]

III-3- 1 Le phénol

Parmi l'ensemble des polluants organiques de l'eau, le choix du phénol nous a semblé judicieux. Sa structure est simple, mais il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool -OH, tous deux souvent présents dans les polluants aquatiques. La présence d'intermédiaires porteurs de fonctions oxygénées a aussi été signalée lors de l'adsorption de la plupart des composées aromatiques. Le phénol sera donc un bon moyen d'appréhender les mécanismes et cinétiques d'adsorption des polluants organiques, et de quantifier leur efficacité. De plus le phénol est un composé très utilisé dans l'industrie chimique. Sa production annuelle s'élève à 3,5 millions de tonnes par an. Les applications sont principalement les résines phénoliques (panneaux isolants de fibres de verre ou de particules de bois), la production de bisphénol pour la synthèse de polycarbonates, de résines époxydes ou de polymères et la fabrication de nylon. Le phénol est très irritant pour les yeux, la peau ou les voies respiratoires. S'il se répand dans les eaux, une dose de 1 mg/L suffit à tuer la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potables doit être inférieure à 0,1 $\mu\text{g/L}$. Le phénol est toxique par contact avec la peau et par ingestion, il provoque des brûlures. [19, 32, 33]

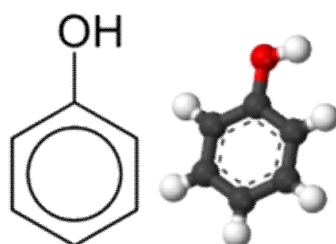


Figure 5: Structure du phénol

La présence de phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation et de l'utilisation du phénol.

La directive des communautés européennes indique une teneur en phénol dans l'eau maximale admissible de $0,5\text{mg.L}^{-1}$, alors que les normes américaines admettent une concentration limite des composés phénoliques dans l'eau de 1mg.L^{-1} [34, 35]

III-3-2- Bleu de méthyle

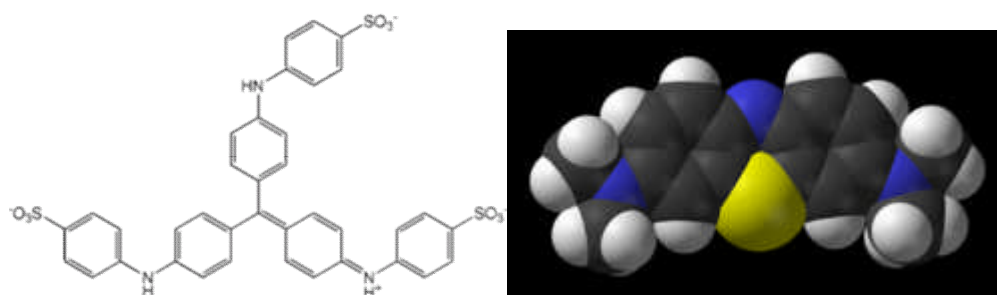


Figure 6: Structure du bleu de méthyle

Nom IUPAC

[[4-[bis [4-[(sulfonatophényl) amino]phényl] méthylène] cyclohexa-2,5-diène-1 ylidène] amino]benzènesulfonate de disodium

Propriétés chimiques

Formule brute : $C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$

Masse molaire : $799,8\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Propriétés physiques

T° fusion : décomposition à $\approx 180\text{ °C}$

Solubilité : 50 g/l eau à 20 °C
peu soluble dans l'éthanol 10 g/l à 20 °C

chapitre 2 :

RESULTATS ET DISCUSSION

MODE OPERATOIRE ET ETABLISSEMENT DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION

Établissement de la courbe d'Étalonnage :

La détermination de la concentration résiduelle des polluants a été faite en utilisant une technique spectrophotométrique (Spectrophotomètre UV-Visible Shimadzu1240 mini)

La densité optique est mesurée à une longueur d'onde λ correspondante au maximum d'absorption. Le maximum d'absorption correspond au pic le plus haut du spectre d'adsorption de la solution, les longueurs d'onde maximale ont été déterminé pour les deux solutés : phénol et bleu de méthyle et sont égales à 270 et 596 nm respectivement.

Par la suite des courbes d'etalonnage, ont été établies en déterminant la densité optique pour différentes concentrations connues d'échantillon (annexe).

Etablissement de la cinétique le l'adsorption:

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide dépend non seulement de la vitesse avec laquelle le constituant de la solution diffuse dans l'adsorbant mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. Des essais d'adsorption ont été réalisés dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et la configuration de la cinétique. Pour cela, nous avons préparé une solution mère en mettant 1 g de phénol dans 1000 ml d'eau distillée ; à partir de cette solution nous avons préparé des dilutions de 60 50 40 et 30 mg.L⁻¹. Nous avons procédé de la même manière pour le bleu de méthyle. Les expériences ont été réalisées à une température de T⁰C., 45°C et 50°C. Les deux dernières températures ont été obtenues en travaillant au bain marie.

A 1000 ml de solution synthétique à traiter sont ajoutés 20g adsorbant (charbon actif en grains)

On agite de manière intermittente pour un meilleur contact entre les deux phases.

Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps réguliers.

L'analyse se fait au spectrophotomètre UV-VIS en utilisant des cuves en quartz

Les différents résultats obtenus sont reportés sous forme de courbes $C = f(t)$.

Avant utilisation, le charbon actif en grains est lavé, bouilli à 120°C pendant 5 heures dans de l'eau distillée puis séché dans une étuve à 105°C. et stockés dans des bouteilles hermétiques.

I- CINETIQUE DE L'ADSORPTION :

Des essais d'adsorption de phénol et de bleu de méthyle sur charbon actif ont été réalisés dans le but d'appliquer différents modèles cinétiques aux données expérimentales obtenues, de calculer les différents paramètres y intervenant, de déterminer leur évolution en fonction de la concentration.

Dans un premier temps, on trace les concentrations résiduelles (C) en fonction du temps. Les différents résultats sont présentés graphiquement dans les figures ci-dessous.

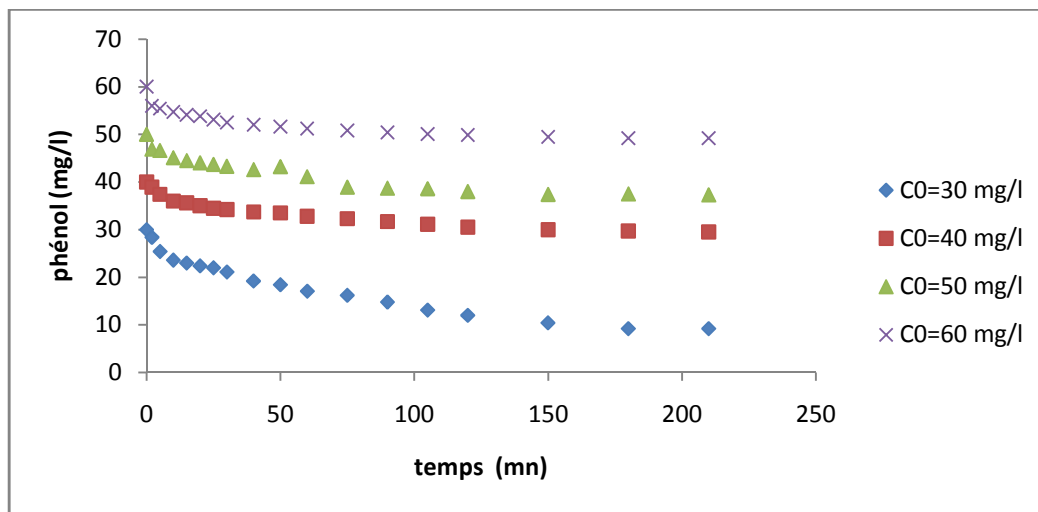


Figure7 : Cinétiques d'adsorptions du phénol sur le CAG à T°

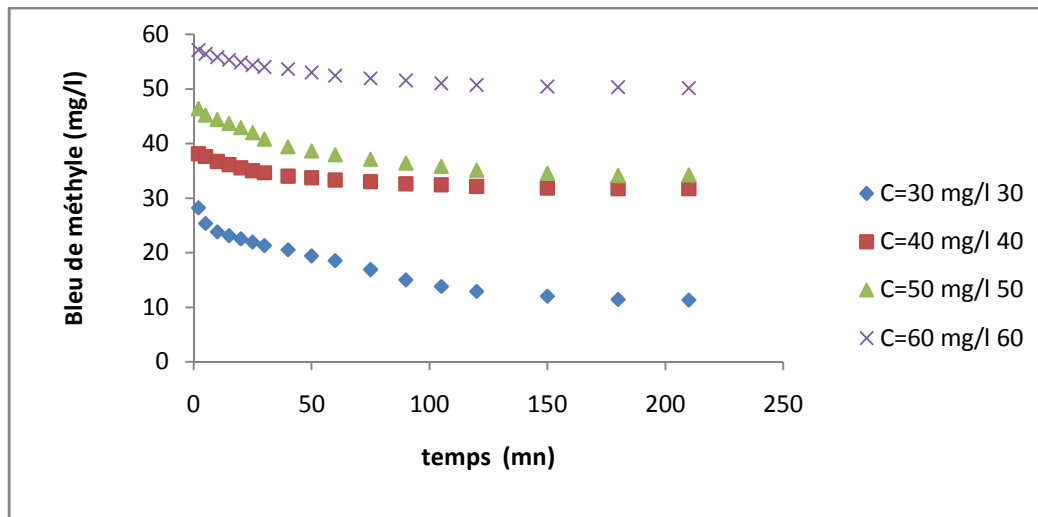


Figure8: Cinétiques d'adsorptions du bleu de méthyle sur le CAG à T°

Toutes les représentations graphiques de la cinétique d'adsorption montre la présence de deux zones : la première se caractérise par une chute brutale de la concentration du soluté, quant à la seconde, la concentration se stabilise formant ainsi un équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbé. [28]

I- 1 Modèle pseudo-ordre 1

En premier lieu, c'est l'équation de pseudo-premier ordre de Lagergren (1898) qui a été appliquée dans sa forme linéaire :

$$\ln(Q_{eq} - Q(t)) = \ln(Q_{eq}) - K_1 \cdot t \quad [18]$$

Les graphes représentant la quantité adsorbée $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps sont sous forme de droite comme il est montré dans la figure qui suit. La pente K_1 représente les constantes cinétiques, quant à l'intersection avec l'axe des ordonnées nous renseignent sur la quantité d'équilibre expérimentale.

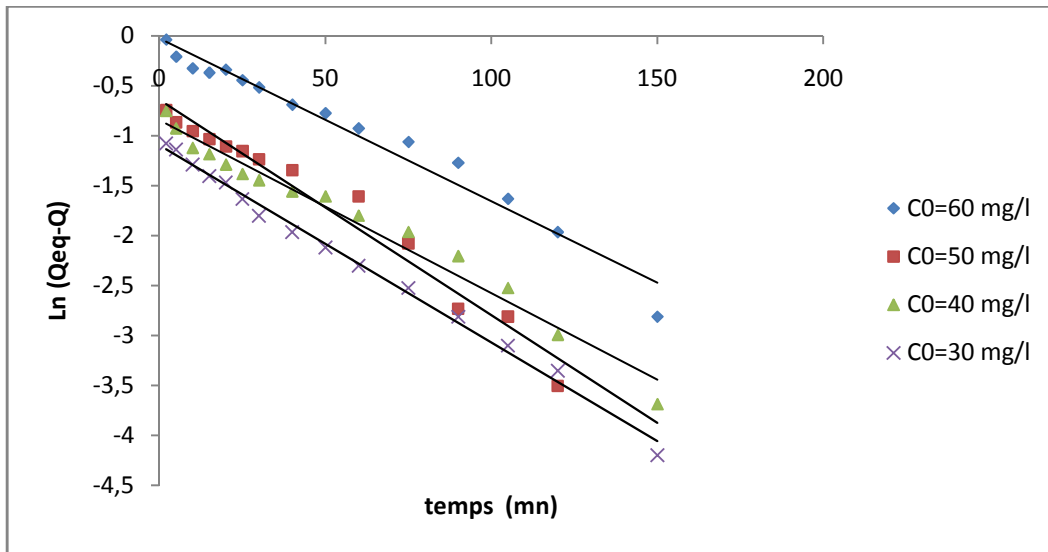


Figure9 : Modèle pseudo-ordre 1 cas du phénol à T^0

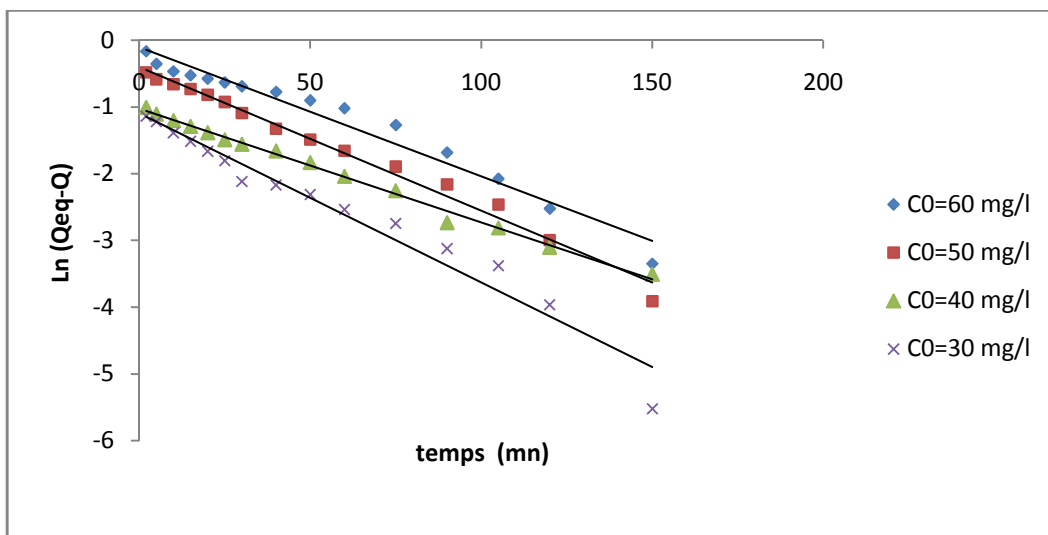


Figure10 : Modèle pseudo-ordre 1 cas du bleu de méthyle à T^0

Pour calculer les résultats théoriques et expérimentaux :

$$y_0 = \ln(Q_{eqexp})$$

y_0 c'est l'intersection de la droite avec l'axe des y

$$Q_{eqexp} = \exp(y_0)$$

Q_{eqth} = quantité adsorbé a l'équilibre (mg/g)

$$t_{eq} = 1/K_1 \text{ (mn)}$$

La comparaison entre Les résultats théoriques et expérimentaux est présentée dans le tableau au dessous :

Tableau3: paramètres obtenue selon le modèle de pseudo – premier ordre de Lagergren de l'adsorption du phénol et du bleu de méthyle sur le CAG à T⁰

	C (mg/l)	K ₁ (mn ⁻¹)	t _{eq} (mn)	Q _{eqexp} (mg/g)	Q _{eqth} (mg/g)	R ²
Phénol	60	0,021	47,6	0,97	1,04	0,972
	50	0,018	55,5	0,59	0,63	0,978
	40	0,018	55,5	0,46	0,52	0,970
	30	0,017	58,8	0,39	0,54	0,993
bleu de méthyle	60	0,022	45,5	0,86	0,94	0,963
	50	0,021	47,6	0,73	0,80	0,990
	40	0,019	52,6	0,43	0,51	0,960
	30	0,016	62,5	0,34	0,36	0,986

Les résultats expérimentaux sont proches aux résultats théoriques on peut aussi dire que les coefficients de corrélations ajustent les résultats expérimentaux.

La concentration a une faible influence sur la cinétique d'adsorption. Les coefficients sont de même ordre de grandeurs. Alors que la concentration double le temps d'équilibre augmente de 20% environ.

Par contre, la quantité adsorbée augmente avec la concentration. [36]

Et l'adsorption du phénol sur CAG est meilleure que celle du bleu de méthyle.

- 2 Modèle pseudo-ordre 2

Pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation

$$\frac{dQ(t)}{dt} = K_2 \cdot (Q_{eq} - Q(t))^2$$

k_2 : constante cinétique. Après intégration, on obtient l'équation

$$\frac{1}{Q_{eq}-Q(t)} = \frac{1}{Q_{eq}} + K_2 t \quad [26]$$

Traçons le graphe $1/(Q_e-Q(t))=f(t)$, on devrait s'attendre à avoir une droite de pente k_2 et avec une intersection avec l'axe des y égale à $1/Q_e$.

Les différents résultats obtenus sont dans des tableaux (voir annexe).

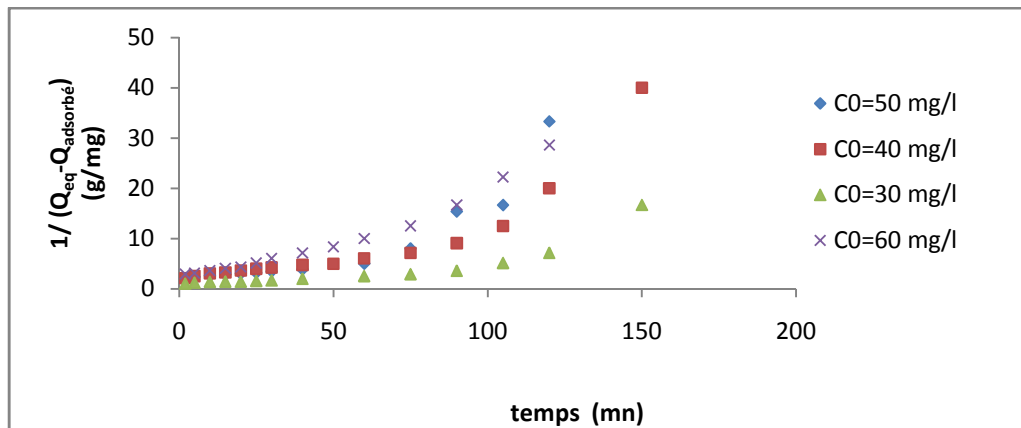


Figure11 : Modèle pseudo-ordre 2 cas du phénol à T^0

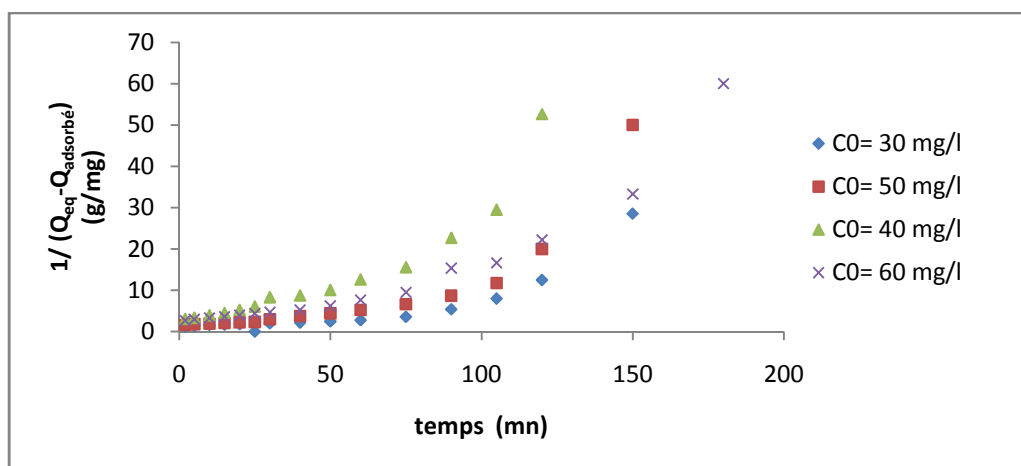


Figure12 : Modèle pseudo-ordre 2 cas du bleu de méthyle à T^0

Comme on peut le constater on n'a pas de linéarité des résultats, par conséquent que l'adsorption du phénol et du bleu de méthyle ne suivent pas une cinétique de Pseudo second ordre.

I- 3 Modèle de diffusion intraparticulaire

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Allen *et al.* [Allen *et al.* (1989)] ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée de t [28]

$$Q(t) = K_d \cdot t^{1/2}$$

Le modèle de diffusion intraparticulaire consiste à tracer quantité adsorbée Q en fonction du $t^{1/2}$ est présenté dans la figure.

On remarque que ces courbes comportent trois portions linéaires :

- Une partie initial due au transfère de masse externe, c'est la diffusion de la molécule de l'adsorbat vers la surface.
- Une partie intermédiaire, due à la diffusion intraparticulaire
- Une troisième partie, ou la diffusion intraparticulaire diminue a cause de la faible concentration

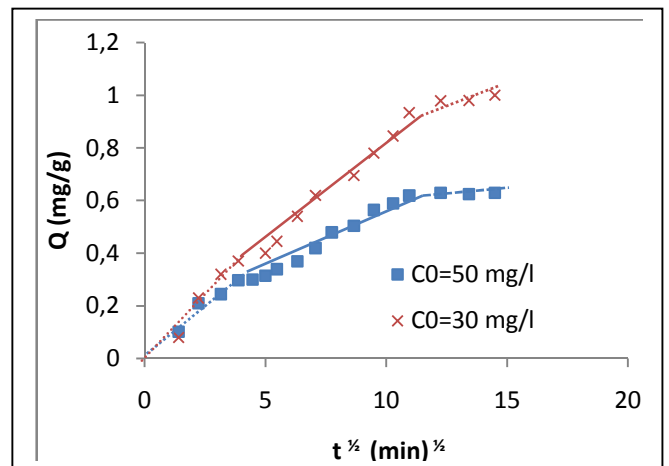
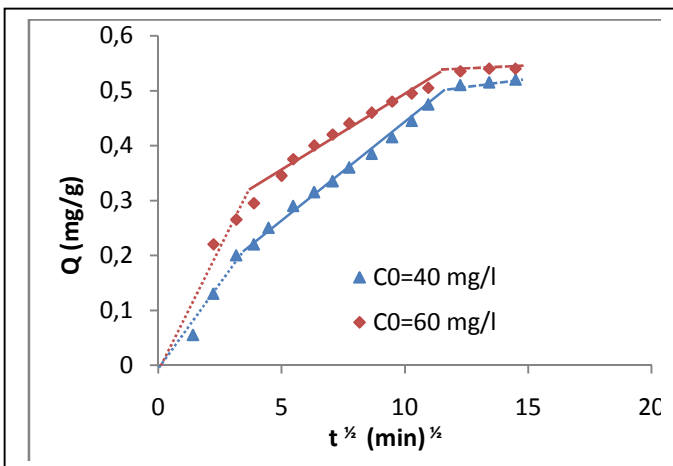


Figure13 : Modèle de diffusion intraparticulaire cas du phénol à T⁰

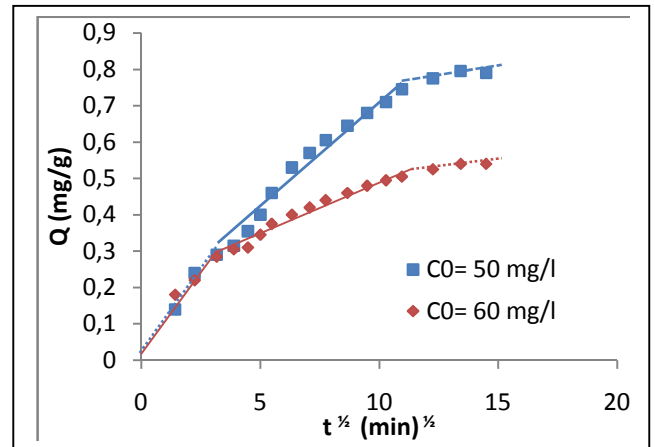
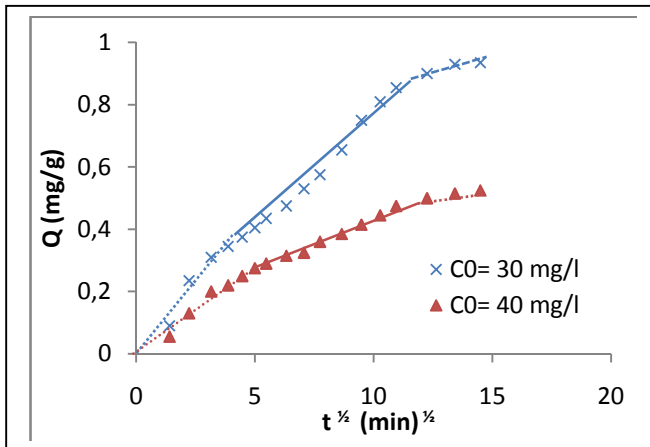


Figure14: Modèle de diffusion intraparticulaire cas du bleu de méthyle à T^0

La comparaison entre Les résultats théoriques et expérimentaux est présentée dans le tableau au dessous :

Tableau4 : paramètres obtenus selon le modèle de diffusion intraparticulaire à T^0

	C (mg/l)	K_{d1} ($\text{mg g}^{-1} \text{mn}^{-1/2}$)	R^2	K_{d2} ($\text{mg g}^{-1} \text{mn}^{-1/2}$)	R^2	K_{d3} ($\text{mg g}^{-1} \text{mn}^{-1/2}$)	R^2
Phénol	60	0,085	0,992	0,076	0,986	0,005	0,990
	50	0,057	0,992	0,032	0,989	0,002	0,973
	40	0,054	0,983	0,022	0,992	0,002	0,972
	30	0,050	0,993	0,027	0,990	0,004	0,999
bleu de méthyle	60	0,089	0,984	0,068	0,989	0,015	0,991
	50	0,045	0,974	0,025	0,979	0,012	0,988
	40	0,065	0,976	0,045	0,971	0,018	0,970
	30	0,062	0,946	0,033	0,991	0,011	0,987

Dans la plupart des graphes, les trois étapes précitées sont représentées. L'application de ce modèle permet de mettre en évidence les différentes étapes intervenant dans le mécanisme d'adsorption. Et nous donne des indications sur les étapes prépondérantes.

On constate que l'adsorption est relativement rapide initialement et tend à ralentir au fur et à mesure que la surface se remplit. , qu'elle dépend de la concentration, et de la nature du substrat.

On remarque que les constantes K_{di} sont plus grandes pour les fortes concentrations que chez les faibles, les valeurs k_{di} exposées dans le tableau montre bien que la première étape due au transfert de masse externe, suivi par l'étape de diffusion intraparticulaire [36]

I- 4 Le modèle d'Elovich

L'équation modèle d'Elovich est généralement exprimée comme:

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \alpha(\exp -\beta Q(t))$$

Étant donné que $q_t = 0$ à $t = 0$, formule intégrale d'Eq devient : [28]

$$Q(t) = \frac{1}{\beta} \cdot \ln t + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta)$$

Les droites données par les tracés des $\ln(Q_e - Q(t))$ en fonction du temps, relatifs aux cinétiques d'Elovich son présentées sur les figures aux dessous, les pentes de ces droites représentent $1/\beta$, l'intersection avec l'axe des ordonnées donne $1/\beta \ln(\alpha\beta)$. Les coefficients de corrélation (R^2) sont exposés dans le tableau

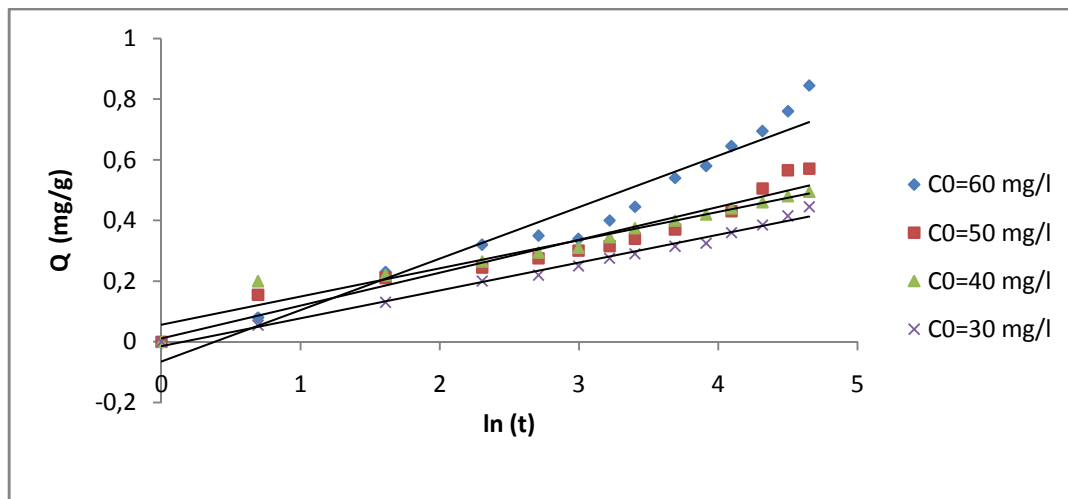


Figure15: Modèle d'Elovich dans le cas du phénol à T^0

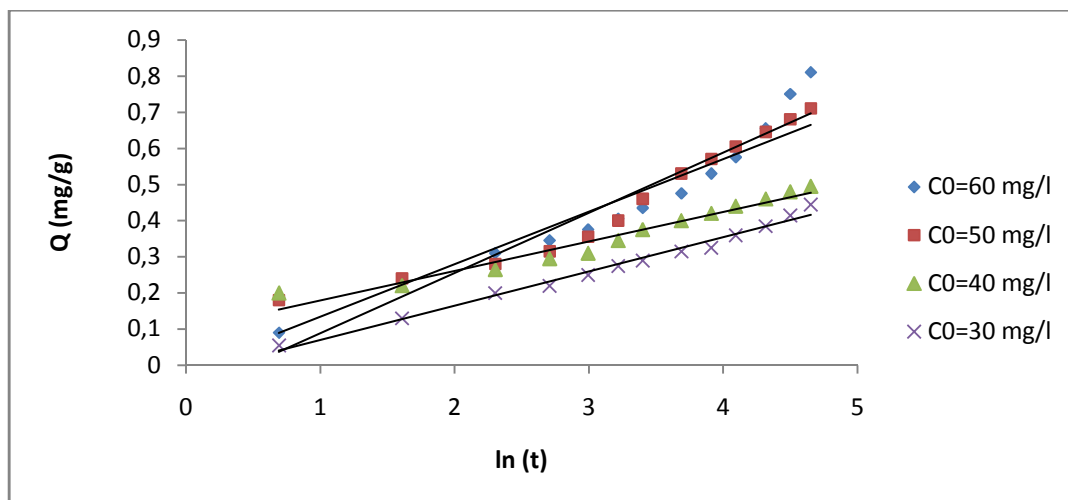


Figure16 : Modèle d'Elovich dans le cas du bleu de méthyle à T^0

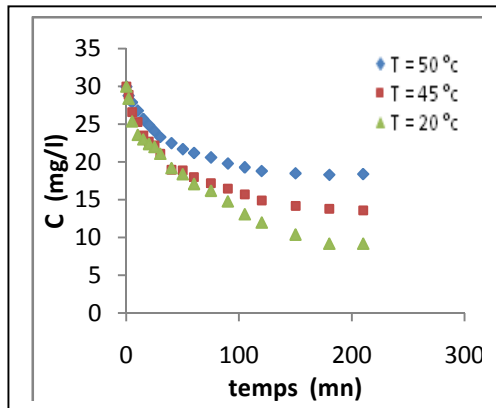
Tableau 5 : paramètres obtenus selon le modèle d'Ilvich de la cinétique d'adsorption à T^0

	C (mg/l)	β (g mg ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ mn ⁻¹)	R ²
Phénol	60	5,92	0,116	0,938
	50	9,26	0,118	0,932
	40	10,87	0,169	0,955
	30	10,99	0,078	0,989
bleu de méthyle	60	6,02	0,104	0,921
	50	6,89	0,135	0,925
	40	12,35	0,025	0,955
	30	10,64	0,073	0,986

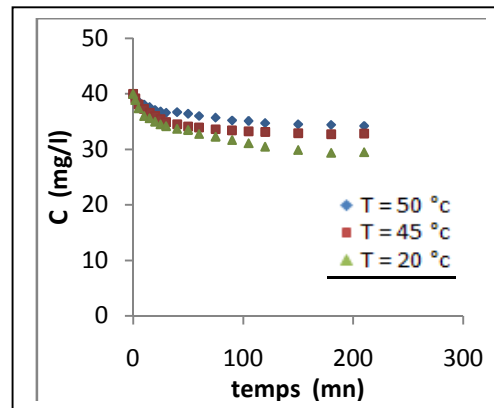
On remarque qu'il y a pas une forte corrélation dans ce modèle. Les valeurs obtenues de α en générale montrent que l'adsorption est lente dans les faibles concentrations que chez les fortes. La valeur décroît avec la vitesse d'adsorption. [36]

II- Influence de la température

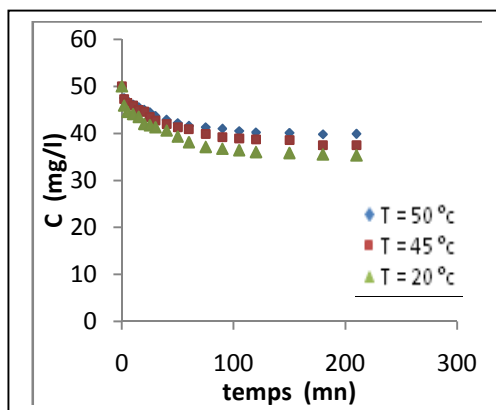
L'influence de la température sur la cinétique d'adsorption est assez complexe, nous allons étudier son effet sur les paramètres des modèles de cinétique d'adsorption. Pour cela, les mêmes concentrations sont réutilisées à différentes températures, à savoir 45 et 50°C. La représentation de la cinétique et les modèles appliquée dans des graphes aux dessous (et voir annexe)



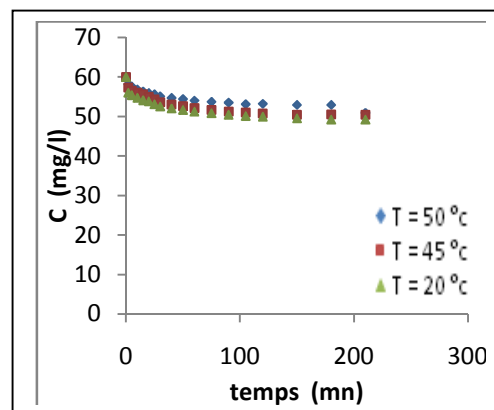
$C_0=30$ mg/l



$C_0=40$ mg/l



$C_0=50$ mg/l



$C_0=60$ mg/l

Figure17 : Cinétiques d'adsorption du phénol sur CAG à différentes températures

- Discussion :

Les courbes de la cinétique ont pris la même forme que les précédentes températures (20°C), par contre, l'augmentation de la température a déplacé le graphe vers le haut. Pour mieux expliquer le phénomène, on a appliqué les autres modèles précédemment utilisée pour la l'étude cinétique avec les 2 nouvelles températures, à savoir 45 et 50°C.

- On voit que quelque soit la température, la corrélation des modèles reste correctes sauf dans le cas du modèle d'Elovich elle est légèrement moins bonne.
- le modèle pseudo-premier ordre : Plus la température augmente, k_1 augmente et par conséquent, le temps d'équilibre diminue. Par contre, la quantité adsorbée diminue.
- le modèle pseudo-second ordre : L'augmentation de la température déplace le graphe vers le haut.
- le modèle de diffusion intraparticulaire : Comme nous le montre le graphe, la variation de la température conserve le même mécanisme suivant 3 étapes.

Lors de la première et la deuxième étape, plus la température augmente, plus les constantes cinétiques diminuent, par contre la troisième, la diminution de k n'est pas claire.

- le modèle d'elovich : on remarque que l'augmentation de la température influe sur les valeurs de α et β : elle augmente β et fait diminuer α .

La comparaison entre température de chaque modèle est illustrée dans les tableaux annexés.

Conclusions générale

Conclusions

La présence du phénol dans les milieux aquatiques nécessite le recours à des procédés très performants, comme l'adsorption sur le charbon actif qui demeurera la technique de choix dans ce domaine.

Nous avons dans ce travail essayé d'étudier la cinétique d'adsorption de deux polluants organiques : le phénol et le bleu de méthyle par le charbon actif en grain qui est un composé très utilisé pour l'adsorption du fait de sa porosité et de sa grande surface spécifique ainsi que l'influence de la température sur le phénomène en appliquant différents modèles. Les essais d'adsorption en batch des deux polluants ont montré que le CAG présente une bonne affinité pour les deux molécules étudiées.

Les résultats obtenus lors des essais de cinétique d'adsorption ont montré que :

- Le processus d'adsorption est plus rapide dans le cas des fortes concentrations que chez les faibles, l'équilibre étant atteint entre 45 et 60 mn, la quantité adsorbée aux fortes concentrations est plus grande que celle des faibles concentrations.
- L'équation de pseudo-second ordre ne s'applique pas dans le cas de l'adsorption du phénol et du bleu de méthyle sur le CAG.
- Le processus d'adsorption du phénol et du bleu de méthyle sur le CAG est un procédé complexe incluant aussi bien la couche de la liaison que la diffusion intraparticulaire dans les micropores.
- Le modèle d'Elovich a bien mis en évidence l'influence de la concentration du polluant sur le taux initial d'adsorption

La température influe sur l'adsorption : elle affecte sur les paramètres de modélisation de la cinétique en défavorisant l'adsorption. On conclut donc que le phénol le bleu de méthyle s'adsorbent mieux dans le froid sur le CAG suivant un processus exothermique.

La prise de conscience collective du problème, la volonté de tous et de chacun de s'y attaquer, accompagnant le savoir-faire technique, sont un des plus sûrs garant d'une action efficace et d'un développement durable.

REFERENCES

- [1]. Agdi, K., Benabdelrazik, N., Azmani, A., « 2001 Removal of atrazine from waste water by adsorption on saw dust », Cahier de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la santé, 6 : 21-27.
- [2]. A. namane, « adsorption biodégradation du phénol par psodomonas aeruginosa immobilisée sur du charbon actif en grain », *Thèse de Doctorat en Sciences*, ENP, 2006.
- [3] R. Desjadins, « le traitement des eaux », Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1997.
- [4]. F. Edeline. L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie. Ed . Cebedoc; Lavoisier; 1992.
- [5 M. Jelly et Lurgi. Le c]. charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération. Information chimique n° 166; 1997.
- [6]. L. Robel. Opération unitaire (Adsorption). Technique d'ingénieur; J2. J2730, 1989.
- [7] N. Boudries, « Biosorption des métaux lourds sur une biomasse Mycelienne », Thèse de magistère, ENP, 1997.
- [8] Bembnowska, A., Pelech, R., Milchert, E., 2003, Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons, *Colloid and Interface Science*, 265: 276-282.
- [9]. Boyd, G. E., Adamson, A. W. and Myers, Jr., L. S., 1947, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics, *Journal American Chemical Society*, 69: 2836-2848.
- [10]. S. Hazourli, « adsorption et electrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.
- [11] G. Grévilot. Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux, *Culture Sciences - Chimie, Laboratoire des sciences du génie chimique – CNRS - ENSIC, Nancy*, (2004).
- [12] Julien F, Baudu M, Mazet M.. Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon. *Water Res.* 32, (1998), 3414–3424.

- [13]. F. Edeline. L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie. Ed . Cebedoc; Lavoisier; 1992.
- [14]. M. Meinck. Les eaux résiduaires industrielles; Ed. Tec. et Doc (Masson et Cie) paris, 1982.
- [15]. W. Eckenfelder. Gestion des eaux usées urbaines et industrielles; Ed. Tec et Doc. Lavoisier, Paris, 1982.
- [16]. A.S. MIKAELS, « Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange», *Industrial Engineering Chemical*, 44 ,(1952),.1922-1952.
- [17]. S. Moreau, H. Soyer. L'adsorption et l'environnement EDUSCOL, 2003.
- [18]. Kavita, D., Namasivayam, C., 2007, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption b coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98: 14-21.
- [19]. Kennedy, J.L., Vijaya, J.J., Kayalvizhi, K., Sekaran, G., 2007, Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, *Chemical Engineering Journal*, 132: 279-287.
- [20]. Gicquel L. 1996. Elimination par adsorption sur charbon actif de l'atrazine con- tenue dans les eaux à potabiliser: étude de la compétition avec les matières organiques et minérales dissoutes et modélisation, Thèse de Doctorat, Université de Rennes I, n°ordre 1649
- [21]. Fettig J., Characterisation of NOM by adsorption parameters and effective diffusivities *Environment International*, Volume 25(2-3), (1999), 335-346.
- [22]. S. E. Chitour. Physico-chimique des surfaces. Volume II. Ed. OPU 1992.
- [23] H.G. Park, T.W. Kim, M.Y. Chae and I.-K. Yoo, Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics. *Process Biochemistry* 42 (2007) 1371 manque page
- [24] Lafrance, P. actif. Etude expérimentale et modélisation, Thèse de Doctorat des Sciences Physiques, Université de Limoges, N° d'ordre 85 - 11.
- [25]. W. J. J. Weber (1985). Adsorption theory, concepts and models in adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application. New York, Marcel Dekker
- [26]. Weber, W.J., Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89: 31-59.
- [27]. Weber, W.J. (1972), Adsorption in physical process for water quality control, Ed. by Metacalf R.L. and PITTS J.N., Willey - Interscience, New York, Chap. 5: 199-259.
- [28]. Onal, Y., Akmil-Basar, C., Sarici-Ozdemir, C., 2007, Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 146: 194-203.

- [29]. M. W. Jung, K. H. Ahn, Y. Lee, K. P. Kim, J. S. Rhee, J. T. Park, K. J. Paeng, « Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbon (GAC) », *Microch. J.* V.70, 2001, pp.123-131.
- [30]. S. Hazourli, « adsorption et electrosorption de composés organiques sur charbon actif rn
- [31]. J. METZGER, « Phénols », DVD Encyclopédie Universalis version 10 (2004).
- [32]. J. Rodier, « Analyse de l'eau », Edition Dunod, Paris, 1984.
- [33]. 194. **V. L. Santos, V. R. Linardi**, *Process Biochemistry Volume 39, Issue 8, (2004), 1001-1006*
- [34]. Liste des substances d'intérêt prioritaire - Rapport d'évaluation pour le phénol, Loi canadienne sur la protection de l'environnement, page5 (1999).
- [35]. [A.Pichard. Phénol. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS-Drc-01-25590-01DR021. N°2, 2005.
- [36]. Ould Ramoul A. Souhila, «Valorisation de la sciure de bois par modification chimique : Application à l'élimination par adsorption d'un pestici pesticide, le de, DDT. », Magister En Génie de l'Environnement

Annexe

- **Courbe d'étalonnage :**

La courbe d'étalonnage a été obtenue en mesurant la densité optique d'échantillon de différentes concentrations. Les résultats sont dans les tableaux au dessous :

Tableau 0: résultats expérimentaux de l'étalonnage

Tableau 1 : résultats expérimentaux de l'étalonnage Pour le phénol

échantillons	1	2	3	4	5	6	7	8
C(mg/l)	10	20	30	40	50	60	70	80
DO	0,151	0,3 11	0,436	0,555	0,671	0,854	0,987	1,112

Tableau 2 : résultats expérimentaux de l'étalonnage Pour le bleu de méthyle

échantillons	1	2	3	4	5	6	7	8
C(mg/l)	10	20	30	40	50	60	70	80
DO	0,123	0,265	0,342	0,478	0,566	0,654	0,782	0,881

- **Représentation graphique :**

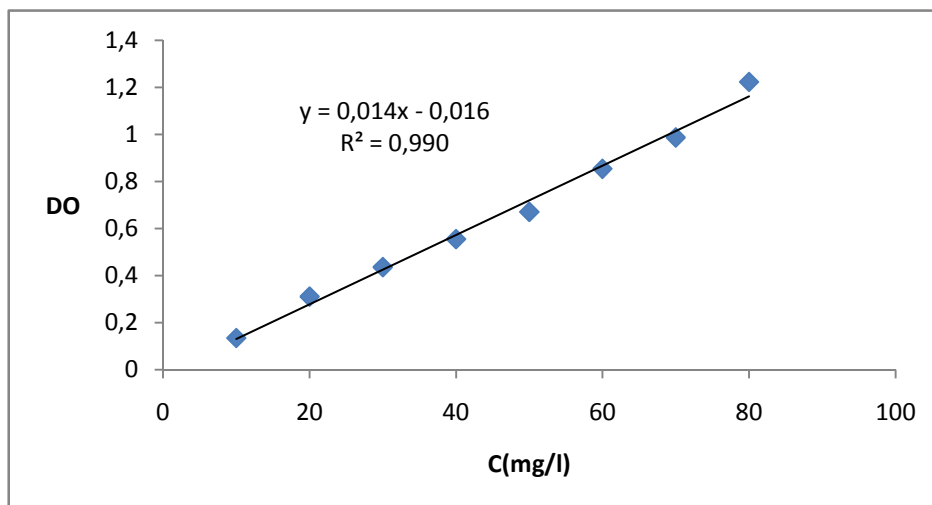


Figure1 : la courbe d'étalonnage de phénol

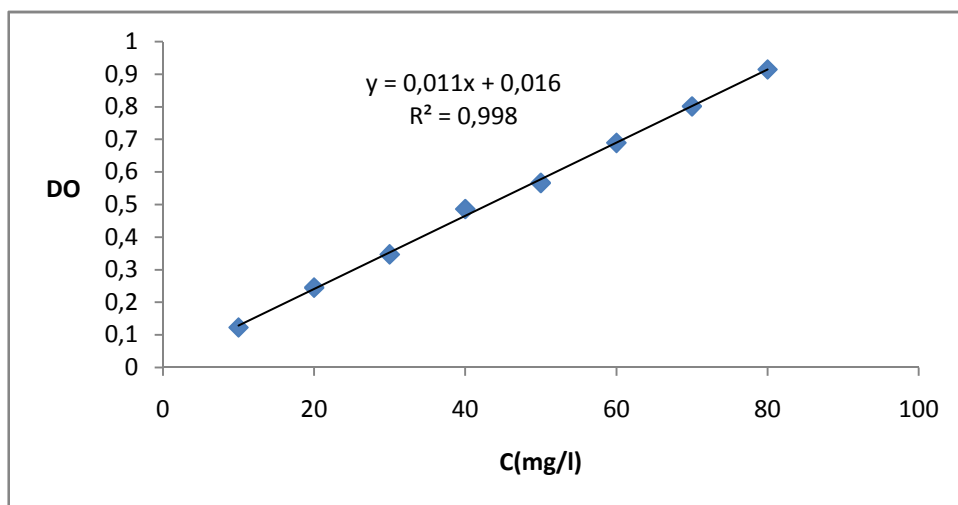
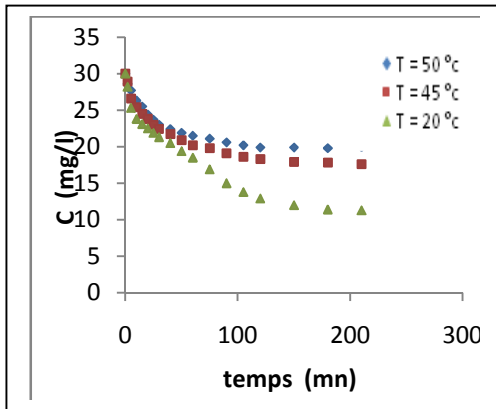


Figure2 : la courbe d'étalonnage de bleu de méthyle

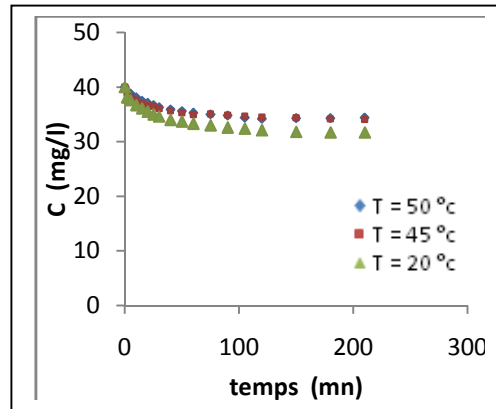
Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du charbon actif

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

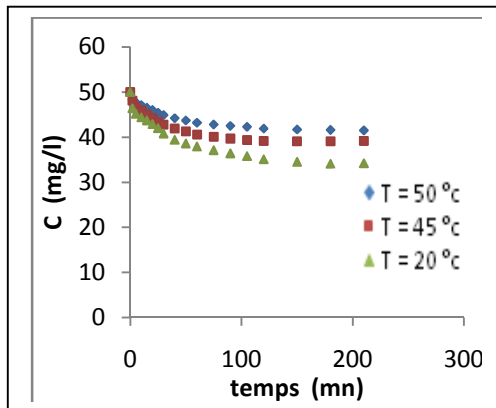
Influence de la température



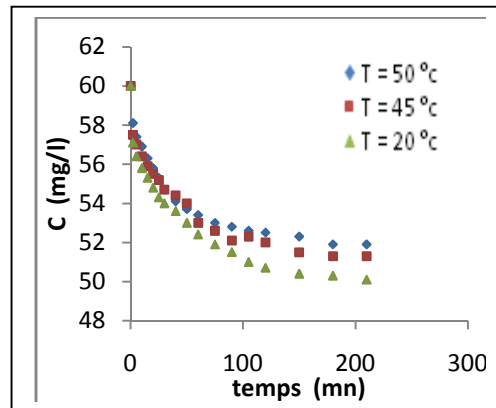
$C_0 = 30$ mg/l



$C_0 = 40$ mg/l



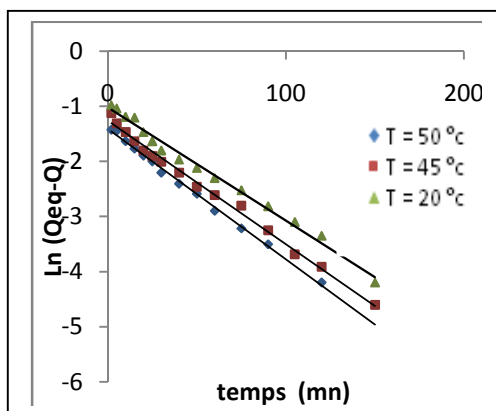
$C_0 = 50$ mg/l



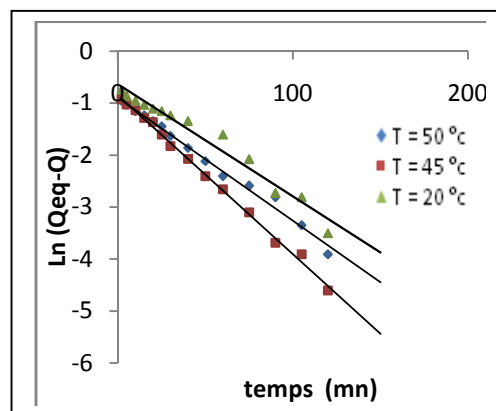
$C_0 = 60$ mg/l

Figure3: cinétiques d'adsorption du bleu de méthyle sur CAG à différentes températures

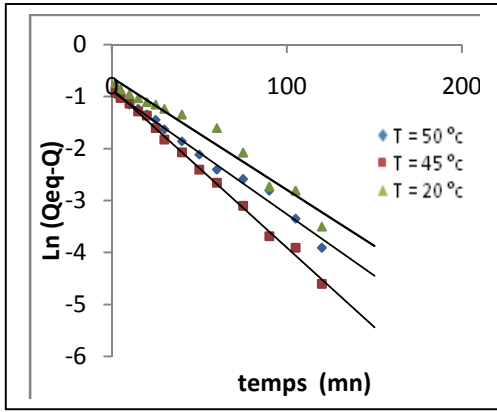
Modèle pseudo-ordre 1



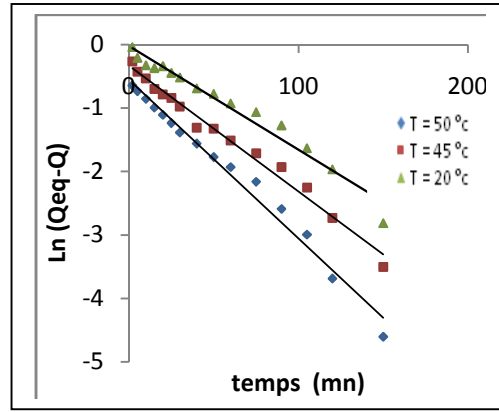
$C_0 = 30$ mg/l



$C_0 = 40$ mg/l

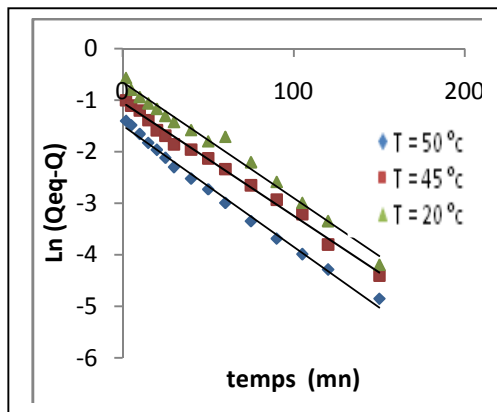


$C_0=50 \text{ mg/l}$

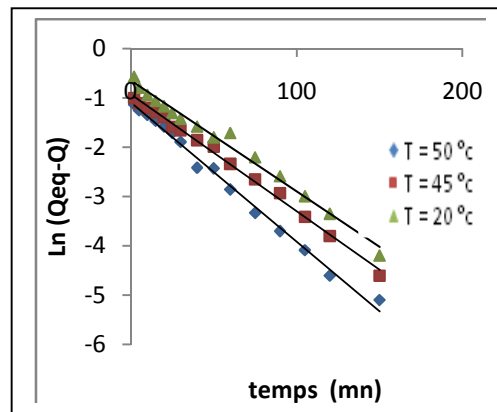


$C_0=60 \text{ mg/l}$

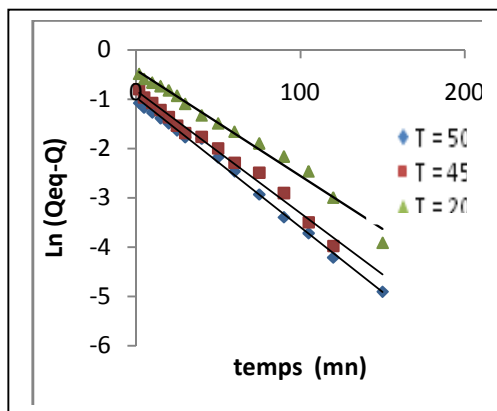
Figure4: Modèle pseudo-ordre 1 cas du phénol à différentes températures



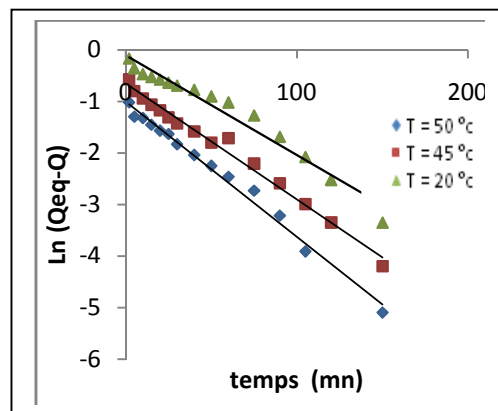
$C_0=30 \text{ mg/l}$



$C_0=40 \text{ mg/l}$



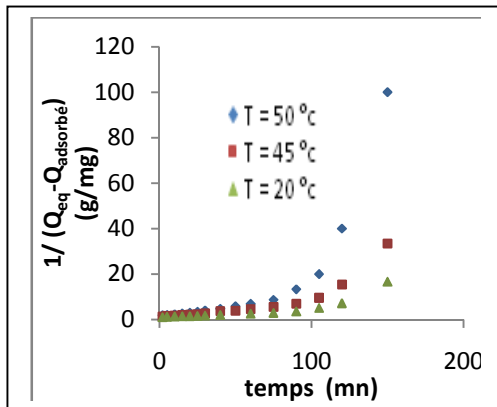
$C_0=50 \text{ mg/l}$



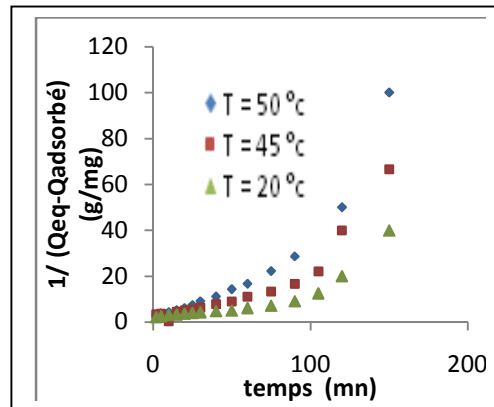
$C_0=60 \text{ mg/l}$

Figure5 : Modèle pseudo-ordre 1 cas du bleu de méthyle à différentes températures

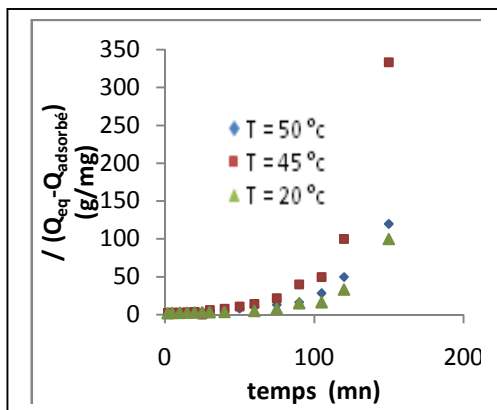
Modèle pseudo-ordre 2



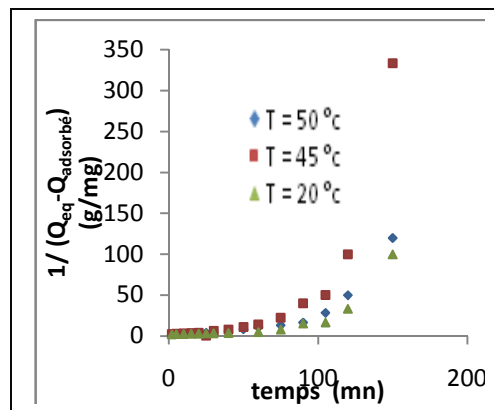
$C_0=30$ mg/l



$C_0=40$ mg/l

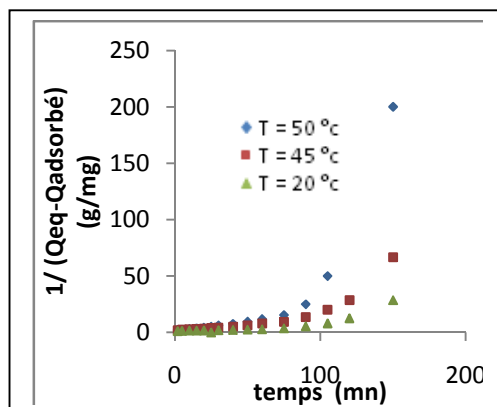


$C_0=50$ mg/l

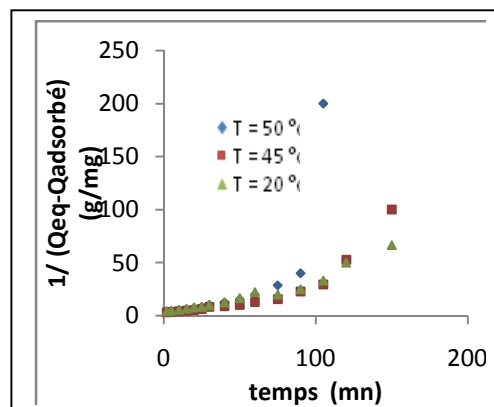


$C_0=60$ mg/l

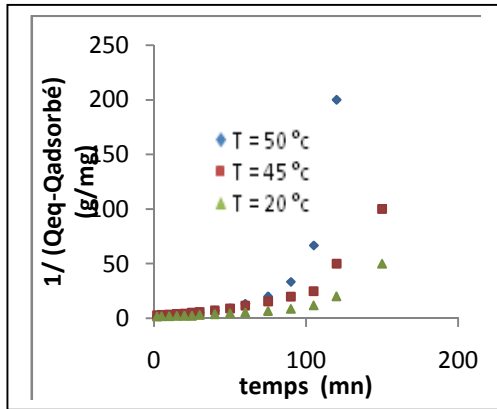
Figure6 : Modèle pseudo-ordre 2 cas du phénol à différentes températures



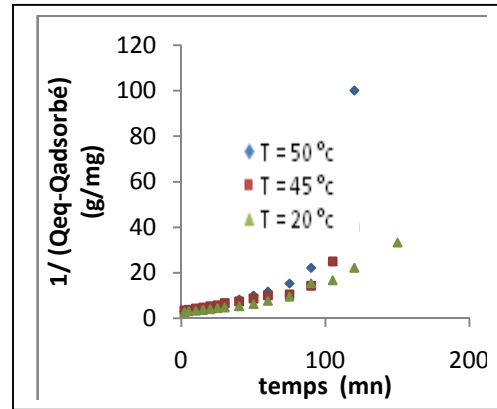
$C_0=30$ mg/l



$C_0=40$ mg/l



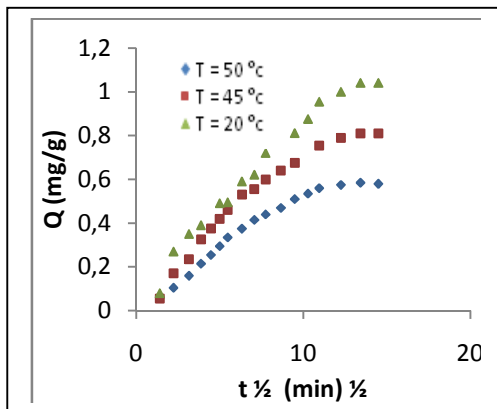
$C_0=50\text{ mg/l}$



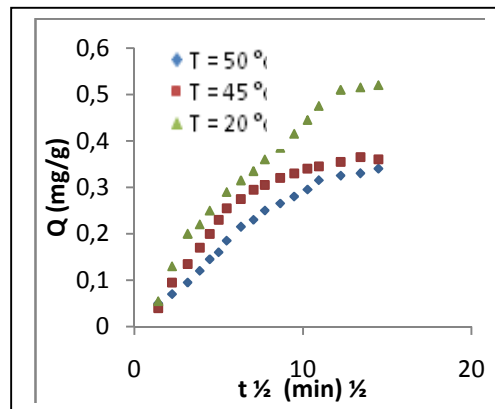
$C_0=60\text{ mg/l}$

Figure7: Modèle pseudo-ordre 2 cas du bleu de méthyle à différentes températures

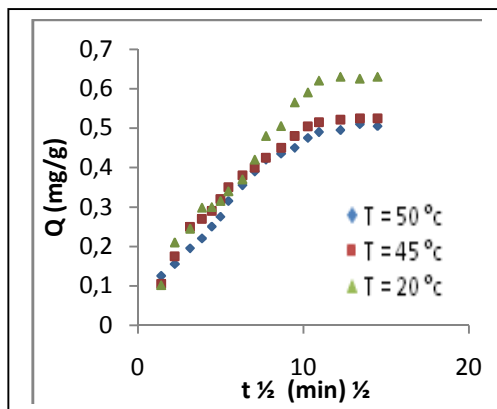
Modèle intraparticulaire



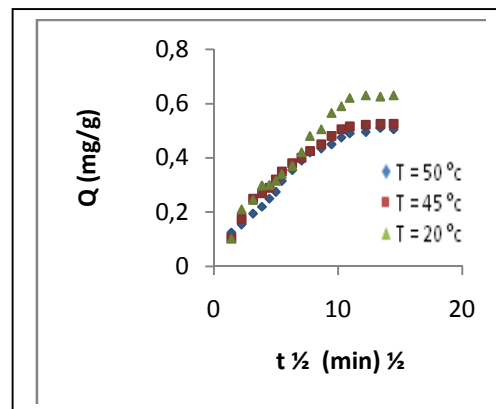
$C_0=30\text{ mg/l}$



$C_0=40\text{ mg/l}$

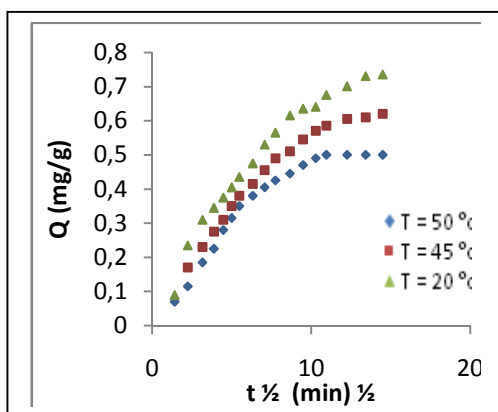


$C_0=50\text{ mg/l}$

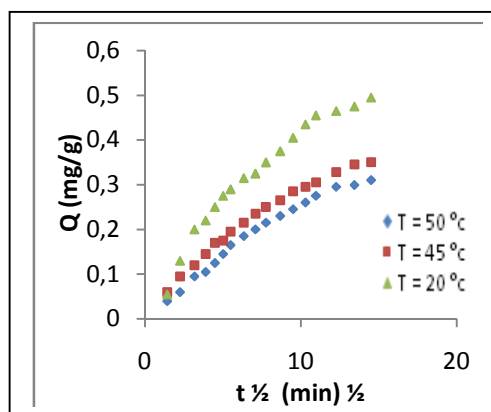


$C_0=60\text{ mg/l}$

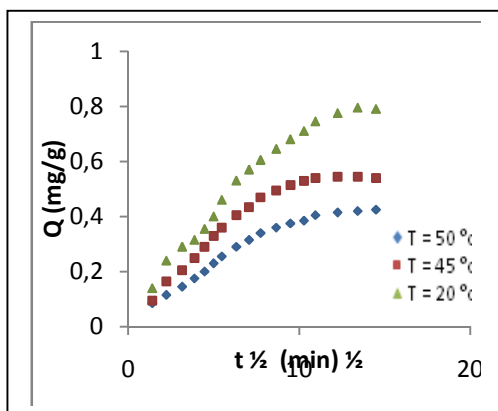
Figure8 : Modèle intraparticulaire cas du phénol à différentes températures



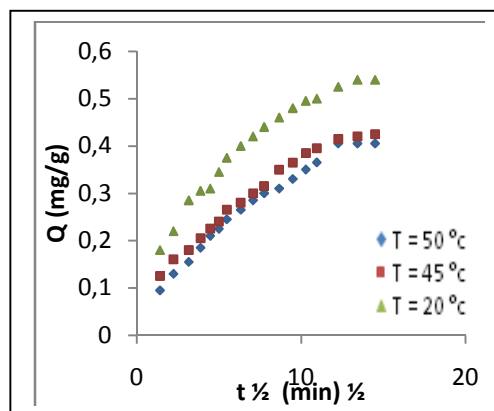
$C_0 = 30$ mg/l



$C_0 = 40$ mg/l



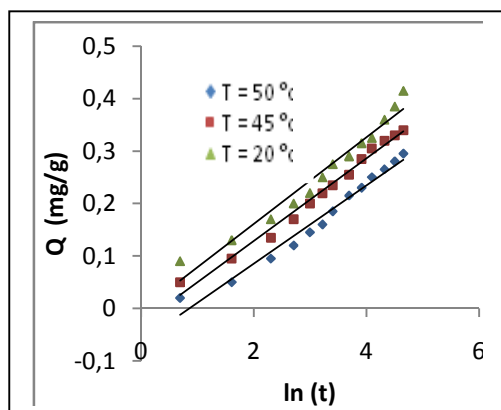
$C_0 = 50$ mg/l



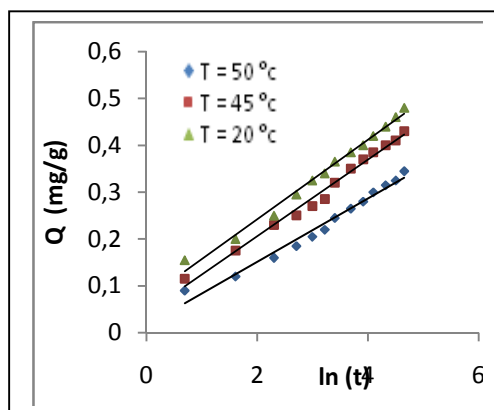
$C_0 = 60$ mg/l

Figure9 : Modèle intraparticulaire cas du bleu de méthyle à différentes températures

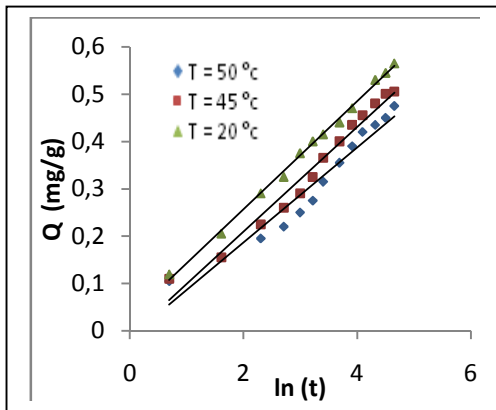
Modèle d'Elovich



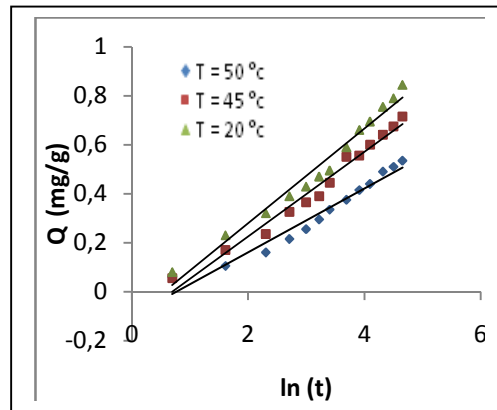
$C_0 = 30$ mg/l



$C_0 = 40$ mg/l

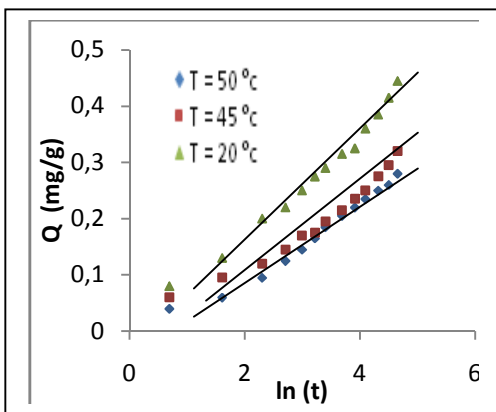


$C_0=50 \text{ mg/l}$

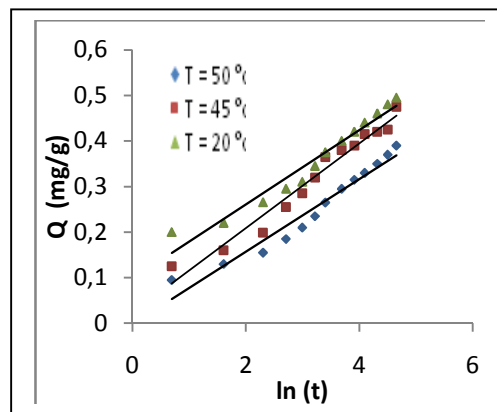


$C_0=60 \text{ mg/l}$

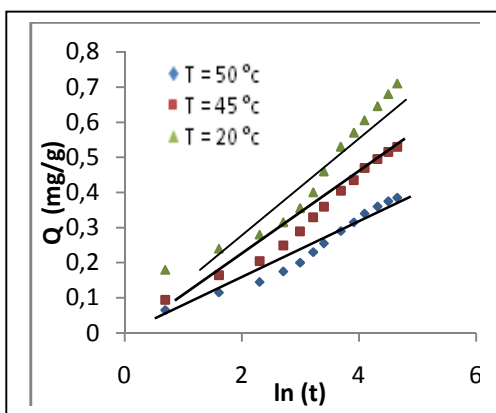
Figure10 : Modèle d'Elovich cas du phénol à différentes températures



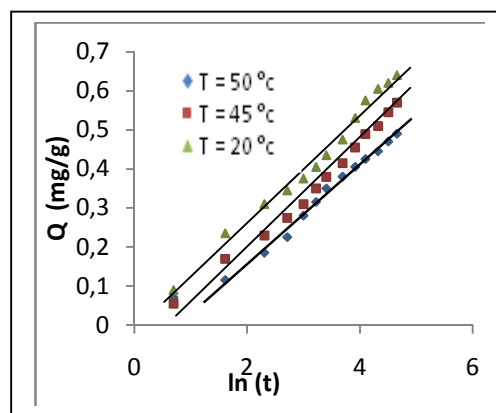
$C_0=30 \text{ mg/l}$



$C_0=40 \text{ mg/l}$



$C_0=50 \text{ mg/l}$



$C_0=60 \text{ mg/l}$

Figure11: Modèle d'Elovich cas du bleu de méthyle à différentes températures

Tableau4 : La comparaison entre Les paramètres obtenus suivant le modèle pseudo-premier ordre a trois différentes températures

	C (mg/)	T (°c)	K_1 (mn ⁻¹)	t_{eq} (mn)	Q_{eqexp} (mg/g)	Q_{eqth} (mg/g)	R^2
Phénol	30	T ⁰	0,017	58,8	0,393	0,540	0,993
		45	0,019	52,6	0,260	0,365	0,982
		50	0,023	43,4	0,275	0,258	0,994
	40	T ⁰	0,018	55,5	0,465	0,525	0,970
		45	0,020	50,0	0,378	0,480	0,993
		50	0,022	45,5	0,398	0,413	0,993
	50	T ⁰	0,018	55,5	0,591	0,630	0,978
		45	0,022	45,5	0,435	0,525	0,995
		50	0,023	43,5	0,394	0,510	0,991
	60	T ⁰	0,021	47,6	0,973	1,040	0,972
		45	0,022	45,5	0,767	0,820	0,977
		50	0,025	40,0	0,573	0,510	0,983
bleu de méthyle	30	T ⁰	0,016	62,5	0,344	0,364	0,986
		45	0,019	52,6	0,260	0,365	0,982
		50	0,023	43,4	0,275	0,258	0,994
	40	T ⁰	0,019	52,6	0,434	0,510	0,960
		45	0,019	52,6	0,325	0,415	0,912
		50	0,025	40,0	0,367	0,415	0,978
	50	T ⁰	0,021	47,6	0,725	0,795	0,990
		45	0,023	43,5	0,521	0,545	0,979
		50	0,027	37,0	0,353	0,425	0,993
	60	T ⁰	0,022	45,5	0,863	0,935	0,963
		45	0,022	45,5	0,767	0,820	0,977
		50	0,028	35,7	0,440	0,510	0,991

Tableau5 : paramètres obtenus selon le modèle de diffusion intraparticulaire à différentes températures

	C (mg/l)	T (°C)	K_{d1} ($\text{mg g}^{-1}\text{mn}^{-1/2}$)	R^2	K_{d2} ($\text{mg g}^{-1}\text{mn}^{-1/2}$)	R^2	K_{d3} ($\text{mg g}^{-1}\text{mn}^{-1/2}$)	R^2
Phénol	30	T^0	0,051	0,993	0,027	0,990	0,004	0,999
		45	0,050	0,996	0,018	0,978	0,005	0,973
		50	0,033	0,992	0,019	0,986	0,006	0,976
	40	T^0	0,055	0,983	0,043	0,992	0,002	0,972
		45	0,054	0,973	0,022	0,974	0,006	0,971
		50	0,037	0,997	0,019	0,985	0,003	0,976
	50	T^0	0,082	0,992	0,036	0,989	0,002	0,973
		45	0,057	0,999	0,032	0,989	0,002	0,968
		50	0,044	0,985	0,028	0,970	0,007	0,981
	60	T^0	0,099	0,992	0,076	0,986	0,005	0,990
		45	0,085	0,925	0,025	0,994	0,015	0,977
		50	0,067	0,995	0,039	0,994	0,006	0,983
bleu de méthyle	30	T^0	0,064	0,946	0,037	0,991	0,011	0,987
		45	0,062	0,999	0,033	0,984	0,009	0,969
		50	0,036	0,996	0,018	0,992	0,005	0,975
	40	T^0	0,065	0,976	0,045	0,971	0,018	0,970
		45	0,032	0,992	0,024	0,968	0,005	0,977
		50	0,045	0,990	0,010	0,996	0,005	0,978
	50	T^0	0,065	0,974	0,025	0,979	0,012	0,988
		45	0,045	0,998	0,022	0,990	0,006	0,973
		50	0,045	0,990	0,017	0,996	0,005	0,978
	60	T^0	0,099	0,984	0,068	0,989	0,015	0,991
		45	0,089	0,925	0,027	0,994	0,015	0,977
		50	0,069	0,996	0,025	0,996	0,005	0,976

Tableau6 : paramètres obtenus selon le modèle d'lovich de la cinétique d'adsorption à différentes températures

	C (mg/l)	T (°c)	$\beta(g\ mg^{-1})$	$\alpha(mg\ g^{-1}mn^{-1})$	R ²
Phénol	30	T ⁰	10,99	0,078	0,989
		45	12,35	0,054	0,987
		50	14,92	0,038	0,944
	40	T ⁰	10,87	0,169	0,955
		45	11,49	0,106	0,940
		50	14,92	0,085	0,976
	50	T ⁰	9,26	0,118	0,932
		45	9,43	0,106	0,943
		50	10,30	0,097	0,935
	60	T ⁰	5,92	0,116	0,938
		45	5,78	0,086	0,976
		50	7,75	0,061	0,960
bleu de méthyle	30	T ⁰	10,64	0,073	0,986
		45	18,18	0,055	0,979
		50	15,4	0,037	0,970
	40	T ⁰	12,35	0,025	0,955
		45	15,87	0,137	0,957
		50	12,66	0,079	0,935
	50	T ⁰	6,89	0,135	0,925
		45	8,47	0,157	0,969
		50	11,90	0,067	0,946
	60	T ⁰	6,02	0,104	0,921
		45	7,69	0,201	0,989
		50	8,69	0,073	0,979