



**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**  
**Département de Génie de l'Environnement**

**Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement**

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDE**

**Présenté par :**

**M<sup>lle</sup> ZITOUNI CHAHINEZ AMINA**

**Pour l'obtention du diplôme**  
**d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement**

**Thème :**

***Régénération chimique d'un charbon actif  
en grain saturé par du phénol***

**Soutenu le 29 juin 2011 devant le jury composé de :**

|                                    |                       |     |
|------------------------------------|-----------------------|-----|
| <b>Présidente : K.M. MOUSSAOUI</b> | Professeur            | ENP |
| <b>Promotrice : S. ZEBOU DJ</b>    | Maître de conférences | ENP |
| <b>Examineur : O. HAOUCHINE</b>    | Chargée de cours      | ENP |

## *Dédicaces*

*A ma très chère maman*

*A mes chers grands parents*

*A toute ma famille*

*A tous mes amis (es)*

*A ceux et celles qui me connaissent et qui m'aiment*

## **Remerciements**

*Je tiens tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté, la santé, et la patience pour aboutir à la réalisation de ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement du département de Génie de l'Environnement de L'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.*

*Je remercie, vivement et profondément, ma promotrice Madame **S. ZEBOUJ**, maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse qui n'a cessé de m'aider, de me soutenir et de me prodiguer les précieux conseils.*

*Je remercie vivement Madame **K.M. MOUSSAOUI**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté de présider le jury.*

*Je remercie également Madame **O. HAOUCHINE**, Chargée de Cours à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

*Je remercie Madame **A. HELLAL**, professeur à l'ENP, pour m'avoir accepté au sein de son équipe du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de l'ENP.*

*Je remercie vivement Monsieur **R. TAHMI**, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique qui n'a cessé de m'aider, de me soutenir et de me prodiguer ses précieux conseils pendant tout mon cursus.*

*Ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements s'adressent à toute personne ayant contribué à la réalisation de ce travail, particulièrement les ingénieurs et étudiants en post graduation du département du Génie de l'Environnement (**Oum-Essaad, Lazli, et Loucif**) pour leur soutien et toute l'aide qui qu'ils apporté.*

*Je tiens également à remercier mes amis et camarades de promotion pour leur sincère Amitié et leur précieux soutien.*

**Merci**

## Résumé :

Cette étude s'est intéressée à l'élimination d'un polluant organique par désorption afin de régénérer un charbon actif épuisé et réduire le Coût élevé de sa mise en œuvre. L'adsorption du phénol sur charbon actif en grain a été réalisée et différents modèles cinétiques ainsi que des isothermes d'adsorption ont été exploités. Des solvants de type organique à savoir l'acétone, le méthanol, et le n-pentane, et d'origine végétale, à savoir l'huile essentielle d'orange, ainsi qu'un électrolyte, la soude, ont été employés pour la régénération du charbon actif.

Les taux de désorption maximum ont été obtenus par les deux solvants : l'acétone seule, et l'acétone associée à l'huile essentielle d'orange.

**Mots clé :** Charbon actif, Phénol, Adsorption, Désorption

## ملخص

تهتم هذه الدراسة بإزالة ملوث عضوي بهدف إعادة تكوين الفحم المنشط المستهلك و تخفيض كلفته المرتفعة. تمت عملية إمتزاز الفينول بواسطة الفحم المنشط كما تم استغلال عدة نماذج حركية و كذلك المنحنيات الثابتة الحرارة للإمتزاز. استعملت مذوبات عضوية و هي الأسيتون، الميثانول، و البنتان المتعدد، وأخرى من أصل نباتي و هي الزيت الأساسي للبرتقال، و كذلك سائل كهربائي و هو الصودا، من أجل إعادة تكوين الفحم المنشط.

تحصلنا على أعلى نسب الإزالة باستعمال الاسيتون بمفرده و مدموجا مع الزيت الأساسي للبرتقال.

**مفاتيح:** الفحم المنشط، الفينول، إمتزاز، إزال

## Abstract

This study focused on the elimination of an organic pollutant by desorption in order to regenerate a saturated activated granular carbon and to reduce the high cost of its implementation. The adsorption of phenol on activated carbon was carried out and various kinetic models as well as isotherms of adsorption were studied. Solvents of organic type namely acetone, methanol, and N-pentane, and of vegetable origin, namely essential oil of orange, as well as an electrolyte, soda, were employed for the regeneration of the activated carbon.

The maximum rates of desorption were obtained by two solvents : acetone alone, and acetone associated with orange essential oil.

**Keywords:** Activated carbon, Phenol, Adsorption, Desorption

# Sommaire

|                            |   |
|----------------------------|---|
| Introduction Générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

## *Partie Théorique*

|  |    |
|--|----|
| I. Généralités.....                                    | 4  |
| 1. Pollution de l'eau.....                             | 5  |
| 2. Les techniques de traitement des eaux.....          | 6  |
| 2.1.Traitement biologique.....                         | 6  |
| 2.2.Traitement physico-chimique.....                   | 7  |
| a- Traitement par l'ozone.....                         | 7  |
| b- Traitement par les radiations UV.....               | 7  |
| c- Traitement par l'ozone +UV.....                     | 7  |
| d- Traitement par adsorption sur charbon actif.....    | 7  |
| 2.3.Traitement thermique.....                          | 8  |
| II. L'adsorption.....                                  | 9  |
| 1. Mécanisme de l'adsorption.....                      | 10 |
| 1.1.Adsorption physique.....                           | 10 |
| 1.2.Adsorption chimique.....                           | 11 |
| 2. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption..... | 11 |
| 2.1.Nature de l'adsorbant.....                         | 11 |
| 2.2.Type de l'adsorbant.....                           | 11 |
| 2.3.Nature de l'adsorbat.....                          | 12 |
| 3. Mise en œuvre des phénomènes d'adsorption.....      | 12 |
| 3.1.Adsorption statique.....                           | 12 |
| 3.2.Adsorption dynamique.....                          | 12 |
| 4. L'adsorption dans l'industrie.....                  | 13 |
| 5. Le charbon actif.....                               | 13 |
| 5.1.Les caractéristiques de charbon actif.....         | 13 |
| a- Structure interne de charbon actif.....             | 13 |
| b- Porosité.....                                       | 14 |
| 5.2.Forme de charbon actif.....                        | 14 |
| a- Charbon actif en poudre (CAP).....                  | 14 |

|          |   |    |
|----------|---|----|
| b-       | Charbon actif en grain (CAG).....                           | 15 |
| 5.3.     | Principales applications industrielles.....                 | 15 |
| 6.       | Adsorption du phénol sur charbon actif.....                 | 16 |
| 7.       | Cinétique d'adsorption.....                                 | 16 |
| 7.1.     | Modèle de pseudo-premier ordre.....                         | 16 |
| 7.2.     | Modèle de pseudo-second ordre.....                          | 17 |
| 8.       | Isotherme d'adsorption.....                                 | 17 |
| 8.1.     | Généralités.....  | 17 |
| 8.2.     | Classification des isothermes d'adsorption selon Giles..... | 18 |
| 8.3.     | Les modèles d'isothermes d'adsorption.....                  | 19 |
| a-       | Modèle de Langmuir.....                                     | 19 |
| b-       | Modèle de Freundlich.....                                   | 20 |
| III.     | Le phénol.....  | 21 |
| 1.       | Généralités.....  | 22 |
| 1.1.     | Définition.....   | 22 |
| 1.2.     | Caractéristiques du phénol.....                             | 22 |
| 1.3.     | Principe de production du phénol.....                       | 23 |
| 1.4.     | Domaine d'utilisation.....                                  | 24 |
| 1.5.     | Normes de rejets du phénol.....                             | 25 |
| 2.       | Les méthodes d'analyse du phénol.....                       | 25 |
| 2.1.     | Méthode par spectrophotométrie UV/ Visible.....             | 25 |
| 2.2.     | Méthode de complexation par la 4-amino antipyrine.....      | 26 |
| IV.      | La désorption.....  | 27 |
| 1.       | Méthode de régénération du charbon actif.....               | 28 |
| 1.1      | Régénération chimique.....                                  | 28 |
| 1.1.1.   | Synthèse bibliographique.....                               | 28 |
| 1.1.1.a. | Solvants organiques.....                                    | 28 |
| 1.1.1.b. | Electrolyte.....  | 30 |
| 1.1.1.c. | Solvant d'origine végétale.....                             | 30 |
| 1.1.1.d. | Tensio-actif.....   | 31 |
| 1.1.2.   | Mécanisme de désorption chimique.....                       | 32 |
| 1.1.2.a. | Extraction solide-liquide.....                              | 32 |
| 1.1.2.b. | Réaction de compexation.....                                | 32 |
| 1.1.2.d. | Extraction par solvant.....                                 | 33 |

|   |    |
|---|----|
| a- Sélectivité d'un solvant.....                  | 33 |
| b- Pouvoir d'un solvant.....                      | 34 |
| c- Propriétés physiques de quelques solvants..... | 34 |
| 1.2. Autres méthodes.....                         | 35 |
| a- Régénération thermique .....                   | 35 |
| b- Régénération biologique.....                   | 35 |
| c- Régénération par ultrasons.....                | 36 |

## ***Partie expérimentale***

|   |    |
|---|----|
| I. Matériels et Méthodes.....                                 | 37 |
| 1. Introduction.....  | 38 |
| 2. Produits utilisés.....                                     | 38 |
| 2.1.Le charbon actif en grain.....                            | 38 |
| 2.2.Les réactifs pour le dosage du phénol.....                | 38 |
| 2.3.Les produits chimiques utilisés pour la régénération..... | 39 |
| 3. Dispositif expérimental.....                               | 39 |
| 4. Mode opératoire.....                                       | 40 |
| II. Résultats et discussions.....                             | 42 |
| I. Etalonnage.....  | 43 |
| II. Adsorption.....   | 43 |
| 1. Influence des paramètres opératoires.....                  | 43 |
| 1.1. Influence de la vitesse d'agitation.....                 | 43 |
| 1.2. Les modèles cinétiques.....                              | 44 |
| a- Modèle de pseudo-premier ordre.....                        | 44 |
| b- Modèle de pseudo-second ordre.....                         | 45 |
| 1.3. Influence de la température.....                         | 46 |
| 2. Isotherme d'adsorption.....                                | 47 |
| III. Désorption.....  | 49 |
| 1. Désorption par une base.....                               | 49 |
| 1.1. Influence du nombre et du volume d'extraction.....       | 49 |
| 1.2. Influence de la concentration de la soude.....           | 51 |
| 2. Désorption par les solvants organiques.....                | 53 |
| 2.1. Influence du volume de solvant.....                      | 53 |

|  |    |
|--|----|
| 2.2. Influence de la nature de solvant.....                                      | 55 |
| 3. Désorption avec un solvant d'origine végétale.....                            | 56 |
| 4. Détermination de la surface spécifique du charbon actif après régénération... | 58 |
| Conclusion Générale.....   | 62 |
| Références Bibliographiques.....   | 65 |
| Annexes.....   | 71 |



## Liste des tableaux

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau 1:</b> Quantités d'effluents produites dans les STEP en Algérie (2010).....  | 6  |
| <b>Tableau 2:</b> Différences principales entre l'adsorption physique et chimique.....  | 11 |
| <b>Tableau 3:</b> Répartition des pores d'un charbon actif.....   | 14 |
| <b>Tableau 4:</b> principales propriétés physico-chimiques du phénol.....   | 23 |
| <b>Tableau 5:</b> Les méthodes de production du phénol.....   | 24 |
| <b>Tableau 6:</b> Synthèse des résultats de la désorption du phénol obtenus par l'acétone, DMF, et méthanol [Seungdo Kima et Yeong-Kwan Kim].....                                       | 29 |
| <b>Tableau 7:</b> Synthèse des résultats de la désorption obtenus par le n-pentane, le dichlorure de méthylène, et l'éther éthylique [Dongsheng Guo et al].....                         | 29 |
| <b>Tableau 8:</b> Synthèse des résultats de la désorption obtenus par sodium acide dodecylbenzenesulfonic [Dongsheng Guo et al].....  | 31 |
| <b>Tableau 9:</b> Récapitulation des résultats des taux de désorption obtenus des travaux publiés. ....   | 31 |
| <b>Tableau 10:</b> Principales caractéristiques des solvants utilisés dans cette étude.....   | 35 |
| <b>Tableau 11:</b> Distribution granulométrique du charbon actif en grain utilisé.....  | 38 |
| <b>Tableau 12 :</b> Principale caractéristique des solvants utilisés.....   | 39 |
| <b>Tableau 13 :</b> Paramètres obtenus pour le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren pour les vitesses d'agitation 150, 225 et 300 tr.min <sup>-1</sup> .....                     | 45 |
| <b>Tableau 14:</b> Paramètres obtenus pour le modèle de pseudo-second ordre de Lagergren pour les vitesses d'agitation 150, 225 et 300 tr.min <sup>-1</sup> .....                       | 46 |
| <b>Tableau 15:</b> Paramètres du modèle de Langmuir pour [phénol] = 100 à 500mg.L <sup>-1</sup> , Volume = 100mL, masse de charbon = 1g, T=22±1°C.....                                  | 49 |
| <b>Tableau 16:</b> Taux de désorption du phénol avec NaOH 0.3N pour les deux volumes de 50mL et 100 mL.....   | 51 |
| <b>Tableau 17:</b> Taux maximum total de désorption du phénol par le méthanol, d'acétone et le n-heptane après 2 extractions successives et pour les volumes = 10, 25, 50 et 100mL..... | 56 |
| <b>Tableau 18:</b> Evolution de la densité optique en fonction temps pour la désorption du phénol par le limonène, V = 50mL, T = 25±1°C.....  | 56 |
| <b>Tableau 19:</b> Evolution de la densité optique en fonction temps pour la désorption du phénol par le limonène, V = 100mL, T = 24±1°C.....   | 56 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau 20:</b> Evolution de la densité optique en fonction temps pour la désorption du phénol par le limonène/méthanol, V = 100mL, T = 24±1°C.....                 | 57 |
| <b>Tableau 21:</b> Evolution de la densité optique en fonction temps pour la désorption du phénol par le limonène/ n-heptane, V = 100mL, T = 22±1°C.....               | 57 |
| <b>Tableau 22:</b> Paramètres du modèle de Langmuir après ré-adsorption [phénol] = 100 à 500mg.L <sup>-1</sup> , Volume = 20mL, masse de charbon = 0.2g, T=25±1°C..... | 60 |
| <b>Tableau 23:</b> Coefficients de distribution pour les différents solvants utilisés pour la désorption.....  | 61 |

## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure 1:</b> Schéma de l'adsorption physique.....  | 10 |
| <b>Figure 2:</b> Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (b).....   | 14 |
| <b>Figure 3:</b> Structure de la molécule de phénol.....   | 22 |
| <b>Figure 4:</b> Réaction de complexation du phénol par la 4-amino antipyrine.....   | 26 |
| <b>Figure 5:</b> Taux de désorption du phénol en fonction des concentrations de la soude ( $C_i = 100\text{mg.L}^{-1}$ , $m_{CA} = 0.5\text{g}/100\text{mL}$ , $t = 2\text{h}$ ) [Bestamin Ozkaya].....  | 30 |
| <b>Figure 6:</b> la réaction de complexation entre le phénol et la soude.....  | 32 |
| <b>Figure 7:</b> Dispositif utilisé pour l'adsorption et la régénération.....  | 39 |
| <b>Figure 8:</b> Dispositif utilisé pour la filtration sous vide.....  | 40 |
| <b>Figure 9:</b> Courbe d'étalonnage du phénol [ $\text{phénol}$ ] = $0,1-1\text{mg.L}^{-1}$ , $T=20^\circ\text{C}$ .....  | 43 |
| <b>Figure 10:</b> Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité de phénol adsorbée [ $\text{Phénol}$ ] = $100\text{mg.L}^{-1}$ , Volume de la solution = $100\text{mL}$ , masse du charbon = $1\text{g}$ , $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ .....                              | 44 |
| <b>Figure 11:</b> Représentation de la forme linéarisée du Modèle de pseudo premier ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain $21 \pm 1^\circ\text{C}$ .....  | 45 |
| <b>Figure 12:</b> Représentation de la forme linéaire du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain $21 \pm 1^\circ\text{C}$ .....  | 46 |
| <b>Figure 13:</b> Influence de la température sur la quantité de phénol adsorbée. [ $\text{Phénol}$ ] = $100\text{mg.L}^{-1}$ , Volume de la solution = $100\text{mL}$ , masse du charbon = $1\text{g}$ .....  | 47 |
| <b>Figure 14:</b> Isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actif en grain pour [ $\text{phénol}$ ] = $100$ à $500\text{mg.L}^{-1}$ , Volume de solution = $100\text{mL}$ , masse de charbon = $1\text{g}$ , $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ .....                               | 48 |
| <b>Figure 15:</b> Forme linéarisée du modèle de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain à $22 \pm 1^\circ\text{C}$ .....  | 48 |
| <b>Figure 16:</b> Cinétique de désorption du phénol à partir du charbon actif avec la soude [ $\text{NaOH}$ ] = $0,3\text{N}$ , Volume de la solution = $100\text{mL}$ , $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ .....  | 50 |
| <b>Figure 17:</b> Cinétique de désorption du phénol à partir du charbon actif avec la soude pour les deux extractions [ $\text{NaOH}$ ] = $0,3\text{N}$ , Volume de la solution = $50\text{ mL}$ , $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ .....  | 51 |
| <b>Figure 18:</b> Cinétique de désorption du phénol à partir du charbon actif avec différentes concentrations de NaOH pour la 1 <sup>o</sup> extraction. [ $\text{NaOH}$ ] = $0,25-0,4\text{N}$ , Volume de la solution = $50\text{ mL}$ , $T = 21-24 \pm 1^\circ\text{C}$ ..... | 52 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure 19:</b> Cinétique de désorption du phénol à partir du charbon actif avec différentes concentrations de NaOH pour la 2 <sup>o</sup> extraction. [NaOH] = 0,25-0,4N, Volume de la solution=50 mL, T=21-24 ±1C.....                 | 52 |
| <b>Figure 20:</b> Taux de désorption du phénol en fonction de la concentration de NaOH pour la 1 <sup>o</sup> extraction et les deux extractions successives. [NaOH] = 0,25-0,4N, Volume = 50mL, T = 21-24±1 °C.....                       | 53 |
| <b>Figure 21:</b> Taux de désorption du phénol en fonction du temps pour différents volumes d'acétone. Volume d'acétone = 25, 50 et 100 mL, T=23 24±1 °C.....  | 54 |
| <b>Figure 22:</b> Taux de désorption du phénol en fonction du temps avec différents volumes de méthanol. Volume de méthanol = 25, 50 et 100mL, T=23-25±1 °C.....   | 54 |
| <b>Figure 23:</b> Le taux de désorption du phénol avec n- heptane. Volume de n-heptane = 10 et 100mL, T=23-24±1 °C.....  | 55 |
| <b>Figure 24:</b> Comparaison des taux de désorption obtenus avec l'acétone, le méthanol, et le n-heptane pour un volume = 100mL à T = 23±25 °C.....   | 55 |
| <b>Figure 25:</b> Taux de désorption du phénol en fonction du temps par le mélange limonène/acétone, V = 50ml/ml et acétone, V = 100mL à T=22±1 °C.....  | 57 |
| <b>Figure 26:</b> Isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actif en grain régénéré par le mélange acétone/limonène pour [phénol] = 100 à 500mg.L <sup>-1</sup> , Volume de solution = 20mL, masse de charbon = 0,2g, T =25 ± 1 °C..... | 58 |
| <b>Figure 27 :</b> Isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actif en grain régénéré par le limonène pour [phénol] = 100 à 500mg.L <sup>-1</sup> , Volume de solution = 20mL, masse de charbon = 0,2g, T =25 ± 1 °C.....                | 59 |
| <b>Figure 28:</b> Forme linéarisée du modèle de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain régénéré par le mélange limonène/acétone à 25± 1 °C.....  | 59 |
| <b>Figure 29 :</b> La forme linéarisée du modèle de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain régénéré par le limonène à 25± 1 °C.....  | 60 |

# Introduction Générale

## Introduction Générale

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Les origines principales de la pollution sont l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels.

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont au contraire caractérisés par leur très grande diversité, selon la nature du processus industriel.

L'activité industrielle, par ses rejets, a entraîné une dégradation progressive de la qualité des sources d'eaux. Afin d'écartier les risques pour la santé humaine, et pour protéger l'environnement, les réglementations internationales sur la qualité des rejets et des eaux usées imposent des sévères exigences.

Pour répondre aux exigences concernant les micropolluants organiques, les traitements aux charbons actifs sont une alternative efficace. Ces traitements sont basés principalement sur la faculté du charbon actif à adsorber sur sa surface de nombreux composés indésirables.

L'intérêt économique de ce procédé d'adsorption est étroitement lié à la régénération possible du charbon actif. L'élimination des composés organiques au sein des unités de charbon actif est un processus d'autant plus complexe que les mécanismes mis en jeu évoluent au cours de leur mise en œuvre.

Les études menées sur les possibilités de désorption offrent un avantage au procédé d'adsorption dans la mesure où il permet de récupérer les substances adsorbées ainsi que l'adsorbant parfois précieux.

Ce mémoire a pour objectif la régénération du charbon actif en grain saturé en phénol, afin de réduire le coût élevé de l'opération d'élimination des polluants organiques par adsorption sur charbon actif.

La partie théorique est constituée de quatre chapitres. Dans le premier, la pollution de l'eau ainsi que quelques techniques de traitement sont introduites. Dans le deuxième, les connaissances sur le mécanisme d'adsorption en général et l'adsorption de composés organiques sur charbon actif en particulier sont abordées. Quant au troisième, il est consacré à des généralités sur le phénol en rappelant les différentes méthodes d'analyse. Le dernier chapitre décrit en particulier la régénération chimique et son mécanisme en citant quelques travaux antérieurs.

La partie expérimentale consiste en premier lieu en essais d'adsorption du phénol sur charbon actif dans un objectif cinétique, étudiant l'influence des conditions opératoires (vitesse d'agitation, et température), puis dans un souci de caractérisation par les isothermes d'adsorption.

En second lieu, la désorption du phénol est abordée en utilisant plusieurs solvants de type organique (acétone, méthanol, et n-heptane), d'origine végétale (l'huile essentielle d'orange) et une base (soude).

# Partie Théorique



# I. Généralités

### 1. La pollution de l'eau

La pollution est définie par le dictionnaire comme étant la dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant, qui peut être une substance chimique, biologique ou autre.

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle, nucléaire et agricole. La pollution d'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, par exemple l'eau de ruissellement passe par des sols riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. La pollution d'origine domestique concerne les eaux usées ménagères et hospitalières. Quant à la pollution d'origine agricole et industrielle, elle concerne les eaux chargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de composés chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures...

La pollution de l'eau est devenue une préoccupation majeure. Des solutions techniques existent actuellement pour assurer une bonne qualité des eaux de surface et eaux usées collectées notamment dans des stations d'épuration employant des boues activées, filtres à charbon, etc. Cependant la demande en eau ne cesse de s'accroître et les normes internationales, deviennent de plus en plus drastiques quant à la qualité des eaux de rejets. Sont tout particulièrement visés les effluents issus des activités industrielles.

Des études ont été effectuées dont l'objectif est de concevoir et de développer des technologies innovantes de traitement des eaux contenant des polluants organiques. L'industrie de purification de l'eau est actuellement un des plus grand marché pour l'utilisation de charbon actif (CA). En effet des filtres à CA sont employés aujourd'hui dans beaucoup d'usines de traitement des eaux résiduaires, d'eau potable et pour éliminer les micropolluants organiques et quelques métaux. Le coût élevé du CA conduit à une limitation économique de son utilisation dans l'industrie, ce qui fait de la régénération du CA un objectif intéressant [1].

Les quantités annuelles de CA utilisées dans les stations d'épurations STEP, en Algérie notamment, doivent être considérables et si on tient compte des quantités d'eaux usées traitées dans la région d'Alger (Tableau 1), on comprend l'intérêt d'aller vers un processus de régénération rentable du CA [2].

*Tableau 1 : Quantités d'effluents produites dans les STEP en Algérie (2010) [2]*

| Station d'épuration (STEP) | Les effluents (équivalents habitants EH) |
|----------------------------|--|
| STEP Reghaia               | 400 000                                  |
| STEP Beni messous          | 250 000                                  |
| STEP Stouaeli              | 15 000                                   |
| STEP Baraki                | 900 000                                  |

### 2. Les techniques de traitement des eaux

Les eaux usées sont habituellement un milieu complexe chargé de diverses matières présentes sous différentes formes [3].

#### 2.1. Traitement biologiques

Les techniques d'épuration biologique reposent sur les conditions qui permettent aux flores bactériennes de se développer et d'assurer la dégradation des matières organiques polluantes, qui sont ainsi éliminées dans la mesure où elles servent d'aliments aux bactéries aérobies ou anaérobies. Le recours à l'épuration biologique dépend évidemment étroitement de la biodégradabilité des rejets industriels [4,5].

Les procédés les plus couramment mis en œuvre pour la dépollution des rejets industriels sont du type aérobie (présence d'air ou d'oxygène), car la cinétique du processus s'avère beaucoup plus rapide et les rendements d'épuration plus élevés qu'avec les traitements biologiques anaérobies.

Dans les traitements biologiques aérobies, on distingue :

- les procédés aérobies utilisant une culture bactérienne libre en suspension dans l'eau à traiter (épuration par boues activées, lagunage naturel et aéré).
- les procédés aérobies utilisant une culture bactérienne fixée sur un support (épuration par lits bactériens ou par bio filtration).

Notons que l'élimination de la pollution organique concentrée de certains rejets industriels biodégradables (en particulier dans l'industrie agroalimentaire) se fait, de plus en plus, par des procédés d'épuration anaérobie de méthanisation pouvant fonctionner avec une biomasse en suspension ou fixée sur un support [4].

Les traitements biologiques anaérobies, tout en assurant une élimination de la pollution organique carbonée de 70 à 85 %, présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux traitements biologiques aérobies :

## Partie Théorique

---

- faible consommation d'énergie pour les besoins du procédé.
- faible production de boues biologiques en excès (5 fois moins que pour un traitement aérobie).

### 2.2. Les traitements physico-chimiques

Les traitements physico-chimiques assurent la séparation physique des insolubles solides (matières en suspension et précipités) et liquides (substances huileuses à l'état libre ou en émulsion, hydrocarbures...), de l'eau ont pour objectif une clarification plus ou moins poussée des rejets. Il existe plusieurs procédés pour ce traitement :

#### a- Traitement par l'ozone

L'ozone est un agent oxydant puissant qui présente l'avantage d'éviter de faire apparaître des produits secondaires après dépollution des eaux traitées.

Dans le cas général, l'ozonation conduit, par ouverture du cycle, à la formation de produits aliphatiques fortement oxygénés [6].

#### b- Traitement par les radiations U.V.

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 tels que OH et O<sub>2</sub>H (hydroxyde, et hydroperoxyde) efficaces pour l'oxydation des polluants [7].

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

Plusieurs auteurs s'accordent à dire que l'association ozone+U.V est plus performante pour l'élimination des composés phénoliques que l'ozone seul. 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 l'eau pour produire des radicaux hydroxylés OH<sup>•</sup>, qui se combinent très vite avec le phénol [7].

#### d- Traitement par adsorption sur charbon actif

De très nombreux ouvrages et publications font le point sur l'utilisation du charbon actif en poudre ou en grains pour le traitement des eaux [8].

L'adsorption sur colonne est le procédé le plus efficace et aussi le plus économique, à cause de son double rôle qui se résume d'une part par l'adsorption de polluants qui présentent une

## Partie Théorique

---

affinité avec l'adsorbant et d'autre part, à un filtre, empêchant le passage des particules en suspension.

Le principe de l'adsorption repose sur l'accumulation, à la surface du charbon, des molécules contenues dans l'eau à traiter grâce à des interactions physiques et chimiques liées aux fonctions de surface du charbon. L'efficacité du mécanisme d'adsorption dépend donc du type de charbon utilisé et de la nature des polluants à traiter [8].

### 2.3. Les traitements thermiques

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

# II. L'adsorption

# Partie Théorique

## 1. Mécanisme d'adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une de plus importantes méthodes utilisées dans différents domaines. Il est largement mise en œuvre pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène). La séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiés, par exemple), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...), le séchage, la production de médicaments, etc [9].

L'adsorption est un processus exothermique au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption qui sont distingués l'un de l'autre par les énergies mises en jeu et la nature des liaisons entre l'adsorbant et la substance adsorbée.

### 1.1. Adsorption physique

Au cours de l'adsorption physique appelée aussi physisorption, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals, forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) car l'énergie de liaison est faible.

Le procédé d'adsorption industrielle fait intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique [10].

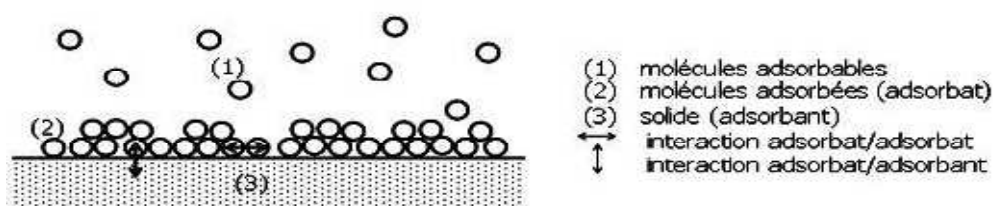


Figure 1 : Schéma de l'adsorption physique.

## Partie Théorique

---

### 1.2. Adsorption chimique

Le processus d'adsorption chimique appelé aussi chimisorption, résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbant et la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte (entre 100 et 400 kJ.mol<sup>-1</sup>) que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

A titre d'exemple, nous donnons les enthalpies ( $\Delta H$ ) de transformation accompagnant la condensation d'azote sur du fer divisé [11] :

- Liquéfaction normale  $\Delta H = -1361$  Kcal/mole
- Adsorption physique  $\Delta H = -2000$  Kcal/mole
- Adsorption chimique  $\Delta H = -35000$  Kcal/mole

**Tableau 2: Différences principales entre l'adsorption physique et chimique [12]:**

| Propriétés               | Adsorption chimique  | Adsorption physique       |
|--------------------------|----------------------|---------------------------|
| Température du processus | Elevée               | Relativement basse        |
| Chaleur d'adsorption     | 10 Kcal/mol environ  | 5 Kcal/mol environ        |
| Liaisons                 | Chimique             | Physique de VAN DER WAALS |
| Spécificité              | Processus spécifique | Processus non spécifique  |
| Réversibilité            | Difficile            | Facile                    |

## 2. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

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

### 2.1. Nature de l'adsorbant

En règle générale, les solides polaires tels que l'alumine et le silicate adsorbent préférentiellement d'autres composés polaires et les solides non polaires, tels que le charbon, adsorbent de préférence des substances non polaires [13,14].

### 2.2. Type d'adsorbant [13,15]

Le type d'adsorbant est caractérisé par:



- Le volume total des pores.
- La distribution de la grandeur des pores.
- La surface développée du matériau.

### 2.3. Nature de l'adsorbat

Il est caractérisé par:

- Sa polarité: un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, le plus polaire [13,14].
- Sa taille moléculaire [15].

## 3. Mise en œuvre de l'adsorption

### 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 que l'équilibre d'adsorption soit atteint plus ou moins vite. On admet que les étapes de transfert qui imposent la vitesse globale d'adsorption soient régies par :

- Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence (agitation).
- 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.

### 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 à adsorber 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 à l'échelle industrielle. L'adsorbant est disposé en vrac dans des colonnes, et ses particules ont une granulométrie étroite mais leur taille moyenne varie suivant les opérations [16, 17].

### 4. L'adsorption dans l'industrie

Les phénomènes de l'adsorption par les solides ont des applications pratiques nombreuses. On comprend que les phénomènes provoquant une modification de la composition d'un mélange gazeux, ou liquide, puissent avoir de nombreux développements industriels.

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agit toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants concernent :

- ❑ La décoloration des jus sucrés.
- ❑ La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- ❑ Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs, et des polluants organique)
- ❑ La dessiccation des produits organiques industriels.

### 5. Le Charbon actif

Le charbon actif est parmi les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Il constitue une famille de matériau d'origine carbonée qui est traitée par des procédés physiques ou chimiques pour accroître les propriétés d'adsorption liées à leur porosité très importantes [18].

#### 5.1. Les Caractéristique de charbon actif

##### a- Structure interne de charbon actif

L'utilisation de substances carbonées pour améliorer la qualité organoleptique de l'eau en éliminant les matières organiques responsables de goûts, d'odeurs et de couleur est très ancienne.

La structure interne est constituée d'un assemblage aléatoire de « Cristallites » polyaromatiques, appelées Unité Structurales de Base (USB), composées d'empilement de graphènes (Figure 2a). Comme l'ordre dans lequel les graphènes sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite (Figure 2b), on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau [19].

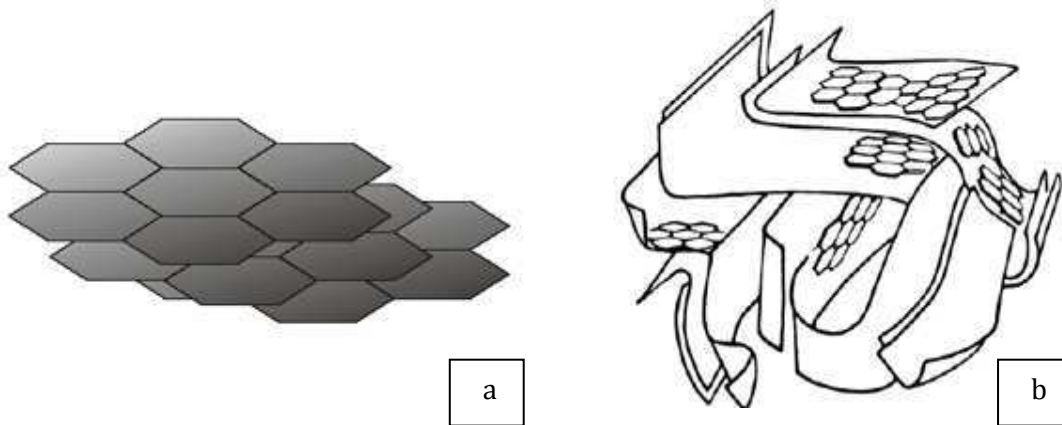


Figure 2. Représentation d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (b)

### b- Porosité

La porosité du charbon actif est développée par oxydation ménagée. Les pores résultants sont classés selon les recommandations L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en trois catégories sur la base de leurs rayons [20].

Les caractéristiques poreuses du charbon actif sont celles données par DUBININ (1966) [21] représentées par le tableau ci-dessous.

Tableau 3 : Répartition des pores d'un charbon actif [21].

| Types de pores | Diamètre (Å) | Volume poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Aire massique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) |
|----------------|--------------|---|--|
| Micropores     | 20 - 100     | 0,20 - 0,60                                       | 400 - 1500                                       |
| Mésopores      | 100 - 1000   | 0,02 - 0,10                                       | 20 - 70  |
| Macropores     | > 1000       | 0,20 - 0,80                                       | 0,5 - 2,0  |

## 5.2. Forme du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains. Le traitement de l'eau en utilise de grandes quantités.

### a- Charbon actif en poudre (CAP)

Il se présente sous forme de particules fines (granulométrie 10 à 50 μ m) et est introduit en continu dans l'eau avec les réactifs de conditionnement (coagulant-floculant). Il se trouve inséré dans les « floccs » et il est extrait avec eux au cours de la clarification réalisée généralement par décantation.

## Partie Théorique

---

Moins cher que le charbon actif en grains, il présente l'avantage de permettre un surdosage en cas de pollution de pointe, d'avoir une cinétique d'adsorption très rapide tout en ne nécessitant qu'un investissement réduit. Son inconvénient majeur est qu'il est pratiquement impossible à régénérer [22].

### **b- Charbon actif en grains (CAG)**

Sa granulométrie est comprise entre 0,5 à 2 mm. Il est utilisé sous forme de lit filtrant (hauteur de couche 2 à 3 m) traversé par l'eau à traiter, dont les polluants se trouvent ainsi soumis à une extraction méthodique par la masse de charbon qui va se saturer progressivement selon le déplacement du front d'adsorption dans la colonne de filtration [23].

Sur le plan technologique, on peut mettre en œuvre le charbon actif en grains selon trois agencements:

- ❑ **lits fixes simples** : ils utilisent une technologie voisine de la filtration sur sable ; cette technique est surtout utilisée dans les traitements de potabilisation.
- ❑ **lits fixes en série** : ils utilisent plusieurs colonnes en série (généralement trois) régénérées par permutation. Un système d'extraction à contre-courant est ainsi organisé.
- ❑ **lits mobiles** : ils fonctionnent à contre-courant, la base du lit pouvant être fluidisée.

### **5.3. Principales applications industrielles**

Les charbons actifs sont essentiellement utilisés en traitement d'affinage d'eaux potables ou d'eaux industrielles de haute pureté avant utilisation, pour éliminer les micropolluants organiques dissous souvent à l'origine de goûts et saveurs désagréables.

En traitement d'eaux résiduaires industrielles, l'adsorption sur charbon est mise en œuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques susceptibles de perturber l'épuration biologique appliquée à des composés normalement biodégradables [24].

Cette technique est utilisée également en traitement tertiaire : le charbon ayant pour objet de fixer les composés organiques dissous, réfractaires au traitement biologique situé en amont. Elle permet ainsi d'éliminer une grande proportion de la DCO résiduelle, c'est-à-dire le « talon dur » de la pollution organique.

### 6. Adsorption du phénol sur charbon actif

Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toutes sortes de composés organiques et inorganiques. Cependant, comme le précisent Dabrowski et all. [25], l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat).

La plupart des auteurs considèrent que l'adsorption du phénol se fait « à plat » sur les couches de graphène. Seuls quelques auteurs proposent un mécanisme différent à forte concentration, avec une orientation verticale des molécules par des interactions latérales entre les molécules de phénol [26]. La nature des interactions mises en jeu au cours de l'adsorption sur charbon actif a fait l'objet de nombreuses études. Globalement, trois mécanismes ont été proposés pour expliquer l'adsorption du phénol sur charbon actif : la formation d'un complexe donneur - accepteur, les interactions dites  $\pi$ - $\pi$  et l'effet de solvant.

### 7. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physico-chimiques entre le soluté et l'adsorbant et d'obtenir la vitesse d'adsorption, le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [27]. La vitesse d'adsorption du soluté est déterminée soit par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers la couche limite (première étape) et/ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur du grain (deuxième étape) [28]. La cinétique d'adsorption, proprement dite, n'est pas encore décrite de façon satisfaisante. Divers modèles cinétique ont été proposés.

#### 7.1. Cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre de Lagergren (1898) [29] appliquée dans sa forme linéaire est le plus ancien [30,31]).

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (1)$$

La forme linéaire de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant t:

## Partie Théorique

---

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln (Q_e) - k_1 t \quad (2)$$

où:

$Q_e$  et  $Q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  [ $\text{mg.g}^{-1}$ ].

$k_1$  est la constante de vitesse [ $\text{min}^{-1}$ ].

L'équation de Lagergren décrit des cinétiques typiques dépendantes de la diffusion, ainsi que des cinétiques d'adsorption énergétique sur des surfaces hétérogènes [32].

### 7.2. Cinétique de pseudo-second ordre

L'équation de pseudo second ordre est suggérée par certains auteurs comme étant plus appropriée pour décrire certaines cinétiques d'adsorption. L'équation différentielle qui régit la cinétique est de la forme suivante [33] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (3)$$

où:

$k_2$  est la constante de vitesse du second ordre [ $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ].

L'intégration de cette équation conduit à:

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \quad (4)$$

Elle est surtout utilisée sous la forme linéaire suivante:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

La vitesse initiale d'adsorption  $h$  est donnée dans ce cas par l'équation:

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (6)$$

## 8. Isotherme d'adsorption

### 8.1. Généralités

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

## Partie Théorique

---

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbé – adsorbant sont généralement caractérisées par des **isothermes d'adsorption** déterminées à une température donnée [34] :

$$n_i = f(p_i, p_j, T) \quad \text{ou} \quad n_i = f(c_i, c_j, T) \quad (7)$$

Avec

$n_i$  : la quantité adsorbée du constituant  $i$  généralement exprimée en nombre de moles ramené à l'unité de masse d'adsorbant [ $\text{mol.kg}^{-1}$ ].

$p_i$  : la pression partielle du composé  $i$  [Pa].

$T$  : la température [K].

$c_i$  : la concentration du composé  $i$  dans la phase fluide [ $\text{mol.m}^{-3}$ ].

Pour un système gaz-solide, on peut utiliser soit les concentrations, soit les pressions partielles tandis que pour un système liquide-solide, les concentrations sont utilisées.

Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse du charbon actif ( $Q_e$ ) en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre ( $C_e$ ), la quantité adsorbée étant calculée grâce à l'équation :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_{CA}} \quad (8)$$

$Q_e$  : la quantité adsorbée par g de charbon actif [ $\text{mol (ou g).g}^{-1}$ ].

$C_e$  : la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre [ $\text{mol (ou g).L}^{-1}$ ].

$C_0$  : la concentration initiale de l'espèce qui s'adsorbe [ $\text{mol (ou g).L}^{-1}$ ].

$V$  : le volume de solution introduit au départ [L].

$m_{CA}$  : la masse de charbon actif [g].

### 8.2. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbé-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al [35] en quatre principales classes.

- ❑ Les courbes de **Type S** s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- ❑ Les isothermes de **Type L** (dites de Langmuir), sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du soluté est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbé sont orientées à plat.
- ❑ Les courbes de **Type H** (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbé et l'adsorbant.

## Partie Théorique

---

- Les isothermes de **Type C** sont sous forme de ligne droite. Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

### 8.3. Les modèles d'isotherme d'adsorption

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

#### a- Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, proposé en 1918 [36], repose sur les hypothèses ci-dessous :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption sur la surface du charbon actif.
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, par conséquent une seule couche de molécules peut être adsorbée par le charbon actif.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution. L'activité sur un site donné n'affecte pas l'activité sur les sites adjacents.
- Les molécules n'interagissent pas entre elles.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (9)$$

$Q_e$  : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre [ $\text{mg.g}^{-1}$ ].

$Q_m$  : la capacité d'adsorption maximale [ $\text{mg.g}^{-1}$ ].

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

$b$  : la constante de Langmuir, fonction de la température et de l'enthalpie d'adsorption des molécules de soluté.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité maximale ( $Q_m$ ) et la constante de Langmuir  $K_d = 1/b$

$$\frac{1}{Q} = \frac{K_d}{Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (10)$$



### b- Modèle de Freundlich

Ce modèle d'isotherme d'adsorption a été présenté en 1926. Les hypothèses de ce modèle sont que l'adsorption est de nature physique et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption de composés dilués dans le solvant. C'est le cas des pesticides dans l'eau [37].

L'équation de l'isotherme de Freundlich est la suivante :

$$Q_e = \frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (11)$$

$x$  : la quantité d'adsorbat [g ou mL ou mole]

$m$  : la masse d'adsorbant [g]

$Q_e$  : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon à l'équilibre [ $\text{mg.g}^{-1}$ ]

$K_f, n$  : les constantes caractéristiques du système.

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

L'utilisation des logarithmes permet d'obtenir une forme linéarisée de l'équation comme suit [38] :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (12)$$

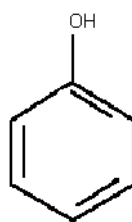
# III. Le phénol

### 1. Généralités

#### 1.1. Définition

Le phénol est des dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, de formule  $C_6H_5OH$  portant une fonction hydroxyle  $-OH$  liée à un atome de carbone du cycle benzénique [39,40].

Le phénol est un liquide incolore qui sert à la fabrication de nombreux réactifs de l'industrie chimique (pharmacie, agrochimie, résines, nylon, explosifs...). Il a été isolé en 1834, à partir de résidus de houille.



*Figure 3 : Structure de la molécule de phénol.*

Le phénol figure dans la catégorie des substances présentant un risque de pollution des eaux en raison de sa forte toxicité [41].

#### 1.2. Caractéristiques du phénol

Le squelette est formé d'un cycle à six atomes de carbone liés l'un à l'autre par une liaison simple et par une liaison double.

Chacun des atomes de carbone supporte, de plus, un atome d'hydrogène. L'atome d'hydrogène d'un des six carbones du cycle benzénique a été substitué par un groupement hydroxyle ( $-OH$ ) [42]. Les propriétés physiques sont résumées dans le tableau 4.

## Partie Théorique

---

**Tableau 4 : Principales propriétés physico-chimiques du phénol [24].**

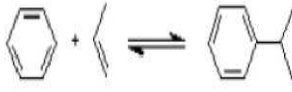

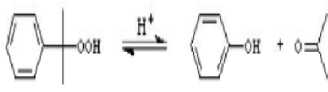
| <i>Paramètre</i>                                | <i>Valeur</i>   |
|---|---|
| Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )            | 94.11   |
| Concentration commerciale                       | >99,8 % en masse  |
| Température de fusion (°C)                      | 41  |
| Température d'ébullition (°C)                   | 181   |
| Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> )      | 83,500 à 20 °C<br>85,700 à 25 °C  |
| Masse volumique à 20°C<br>(g.cm <sup>-3</sup> ) | 1,072   |
| Viscosité à 45°C (m.Pa.s)                       | 4,0   |
| Indice de réfraction à 45 °C                    | 1,5402  |
| Densité de vapeur                               | 2,00  |
| Aspect  | masse cristalline ou aiguilles enchevêtrées, à forte odeur caractéristique.   |
| Solubilité                                      | Faible dans l'eau (8 % en masse) avec démixtion<br>Le phénol est soluble dans les solvants organiques et les hydroxydes alcalins. |

### 1.3. Principe de production du phénol

Il existe plusieurs méthodes de production du phénol, mais seules deux d'entre elles sont mises en œuvre industriellement. Le tableau 5 suivant récapitule des méthodes de fabrication du phénol.

## Partie Théorique

Tableau 5 : Les méthodes de production du phénol [24].

| Méthode  | Type de la réaction  | Réaction  |
|--|--|---|
| <b>La méthode de « Hock » (Synthèse du phénol par la voie « cumène »):</b> | 1. Alkylation du benzène par le propylène en cumène            |  |
|  | 2. Oxydation du cumène en hydroperoxyde de cumène              |  |
|  | 3. Scission de l'hydroperoxyde de cumène en phénol et acétone. |   |
| <b>La méthode « Dow »</b>  | Oxydation du toluène pour former de l'oxyde benzoïque          | -   |

### 1.4. Domaines d'utilisation

Environ deux millions de tonnes de phénol sont utilisées par la Communauté européenne annuellement [43].

Les phénols sont employés dans la production commerciale d'une large variété de :

- ❑ Résines, y compris les résines phénoliques, qui sont utilisées comme matériaux de construction pour des automobiles et des appareils, des résines époxydes et des adhésifs, et le polyamide pour différentes applications
- ❑ Colorants, les produits pharmaceutiques, les matières tannantes, les lubrifiants, les huiles essentielles et solvants [44].

Le phénol est aussi un intermédiaire de synthèse de :

- ❑ Substances organiques comme le bisphénol A (2,2-bis-1 hydroxyphénylpropane) utilisé dans la fabrication des résines phénoliques, le caprolactame utilisé dans la fabrication du nylon, l'aniline, l'acide adipique, les alkylphénols,...
- ❑ Produits pharmaceutiques (aspirine, paracétamol) et de parfums (salicylates).
- ❑ Produits phytosanitaires (chlorophénols...).
- ❑ Adhésifs, explosifs, coke, engrais, gaz d'éclairage, peintures et décapants, caoutchouc, articles renfermant de l'amianté, agents de préservation du bois, textiles [45].

### 1.5. Normes de rejets du phénol

En Algérie, Le Décret exécutif N° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 publié au Journal officiel de la République Algérienne le 19 a fixé la valeur limite du phénol dans les rejets d'effluents liquides industriels égale à  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ , ce qui est identique à la norme française portée par l'arrêté du 2 février 1998 [46].

Pour l'organisation mondiale de la santé (OMS), la concentration limite acceptable du phénol dans les eaux de rejets est de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  [47].

## 2. Les méthodes d'analyse du phénol

Le dosage de phénol peut s'effectuer par spectrophotométrie U.V. par complexation par la 4-amino antipyrine et par chromatographie en phase liquide.

### 2.1. Méthode par spectrophotométrie U.V. / Visible

Plusieurs techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction entre la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le visible a toujours été une technique facilement mise en œuvre, s'appuyant sur la structure électronique d'un composé, ou plutôt d'une fraction de ce composé, pour mettre en évidence sa présence (analyse qualitative) et en connaître la concentration (analyse quantitative). Le domaine d'utilisation a été assez rapidement étendu à l'ultraviolet. Elle est couramment appliquée en analyse minérale, et en milieu organique. Relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, son exploitation pour l'analyse quantitative est intense, par application de la loi de Beer Lambert [48].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k C l \quad (13)$$

A: Absorbance.

I : Intensité du faisceau émergent

$I_0$  : Intensité du faisceau incident.

k : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée [ $\text{L.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ].

C : Concentration massique du composé dosé [ $\text{g.L}^{-1}$ ].

l : Epaisseur de la cuve [cm].

## Partie Théorique

### 2.2.Méthode de complexation par la 4-amino antipyrine

Le phénol donne avec la 4-amino antipyrine en milieu alcalin et en présence de ferricyanure de potassium un complexe de coloration rouge, qui est dosé par spectrophotométrie. Il s'agit de la condensation en milieu basique de l'ion phénate sur la 4-amino antipyrine en présence d'un oxydant, l'hexacyanoferrate(III) de potassium (ferricyanure de potassium) [49].

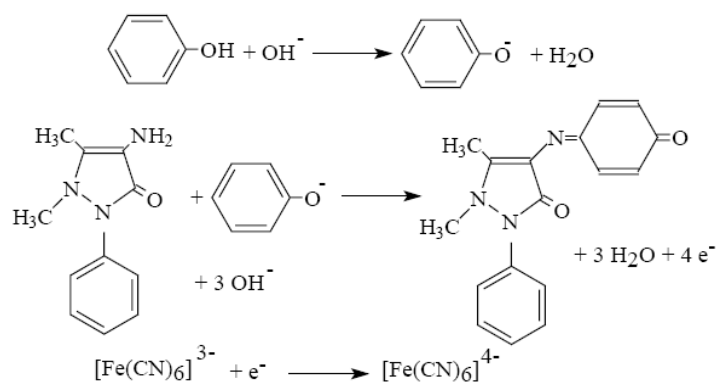


Figure 4 : réaction de complexation du phénol par la 4-amino antipyrine.

# IV. La désorption



## Partie Théorique

---

Les avantages du procédé d'adsorption sont étroitement liés à la possibilité de réutilisation du charbon actif après régénération, opération économiquement intéressante dans l'industrie. Cette régénération consiste à libérer les pores de la surface adsorbante par destruction ou entraînement de la substance adsorbée [50].

### 1. Méthodes de régénération du charbon actif

Plusieurs méthodes sont citées dans la bibliographie pour la régénération du charbon actif épuisé.

#### 1.1. Régénération chimique

La régénération chimique est un procédé de régénération par solvants. Elle est utilisée dans le cas de substances pour lesquelles l'adsorption est réversible, notamment dans le traitement des eaux résiduaires chargées en polluants organiques et des eaux usées contenant les métaux précieux.

La régénération chimique est effectuée soit par désorption, utilisant des solvants spécifiques, ou par décomposition des espèces adsorbées, utilisant des agents chimiques oxydants. L'extraction utilisant des solvants exige une grande pureté du solvant et est recommandée lorsque la nature du produit récupéré le justifie [51].

##### 1.1.1. Synthèse bibliographique

La régénération chimique du charbon actif, a fait l'objet de nombreux travaux utilisant des solvants spécifiques:

##### 1.1.1.a. Solvants organiques

Sutikno et Himmelstein [52] ont utilisé l'acétone pour régénérer le charbon actif saturé avec du phénol. La désorption étant un processus dépendant de la température [53.54-57], la détermination de la température optimale de désorption peut être un facteur crucial pour la mise au point d'un processus de rendement optimum.

Seungdo Kim et Yeong-Kwan Kim [58] ont également établi un modèle cinétique de désorption du phénol sur charbon actif en utilisant les solvants organiques : acétone, Diméthylformamide (DMF), et méthanol comme agent de régénération.

Les résultats de cette étude sont représentés dans le tableau 6.

## Partie Théorique

**Tableau 6 : Synthèse des résultats de la désorption du phénol obtenus par l'acétone, le DMF, et le méthanol (Seungdo Kim et Yeong-Kwan Kim [58]).**

| <b>solvant</b> | <b>Température (°C)</b> | <b>Durée du processus (h)</b> | <b>Taux maximum de désorption (%)</b> |
|----------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| Acétone        | 25                      | 7,12                          | 83,35                                 |
|                | 35                      | 6,22                          | 87,71                                 |
|                | 45                      | 5,13                          | 92,43                                 |
|                | 55                      | 4,78                          | 95,83                                 |
| DMF            | 25                      | 7,08                          | 83,28                                 |
|                | 35                      | 6,14                          | 87,39                                 |
|                | 45                      | 5,46                          | 92,26                                 |
|                | 55                      | 4,66                          | 95,27                                 |
| Méthanol       | 25                      | 6,82                          | 78,25                                 |
|                | 35                      | 6,14                          | 83,51                                 |
|                | 45                      | 5,12                          | 86,82                                 |
|                | 55                      | 4,58                          | 90,55                                 |

Les taux de désorption obtenus en utilisant l'acétone et le DMF sont très proches et supérieurs à ceux obtenus avec le méthanol. L'acétone et le DMF sont donc plus efficaces que le méthanol, mais le DMF étant une substance toxique, l'acétone est plus recommandée pour la régénération du charbon actif

Dongsheng Guo et al [59], ont utilisé le n-pentane, le dichlorure de méthylène, et l'éther éthylique à bas point d'ébullition. Cette étude de la désorption par ces solvants a été réalisée sur un charbon actif épuisé dans différentes conditions. Cette recherche s'est intéressée par ailleurs au changement du profil chimique du charbon actif. L'exploration de cette étude est résumée dans le tableau 7.

**Tableau 7 : Synthèse des résultats de la désorption obtenus par le n-pentane, le dichlorure de méthylène, et l'éther éthylique (Dongsheng Guo et al [59]).**

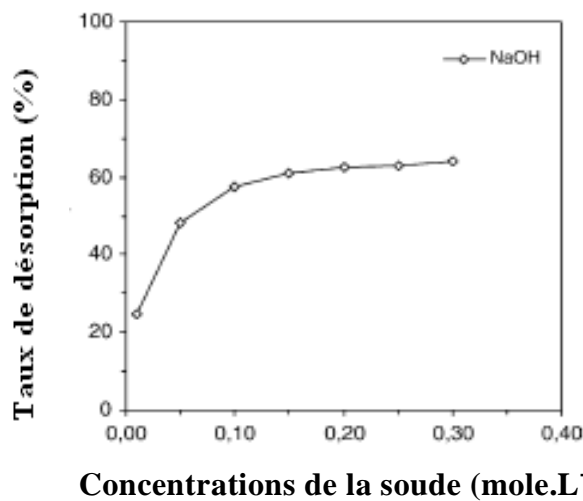
| <b>Les solvants organiques</b>               | <b>n-Pentane</b> | <b>Dichlorure de méthylène</b> | <b>Ether éthylique</b> |
|--|------------------|--------------------------------|------------------------|
| Capacité d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) | 0,75             | 0,90                           | 0,77                   |
| Taux de régénération (%)                     | 75               | 90                             | 77                     |

## Partie Théorique

### 1.1.1.b. Electrolyte

Des tentatives ont été faites pour désorber le phénol des charbons épuisés en utilisant diverses concentrations d'hydroxyde de sodium. Le rôle de la soude peut être lié à la formation du sel de sodium du phénol qui peut faciliter la désorption du phénol des surfaces de charbon [60,61].

Bestamin Ozkaya [62] a également étudié l'influence de la concentration de la soude sur le taux de désorption après 2 heures de contact avec l'électrolyte. Les résultats sont représentés sur la figure 5 et révèlent un taux de maximum de désorption de 60% obtenu pour une concentration de 0,15N.



*Figur5 : Taux de désorption du phénol en fonction des concentrations de soude ( $C_i = 100\text{mg.L}^{-1}$ ,  $m_{CA} = 0,5\text{g}/100\text{mL}$ ,  $t = 2\text{h}$ ) (Bestamin Ozkaya [62]).*

### 1.1.1.c. Solvant d'origine végétale

Les solvants d'origine pétrochimique, en particulier l'acétone, posent des problèmes environnementaux et sanitaires. Les industries envisagent de plus en plus leur remplacement par de nouveaux solvants d'origine naturelle, plus sûrs.

Dans cette optique, le *d*-limonène, co-produit majeur de l'industrie des agrumes, est produit naturellement par divers végétaux, notamment les agrumes et représente le constituant principal des huiles extraites des pelures de ces fruits dans les quelles sa concentration peut atteindre 97 % en poids. Il a pris depuis quelques années une importance croissante comme nettoyant et dégraissant, notamment dans l'entretien mécanique et électronique [63].

Les performances de ce solvant de substitution comparées avec celles d'un solvant classique au cours d'une extraction par solvant peuvent s'avérer intéressantes.

## Partie Théorique

Le limonène peut difficilement être utilisé seul dans le cadre de la régénération car il est immiscible à l'eau. Cependant, il peut être associé à un solvant organique dans lequel il est miscible.

### 1.1.1.d. Tensio-actif

D'autres études sur la régénération du charbon actif ont été faites avec des solutions d'agent tensio-actif [59] telles que le sodium acide dodecylbenzenesulfonique qui est utilisé comme agent de désorption dans le traitement des eaux usées, les résultats de cette étude sont mentionnés dans le tableau 8 ci-dessous :

**Tableau 8 : Synthèse des résultats de la désorption obtenus par le sodium acide dodecylbenzenesulfonique (Dongsheng Guo et al [59]).**

| Tensio-actif                                | sodium acide dodecylbenzenesulfonique |
|---|---------------------------------------|
| Capacité d'adsorption (mg.g <sup>-1</sup> ) | 0,44                                  |
| Taux de régénération (%)                    | 44                                    |

Le récapitulatif des différents études bibliographique est représenté dans le tableau 9.

**Tableau 9 : Récapitulation des résultats des taux de désorption obtenus des travaux publiés.**

| Solvant                               | T (°C) | Durée (h) | Taux de régénération (%) | Réf  |
|---------------------------------------|--------|-----------|--------------------------|------|
| Acétone                               | 25     | 7,12      | 83,35                    | [51] |
|                                       | 55     | 4,78      | 95,83                    |      |
| DMF                                   | 25     | 7,08      | 83,28                    |      |
|                                       | 55     | 4,66      | 95,27                    |      |
| Méthanol                              | 25     | 6,82      | 78,25                    |      |
|                                       | 55     | 4,58      | 90,55                    |      |
| Soude                                 | 25     | 2         | 60                       | [62] |
| n-Pentane                             | 25     | -         | 75                       | [59] |
| Dichlorure de méthylène               | 25     | -         | 90                       |      |
| Ether éthylique                       | 25     | -         | 77                       |      |
| Sodium acide Dodecylbenzenesulfonique | 25     | -         | 44                       |      |

## Partie Théorique

---

### 1.1.2. Mécanisme de la désorption chimique :

Les phénomènes physiques ou chimiques intervenant dans la désorption par la méthode chimique n'ont pas été directement étudiés dans la littérature. Ils peuvent être le résultat de plusieurs processus :

#### 1.1.2.a. Extraction solide-liquide :

L'extraction solide-liquide est l'opération qui consiste à récupérer un ou plusieurs constituants d'une phase solide en les transférant sélectivement vers une phase liquide, soit par simple dissolution, soit par dissolution accompagnée d'une réaction chimique [64].

C'est une opération d'échange ou de transfert d'un ou de plusieurs solutés d'un solide vers un fluide adjacent qui correspond au solvant d'extraction. Ce transfert exige un certain temps pour être total et il est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène, c'est-à-dire la vitesse d'extraction ou de transfert. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase [65].

#### 1.1.2.b. Réaction de complexation :

Les réactions chimiques de complexation sont souvent présentes dans ce type de système. Il s'agit des réactions acido-basiques au sens de Brønsted avec échange d'un ou plusieurs protons.

Le phénol a un comportement semblable à celui des acides (les phénols ont un caractère acide plus marqué que les alcools). Dans ces conditions, il est capable de former des sels, que l'on appelle des phénolates (ou phénates). Le phénol est un acide très faible ; il réagit avec les bases, les aldéhydes et les phénoloxydases [66].

Lors de la régénération du charbon actif, une réaction de complexation s'opère entre le phénol et la soude. Le phénol réagit avec la solution d'hydroxyde de sodium pour donner une solution sans couleur contenant le phénolate de sodium ou phénolate de sodium (**figure 6**)



*Figure 6 : Réaction de complexation entre le phénol et la soude.*

## Partie Théorique

---

### 1.1.2.c. Extraction par solvants :

L'extraction par solvant est utilisée pour la purification, l'isolation ou la séparation d'une substance à partir d'un mélange de liquides et/ou de solides [67].

L'action des solvants est principalement due à leur facilité de migration dans le support, d'évaporation et bien entendu de dissolution des solutés (leur pouvoir solvant).

La dissolution dépend des interactions spécifiques entre molécules de solvant et de soluté. Les attractions et répulsions électriques entre les ions sont mesurées par la constante diélectrique du solvant, et entre les molécules dipolaires par le moment dipolaire.

Les solvants dissociants ont une très forte constante diélectrique: N-méthylformamide, formamide, eau... Parmi les solvants possédant un très fort moment dipolaire, citons l'eau, le carbonate de propylène, le nitrobenzène, le formamide.

Les forces de dispersion permettent d'expliquer la cohésion entre les molécules non polaires telles que celles des hydrocarbures aromatiques. Enfin, les liaisons hydrogène entre molécules de solvants tels que l'eau ou l'alcool rendent compte des diverses anomalies que présentent ces solvants.

#### a. Sélectivité d'un solvant

La sélectivité, premier critère de caractérisation du solvant, traduit la facilité que possède ce dernier à dissoudre un constituant d'un mélange homogène préférentiellement à un autre (soluté A ou soluté B). Elle est définie comme le rapport du coefficient de partage (ou distribution) d'un hydrocarbure  $m_A$  à celui d'un hydrocarbure  $m_B$

$$\beta = \frac{m_A}{m_B} \quad (14)$$

$$m_A = \frac{X_{A1}}{X_{A2}} = \frac{\text{fraction en phase 1 de A}}{\text{fraction en phase 2 de A}} \quad (15)$$

$$m_B = \frac{X_{B1}}{X_{B2}} = \frac{\text{fraction en phase 1 de B}}{\text{fraction en phase 2 de B}} \quad (16)$$

La phase 1 représente l'extrait, par analogie à la distillation, contenant le soluté à séparer (le solvant dans ce cas)

La phase 2 représente le raffinat contenant des traces résiduelles de soluté à séparer (le solide dans ce cas)

Pour de nombreux auteurs, les facteurs influençant la sélectivité d'un solvant seraient de deux types:

- effets physiques.

## Partie Théorique

---

- effets chimiques.

Les effets physiques résulteraient des interactions dues aux forces physiques de dispersion, d'orientation entre deux dipôles, d'induction entre un dipôle permanent et un dipôle induit ainsi que des effets de taille et de forme des molécules.

Les effets chimiques correspondraient aux déviations à l'idéalité dues à la création de nouvelles espèces chimiques lors de la mise en solution. Ces espèces chimiques résulteraient :

- soit d'association conduisant à des complexes hydrocarbures aromatiques – solvant polaire.
- soit de la solvatation.
- ou encore de la combinaison de ces deux phénomènes.

La complexation (hydrocarbure insaturé - solvant polaire) mettrait en jeu un mécanisme acide - base au sens de LEWIS : les hydrocarbures aromatiques cédant plus ou moins leurs électrons  $\pi$  aux solvants porteurs de groupements électrophiles.

La sélectivité, qu'on désire aussi élevée que possible, dépendrait donc :

□ **Du point de vue physique :**

- de l'énergie de vaporisation du solvant, résultant des contributions des forces de dispersion et des forces d'orientation, qui doit être grande.
- du volume du solvant, qui doit être petit.
- de la différence de taille des molécules hydrocarbures - solvant ;

□ **Du point de vue chimique :**

- de l'aptitude du solvant à former avec le solvant des complexes plus ou moins stables.

De façon à pouvoir comparer la sélectivité des solvants, on considère généralement le cas limite où l'extrait est constitué d'hydrocarbures infiniment dilués par le solvant.

### b. Pouvoir solvant.

Pour caractériser le pouvoir solvant ou la capacité, on retient généralement le coefficient de distribution de l'hydrocarbure

$$K = m_A = \frac{\textit{fraction en poids de l'hydrocarbure A dans la phase 1}}{\textit{fraction en poids de l'hydrocarbure dans la phase 2}} \quad (17)$$

### c. Propriétés physiques de quelques solvants

Le tableau 10 indique les principales caractéristiques des solvants utilisés dans ce travail :

**Tableau 10 : Principales caractéristiques des solvant utilisé dans cette étude.**

| Solvant  | $\epsilon$ (constante dielectrique) | $\mu$ (moment dipolaire en Debye) |
|----------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| Acetone  | 20,7                                | 2,86                              |
| Methanol | 32,6                                | 1,70                              |
| heptane  | 1,84                                | 0                                 |
| Limonène | 2,3                                 | -                                 |
| Eau      | 78,5                                | 1,87                              |

### 1.2. Autres méthodes :

#### a- Régénération thermique

La régénération thermique est une méthode largement appliquée. Elle combine des étapes de vaporisation et de pyrolyse de la substance adsorbée. La réactivation thermique induit l'enlèvement du charbon de l'adsorbent, elle est réalisée à 800 °C sous atmosphère contrôlée : vapeur d'eau ou de gaz inerte. Elle conduit à des pertes estimées de 7 à 10 % de la masse de charbon actif. L'utilisation des fours à infrarouges ou à induction permet de réduire ces pertes, mais il est d'un coût plus élevé.

Le processus implique quatre étapes principales :

- ❑ Le séchage du charbon afin d'éliminer l'eau.
- ❑ L'évaporation thermique jusqu'à 250 °C qui provoque la désorption physique des matières organiques les plus volatiles.
- ❑ La formation de charbon entre 200 °C et 750 °C par pyrolyse.
- ❑ La carbonisation des matières organiques non volatiles suivie par la gazéification du carbone aux environ de 800°C.

Cette dernière phase est l'étape la plus importante, l'objectif étant de procéder à une gazéification sélective sans détruire la structure du charbon actif .Si ceci n'est pas effectué correctement, il peut en résulter des pertes importantes de charbon et une altération de sa structure poreuse [68].

#### b- Régénération biologique

La régénération biologique ou biorégénération utilise les bactéries pour éliminer les substances polluantes biodégradables adsorbées à la surface du charbon actif. Le charbon actif pollué est placé dans un récipient alimenté par un fluide bactérien contenant les nutriments



## Partie Théorique

---

nécessaires à l'activité bactérienne. Après destruction des polluants, le charbon actif est lavé avant utilisation [69].

### c- Régénération par ultrasons

Actuellement, une des nouvelles méthodes de régénération pratiquée est la désorption par ultrasons. Les ultrasons ont été employés pour la décontamination du sol et des sédiments et pour la régénération de la résine polymère. Cependant, peu de travaux ont été publiés pour la désorption des phénols du charbon actif. Schueller et Yang [70] ont étudié les effets des ultrasons sur l'adsorption et la désorption du phénol sur le charbon actif.

Actuellement, des sujets de recherche courante sont réalisés pour d'autres méthodes de régénération sur charbon actif. Parmi elles, la régénération par la vapeur [71], l'oxydation catalytique [72], la régénération par micro-ondes [73], les méthodes électrochimiques [74] ou l'extraction avec les fluides supercritiques [75] peuvent être développées.

# Partie Expérimentale

# I. Matériel et Méthodes

## Partie Expérimentale

---

### 1. Introduction

Des cinétiques d'adsorption et de désorption avec plusieurs solvants organiques ont été réalisées dans le but d'éliminer le phénol de charbon actif en grain en variant les conditions opératoires.

### 2. Produits utilisés

#### 2.1. charbon actif en grain

Le charbon actif en grain est de type **KEMISORB 530 GR**. La granulométrie est résumée dans le tableau 11. Les principales caractéristiques du charbon actif utilisé sont données en annexe N°1.

*Tableau 11: Distribution granulométrique du charbon actif en grain utilisé.*

| <b>d<sub>i</sub> (mm)</b>       | d <sub>1</sub> >2,5 | 2,0<d <sub>2</sub> <2,50 | 1,60<d <sub>3</sub> < 2,0 | 1,25<d <sub>4</sub> <1,60 | d <sub>5</sub> <1,25 |
|---------------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|
| <b>d<sub>i,moyen</sub> (mm)</b> | -                   | 2,25                     | 1,8                       | 1,425                     | 0,625                |
| <b>m<sub>i</sub> (g)</b>        | 5                   | 5                        | 5                         | 5                         | 5                    |
| <b>mi (%)</b>                   | 20                  | 20                       | 20                        | 20                        | 20                   |

Le diamètre moyen est calculé d'après l'équation (1) :

$$dmoy = \frac{\sum_{i=0}^{i=5} mi \cdot di}{\sum_{i=0}^{i=5} mi} \quad (1)$$

Le résultat de diamètre moyen égal 1,22 mm

Le charbon actif en grain a subi plusieurs traitements avant utilisation:

- ☆ Lavage avec de l'eau distillé plusieurs fois pour éliminer les particules fines.
- ☆ Stérilisation par passage à l'autoclave pendant 2 h pour éviter toute réaction de biodégradation du phénol pendant les essais.
- ☆ Séchage à 105 °C à l'étuve durant toute la nuit.

#### 2.2. Les réactifs pour le dosage du phénol

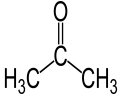
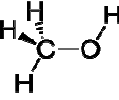
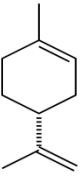
Les réactifs utilisés pour le dosage du phénol sont cités en annexe N°2.

#### 2.3. Les produits chimiques utilisés pour la régénération

Les caractéristiques des différents solvants sont représentées dans le tableau 12.

## Partie Expérimentale

Tableau 12 : Principales caractéristiques des solvants utilisés.

| Type de solvant            | Produit chimique   | Forme chimique   | Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> ) | Pureté (%)      | Marque               |
|----------------------------|--|--|--|-----------------|----------------------|
| Base                       | Soude  | NaOH   | 40                                       | 99,78           | SIGMA-ALDRICH        |
| Solvants organiques        | Acétone  |               | 58                                       | 99,78           | Biochem chemopharma  |
|                            | Méthanol   |               | 32                                       | 99              |                      |
|                            | n-heptane  | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>   | 100,20                                   | 99-100,5        |                      |
| Solvant d'origine végétale | Huile essentielle d'orange (en remplacement du limonène) | limonène<br> | 136,24                                   | 95% en limonène | Industrie algérienne |

### 3. Dispositif expérimental

Les différents équipements utilisés sont cités en annexe N°3. Les essais d'adsorption et de désorption sont réalisés à température ambiante dans des flacons en verres munis de bouchons. L'agitation est effectuée dans un agitateur multipostes à agitation à vibration Fisher Bioblok Scientific (figure 7)



Figure 7 : Dispositif utilisé pour l'adsorption et la régénération.

## Partie Expérimentale

---

La filtration est effectuée sur un Büchner muni de papier filtre, fixé sur un erlenmeyer relié à une pompe à vide permettant un vide de 100mmHg (figure 8).



*Figure 8 : Dispositif utilisé pour la filtration sous vide.*

### 4. Mode opératoire

#### ▪ Adsorption

Les solutions de phénol ( $V= 100 \text{ mL}$ ) auxquelles sont ajoutées des masses de 1 g de charbon actif en grain sont placées dans l'agitateur à température ambiante. Les concentrations de phénol varient de  $100\text{mg.L}^{-1}$  à  $500\text{mg.L}^{-1}$  choisies sur la base des essais préliminaires et les vitesses d'agitation varient de  $150\text{tr.min}^{-1}$  à  $300\text{tr.min}^{-1}$ . Quelques essais sont effectués afin d'évaluer l'influence de la température sur l'adsorption. Les essais de cinétique d'adsorption permettront de déterminer les temps d'équilibre. Pour toutes les manipes, nous avons effectué pour chaque expérience 2 à 3 essais.

#### ▪ Filtration

Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, le charbon actif en grain est filtré sous vide.

#### ▪ Désorption

Les échantillons de charbon actif ayant subi l'adsorption par le phénol puis filtrés sont mis en contact avec les différents solvants, à vitesse d'agitation définie par les essais de cinétique pour une durée identique à celle de l'adsorption et à température ambiante.

## **Partie Expérimentale**

---

- **Analyse des filtrats**

Les prélèvements des filtrats effectués durant l'adsorption et la désorption sont analysés par la méthode de complexation à la 4-amino antipyrine pour éviter d'éventuelles interférences avec les autres composés organiques présents (solvants). La mesure de la densité optique (DO) se fait par spectrophotométrie UV-visible à 510 nm. La méthode de dosage du phénol par la 4-amino antipyrine est donnée en annexe N°4.

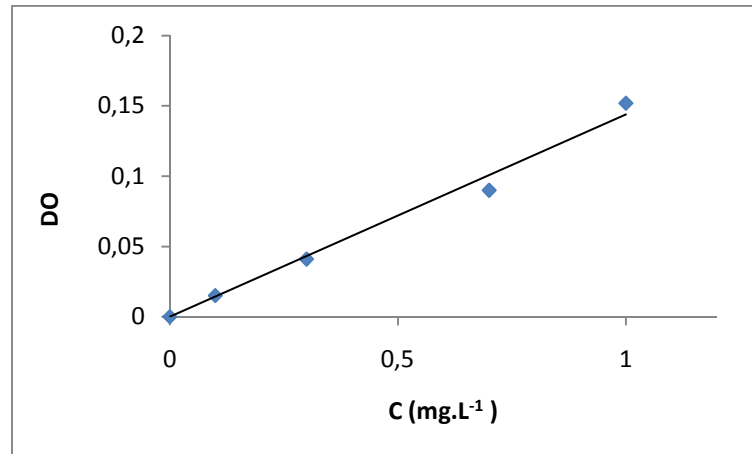
# II. Résultats et Discussions



## Partie Expérimentale

### I. Étalonnage

La courbe d'étalonnage du phénol par spectrophotométrie UV est obtenue en variant les concentrations de phénol de  $0,1\text{mg.L}^{-1}$  à  $1\text{mg.L}^{-1}$ . La figure 9 représente la variation de la densité optique en fonction de la concentration du phénol dans la solution.



*Figure 9 : Courbe d'étalonnage du phénol [phénol] = 0,1-1mg.L<sup>-1</sup>, T=20±1°C*

Le coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9878$  obtenue à partir de la courbe d'étalonnage permet de déterminer les concentrations de phénol adsorbé et désorbé à partir de l'équation (2)

$$[\text{phénol}] = 0,1439 \text{ DO } [\text{mg. L}^{-1}] \quad (2)$$

### II. Adsorption

#### 1. Influence des paramètres opératoires

##### 1.1. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un facteur essentiel dans le processus d'adsorption solide-liquide. Elle répond au principal objectif d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et de favoriser la diffusion du soluté vers les particules.

Pour cela, une cinétique d'adsorption du phénol pour différentes vitesses d'agitation (150, 225, 300tr.min<sup>-1</sup>) a été réalisée. Les quantités adsorbées  $Q$  (mg.g<sup>-1</sup>) sont calculées à partir de l'équation (3) :

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m_{CA}} \quad (3)$$

ou

$C_0$  : est la concentration initiale en phénol [mg.L<sup>-1</sup>].

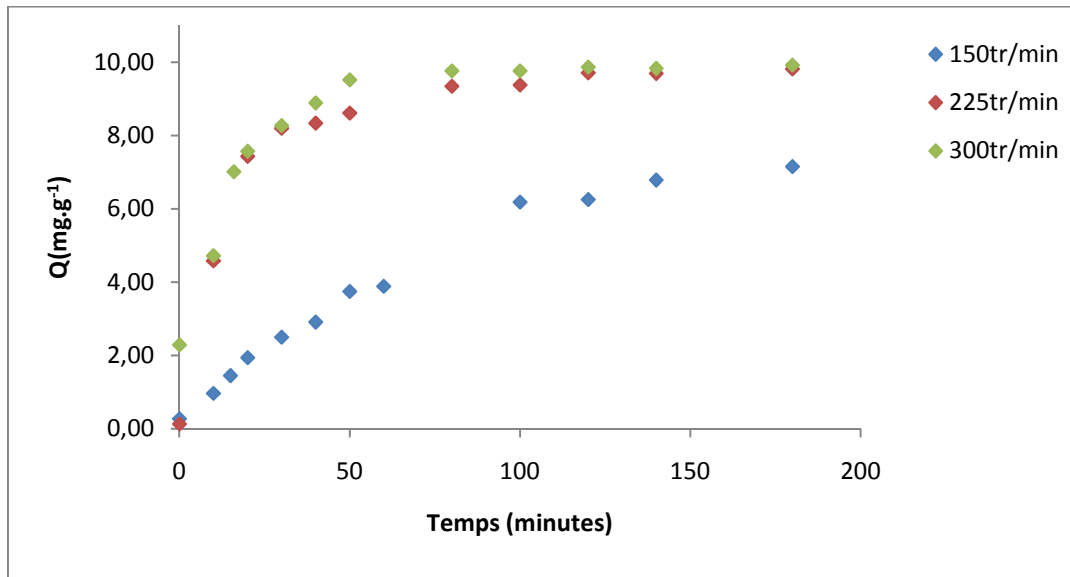
## Partie Expérimentale

C : est la concentration en phénol à l'instant t [ $\text{mg.L}^{-1}$ ].

V : le volume de solution utilisé [mL].

$m_{\text{CA}}$  : la masse de charbon actif.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 10.



**Figure 10: Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité de phénol adsorbée.**  
[Phénol]=  $100\text{mg.L}^{-1}$ , Volume de la solution=100mL, masse du charbon = 1g,  $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Les résultats montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'une part d'atteindre plus rapidement le temps d'équilibre et augmenter d'autre part la capacité maximale d'adsorption.

La vitesse d'agitation de  $300\text{tr.min}^{-1}$  donne les meilleurs résultats et on peut considérer qu'elle représente la vitesse optimale, suffisante pour favoriser le contact entre les particules de charbon actif et les molécules du phénol. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 120 minutes. Cette vitesse sera donc utilisée pour la suite des expériences.

### 1.2. Les modèles cinétiques

Afin d'évaluer l'influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse d'adsorption, les deux modèles cinétiques les plus courants ont été utilisés.

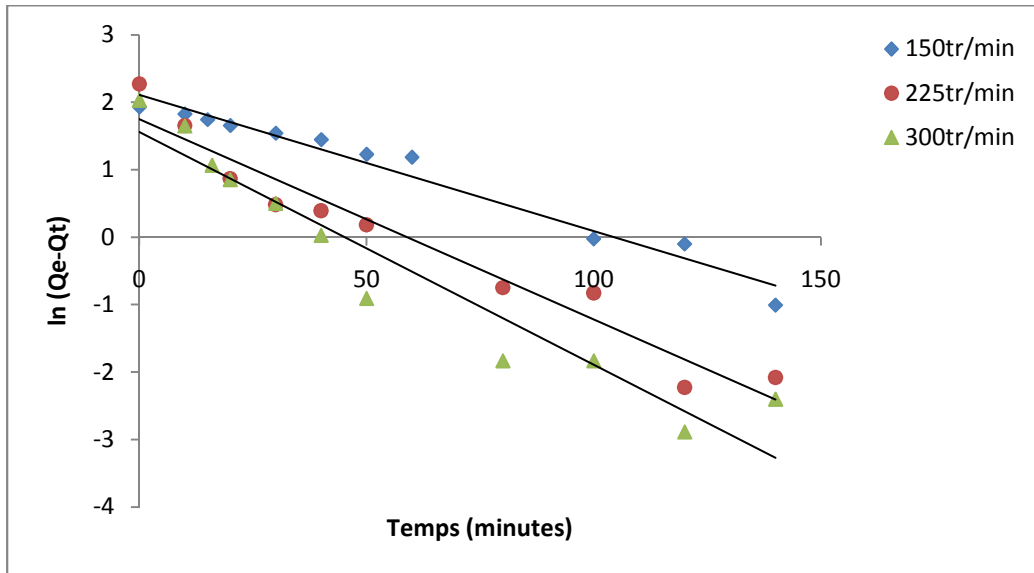
#### a- Modèle de pseudo-premier ordre :

La forme linéaire de modèle pseudo-premier ordre est donnée par l'équation (4).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad (4)$$

## Partie Expérimentale

Les droites données sur la figure 11 représentent les tracés de  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps. Les pentes de ces droites donnent les constantes de vitesse  $k_1$ .



**Figure 11:** Représentation de la forme linéarisée du Modèle de pseudo premier ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain à  $T= 21\pm 1^\circ\text{C}$ .

Les calculs des paramètres du modèle sont donnés en tableau N° 13.

**Tableau 13 :** Paramètres obtenus pour le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren pour les vitesses d'agitation 150, 225 et 300  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

| V ( $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ) | $K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $Q_{e,\text{cal}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | $Q_{e,\text{exp}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | $\frac{Q_{e,\text{exp}} - Q_{e,\text{cal}}}{Q_{e,\text{exp}}}$ | $R^2$ |
|---------------------------------------|-----------------------------|--|--|--|-------|
| 150                                   | 0,020                       | 7,15   | 8,24   | 0,13   | 0,966 |
| 225                                   | 0,030                       | 9,81   | 5,74   | 0,70   | 0,948 |
| 300                                   | 0,034                       | 9,91   | 4,77   | 0,98   | 0,924 |

L'erreur relative moyenne de modèle est de 60 %.

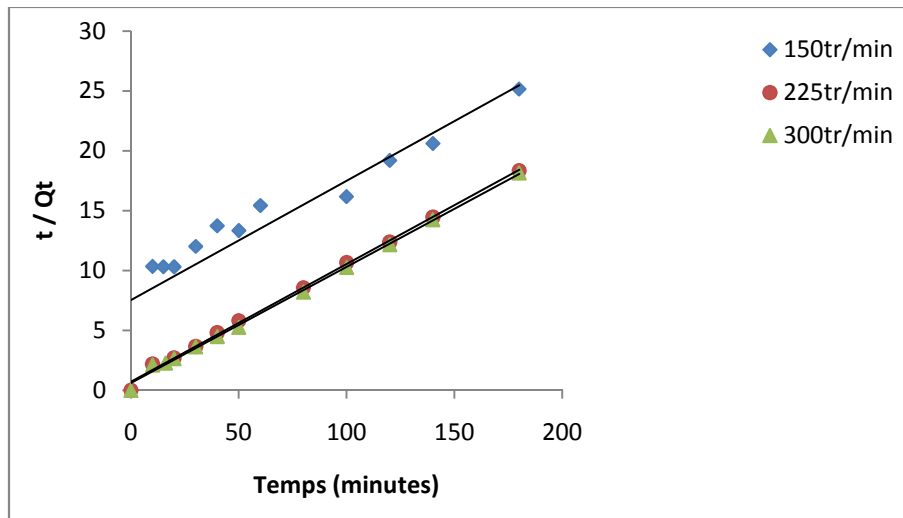
b- Modèle de pseudo-second ordre :

L'équation (5) représente le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

## Partie Expérimentale

Les tracés de  $t/Q_t$  en fonction du temps sont représentés sur la figure 12. Les différents paramètres de modèle sont exposés dans le tableau 14.



*Figure 12 : Représentation de la forme linéaire du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain 21±1°C.*

*Tableau 14 : Paramètres obtenus pour le modèle de pseudo-second ordre pour les vitesses d'agitation 150, 225 et 300tr/min.*

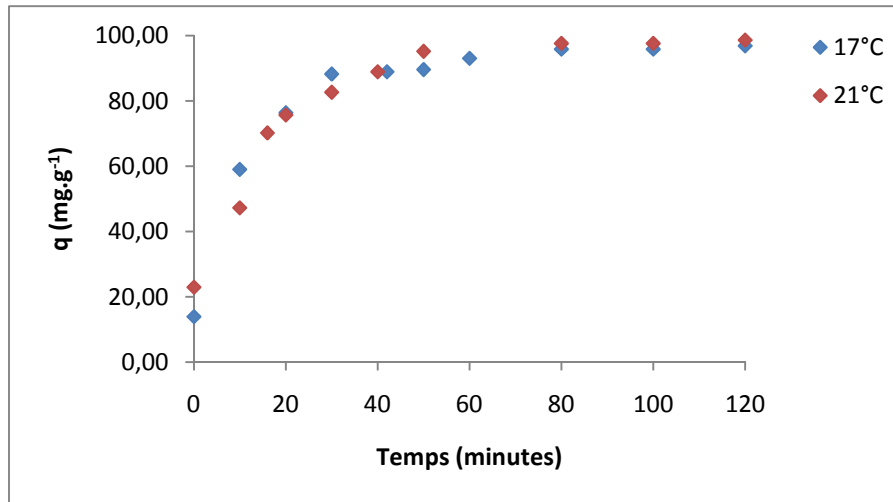
| V (tr/min) | $K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $Q_{e.\text{cal}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | $Q_{e.\text{exp}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | $\frac{Q_{e.\text{exp}} - Q_{e.\text{cal}}}{Q_{e.\text{exp}}}$ | $R^2$  |
|------------|-----------------------------|--|--|--|--------|
| 150        | 0,013                       | 7,15   | 10,04  | 28   | 0,8272 |
| 225        | 0,137                       | 9,81   | 10,17  | 0,03   | 0,9975 |
| 300        | 0,163                       | 9,91   | 10,29  | 0,03   | 0,9978 |

Les résultats calculés sont assez proches des résultats expérimentaux. L'ajustement linéaire des valeurs obtenues pour le modèle de pseudo second ordre a permis d'obtenir des coefficients de corrélation très proches de l'unité. L'erreur relative moyenne est de 11%.

Les deux représentations montrent que le modèle de second ordre serait plus applicable que celui du premier ordre.

### 1.3. Influence de la température

L'évolution de la quantité de phénol adsorbée en fonction du temps pour deux températures : 17 °C et 21 ± 1°C a été réalisée, les résultats obtenus sont représentés sur la figure 13.



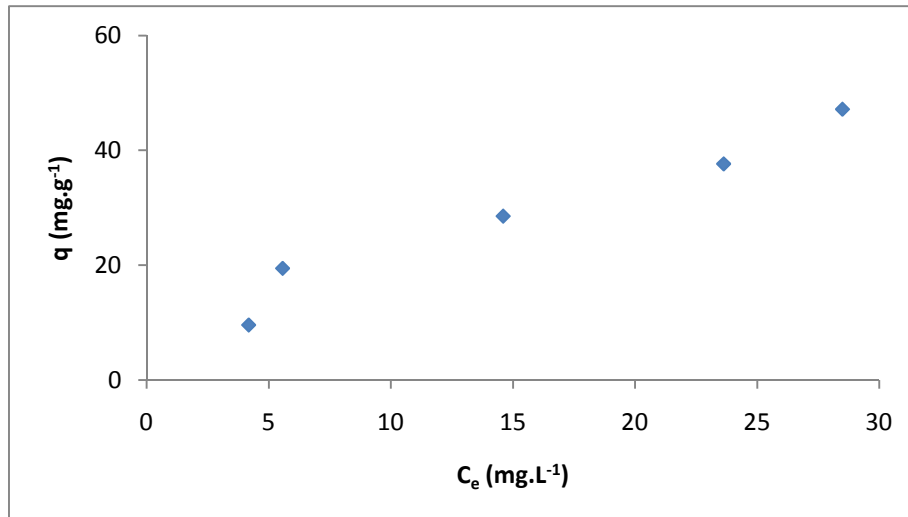
**Figure 13 : Influence de la température sur la quantité de phénol adsorbée.**  
*[Phénol]= 100mg.L<sup>-1</sup>, Volume de la solution=100mL, masse du charbon = 1g.*

Ces résultats montrent la faible influence de la température dans la gamme choisie. L'adsorption est un phénomène exothermique, la température ne favorise pas l'adsorption. Ceci peut permettre de travailler à température ambiante sans risque d'erreur majeur.

### 2. Isotherme d'adsorption

Afin de déterminer la surface spécifique du charbon actif en présence du phénol à partir des isothermes d'adsorption, une série d'expériences est effectuée à température ambiante. Des concentrations de phénol variant de 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pour un volume de solution de 100mL sont mises au contact de 1g de charbon actif pendant 2 heures à une vitesse d'agitation de 300 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La figure 14 représente la variation de la quantité de phénol adsorbée en fonction de concentration à l'équilibre.

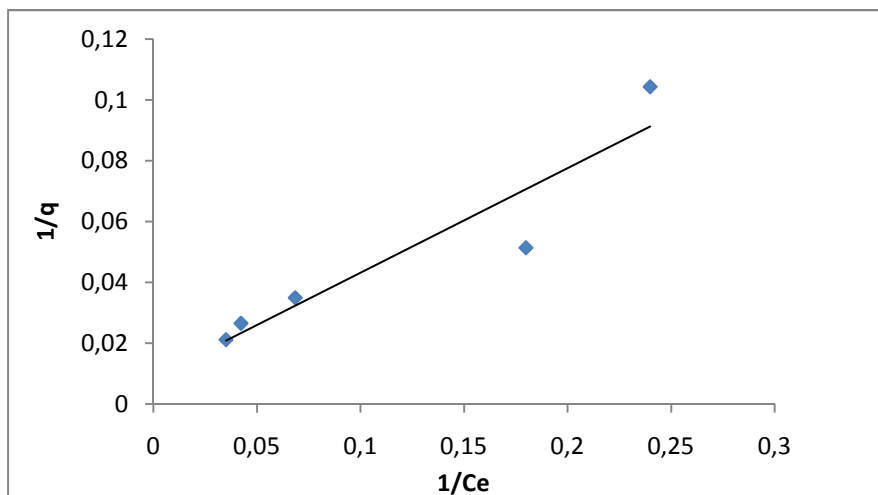


**Figure 14 : Isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actif en grain pour [phénol] = 100 à 500mg.L<sup>-1</sup>, Volume de solution =100mL, masse de charbon = 1g, T =22 ± 1°C.**

En se référant à la classification de Giles et al (1960), on remarque que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type L.

La forme linéaire de modèle de Langmuir est donnée par l'équation (6). La représentation graphique de cette forme est donnée sur la figure 15.

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



**Figure 15 : Forme linéarisée du modèle de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain à T = 22±1°C.**

Les paramètres du modèle sont représentés dans le tableau 15.

## Partie Expérimentale

**Tableau 15: Paramètres du modèle de Langmuir pour [phénol] = 100 à 500mg.L<sup>-1</sup>,  
Volume = 100mL, masse de charbon = 1g, T=22±1°C.**

| Modèle de Langmuir                   |                         |   |                |
|--------------------------------------|-------------------------|---|----------------|
| Q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> ) | b (L.mg <sup>-1</sup> ) | S <sub>a</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| 113,63                               | 0,0030                  | 305,8   | 0,877          |

Le calcul de la surface spécifique est donné par l'équation (7).

$$S_a = a_m \cdot N_{ads} \quad (7)$$

Avec

S<sub>a</sub> : surface spécifique [m<sup>2</sup> .g<sup>-1</sup>]

a<sub>m</sub> : aire moléculaire du phénol [Å]<sup>2</sup> .

N<sub>ads</sub> : nombre de molécules adsorbées.

Ces résultats permettent de conclure que le modèle de Langmuir répond assez bien avec un coefficient de corrélation R<sup>2</sup> = 0,877. Cependant, un meilleur ajustement pourrait être obtenu en augmentant le nombre des points expérimentaux. D'autre part, ces résultats permettent le calcul de la surface spécifique de ce charbon actif en présence de phénol qui est de 305,8 m<sup>2</sup> .g<sup>-1</sup>.

### III. Désorption

Après adsorption du phénol sur le charbon actif, l'analyse du filtrat permet de calculer la masse de phénol adsorbée. Les expériences de désorption sont réalisées en utilisant plusieurs solvants. Les taux de désorption du phénol ont été calculés à partir des masses adsorbées et désorbées. Le calcul est donné par l'équation (8).

$$\text{Taux de désorption} = \frac{\text{masse de phénol desorbée}}{\text{masse de phénol adsorbée}} \cdot 100 \quad (8)$$

#### 1. Désorption par une base

##### 1.1. Influence du nombre et du volume d'extraction

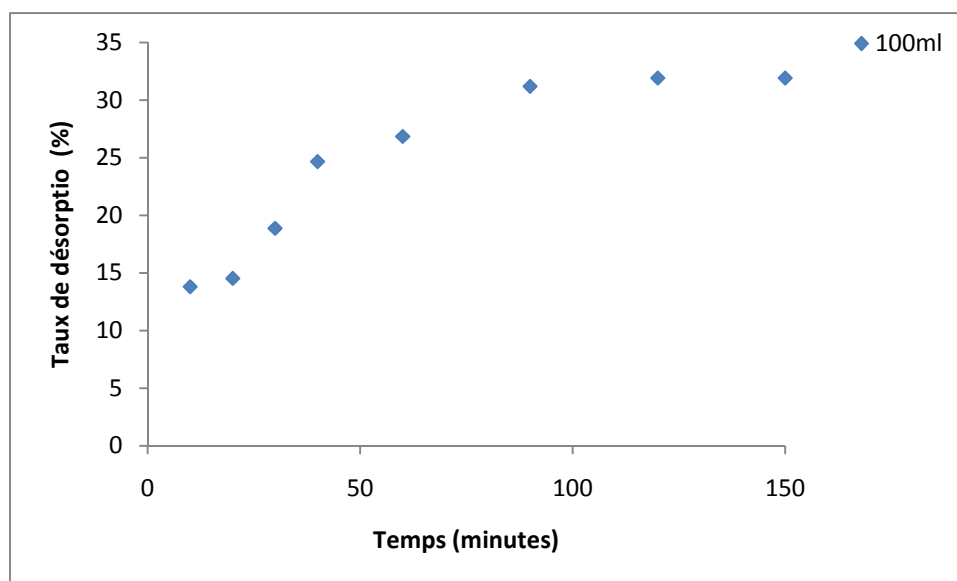
Afin d'évaluer l'influence du nombre d'extractions et du volume d'extraction sur le taux de désorption, deux expériences ont été réalisées pour une solution à 0,3N de NaOH:

- a- Une extraction avec 100 mL de solution (figure 16)
- b- Deux extractions successives avec 50 mL de solution chacune (figure 17)

## Partie Expérimentale

---

a- Désorption avec 100 mL de solution :



**Figure 16 : Cinétique de désorption du phénol à partir du charbon actif avec la soude**  
 **$[NaOH]= 0,3N$ , Volume de la solution=100mL,  $T=21\pm 1^{\circ}C$ .**

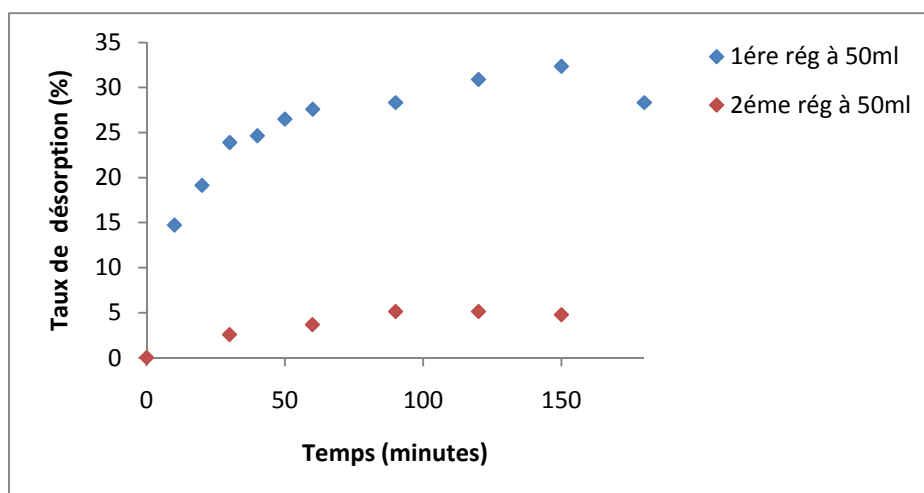
Selon la figure 16, le taux de désorption augmente progressivement jusqu'à 120 minutes puis devient constant. Le maximum étant obtenu au bout de 80minutes.

b- Désorption avec 50mL de solution:

Deux extractions successives ont été effectuées avec 50mL de solutions 0,3 N de NaOH. La 2<sup>o</sup> extraction est effectuée sur l'échantillon de charbon actif séparé après la fin de la 1<sup>o</sup> extraction (t = 180minutes). Le graphe ci-dessous représente la cinétique de 1<sup>o</sup> et 2<sup>o</sup> régénération à 50mL.



## Partie Expérimentale



**Figure 17 : Cinétique de désorption du phénol à partir du charbon actif avec la soude pour les deux extractions.  $[NaOH]= 0,3N$ , Volume de la solution=50 mL,  $T=21\pm 1^{\circ}C$ .**

Le taux maximum de désorption pour la 1<sup>o</sup> régénération est de 32,37% à 150 minutes et de 5,15% pour la seconde au bout de 90 minutes. Après 150 minutes, la quantité desorbée diminue donc il y a ré-adsorption.

Le tableau 16 récapitule les données de taux de désorption obtenues pour deux volumes de solvant.

| Volume (mL) | Numéro d'extraction            | Temps (min) | Taux de désorption (%) |
|-------------|--------------------------------|-------------|------------------------|
| 100         | 1 <sup>o</sup>                 | 80          | 31                     |
| 50          | 1 <sup>o</sup>                 | 150         | 32,37                  |
|             | 1 <sup>o</sup>                 | 180         | 28,32                  |
|             | 2 <sup>o</sup>                 | 90          | 5,15                   |
|             | 1 <sup>o</sup> +2 <sup>o</sup> | 180+90      | 33,48                  |

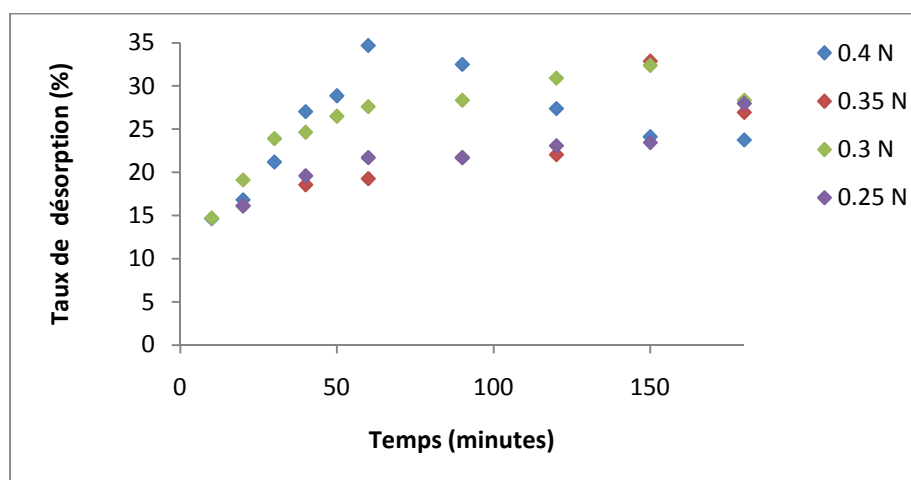
Le taux maximal de désorption (32,37%) est obtenu au bout de 150 minutes, et non pas à la fin de la 1<sup>o</sup> extraction. La désorption du phénol avec la soude pour un volume de 50mL et pour deux extractions donne des résultats légèrement plus élevés que pour une extraction avec 100 mL dans ce cas.

### 1.2. Influence de la concentration de la soude

Des cinétiques de désorption du phénol à partir du charbon actif en grain avec différentes solutions d'hydroxyde de sodium ont été réalisées en faisant varier les concentrations de

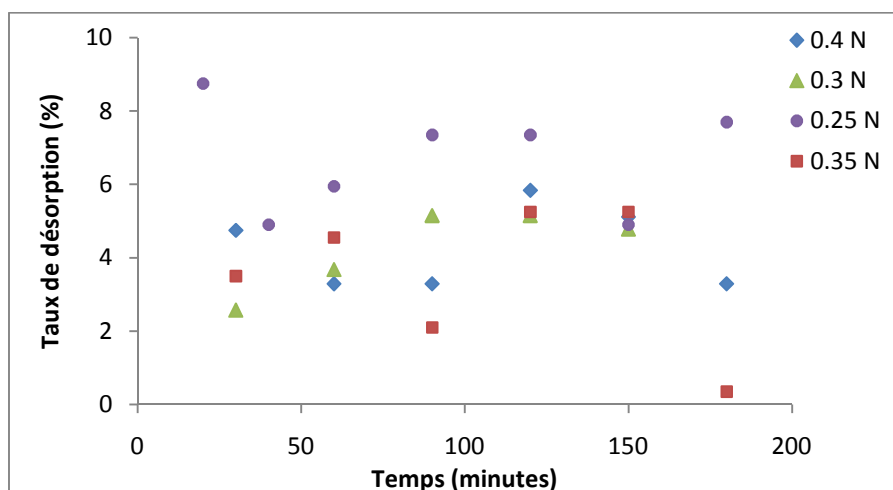
## Partie Expérimentale

NaOH de 0,25N à 0,4N avec des volumes de 50ml en deux extractions successives. La figure 18 représente l'évaluation de taux de désorption à différentes concentrations de NaOH après la 1<sup>o</sup> extraction en fonction du temps.



**Figure 18 : Cinétique de désorption du phénol à partir du charbon actif avec différentes concentrations de NaOH pour la 1<sup>o</sup> extraction.  $[NaOH] = 0,25-0,4N$ , Volume de la solution=50 mL,  $T=21-24\pm 1$  °C.**

D'après ce graphe, la quantité désorbée augmente avec l'augmentation de la concentration de NaOH. La figure 19 représente le taux de désorption à différentes concentrations de NaOH pour la 2<sup>o</sup> extraction en fonction du temps.



**Figure 19 : Cinétique de désorption du phénol à partir du charbon actif avec différentes concentrations de NaOH pour la 2<sup>o</sup> extraction.  $[NaOH] = 0,25-0,4N$ , Volume de la solution=50 mL,  $T=21-24\pm 1$  °C.**

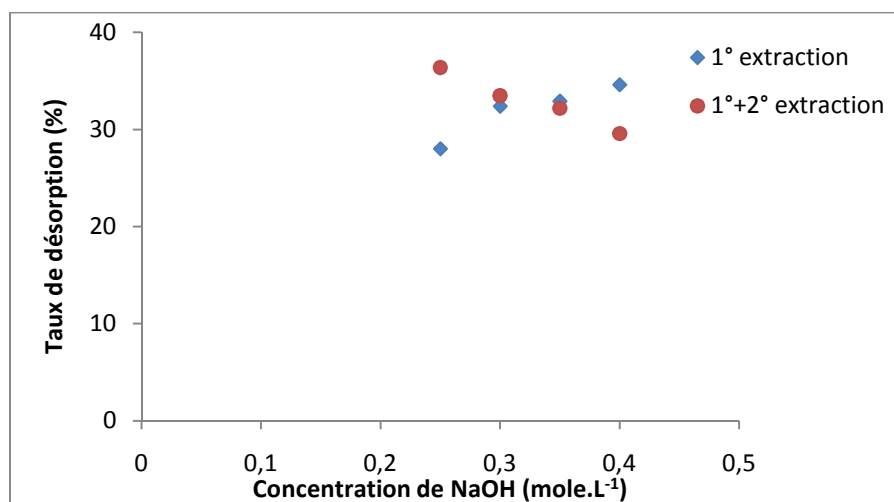
Les résultats expérimentaux des deux extractions pour différentes concentrations de NaOH sont donnés en annexe N°5. On peut déduire de ces résultats que :

## Partie Expérimentale

- La concentration optimale en soude est de 0,4 N si on arrête la désorption après la 1<sup>o</sup> extraction. Elle permet un taux de désorption 34,69% après un temps de 60 minutes.
- Par contre si on effectue la 2<sup>o</sup> extraction, le taux optimal est de 35,33% obtenu après une première extraction de 210mn, pour une concentration de soude de 0,25 N

On en déduit que la faible différence entre les deux cas ne justifie pas l'utilisation d'une deuxième extraction.

La figure N°20 donne l'évaluation de taux de désorption en fonction des concentrations de NaOH.



**Figure 20 : Taux de désorption du phénol en fonction de la concentration de NaOH pour la 1<sup>o</sup> extraction et les deux extractions successives. [NaOH] = 0,25-0,4N, Volume = 50mL, T = 21-24±1°C.**

D'après ce graphique, la quantité désorbée augmente avec l'augmentation de la concentration de NaOH pour la 1<sup>o</sup> extraction.

D'autre part, pour les 2 extractions successives, on observe (figure 20) que la quantité désorbée augmente pour les faibles concentrations en fonction du temps puis atteint un palier, et pour les concentrations plus élevées, on constate une augmentation suivie d'une diminution de la quantité désorbée au bout d'un certain temps qui correspond donc à un phénomène de ré-adsorption. Il y a lieu donc de tenir compte de ce temps optimal de désorption pour affiner les conditions optimales.

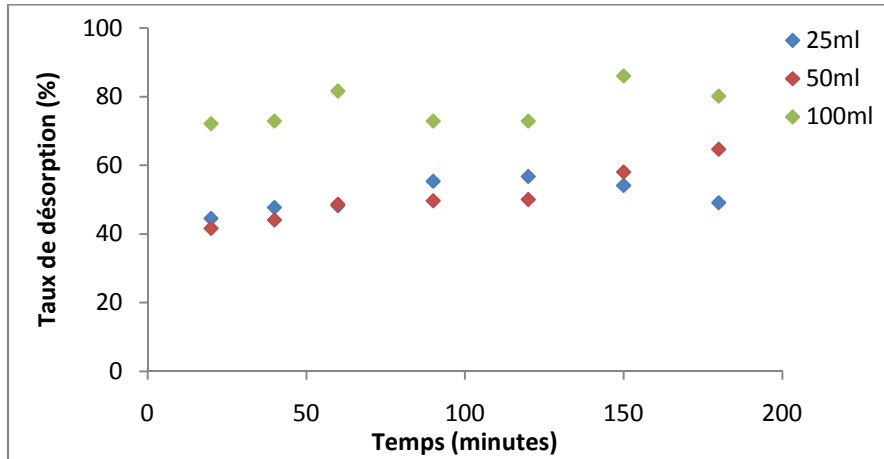
### 2. Désorption par les solvants organiques

Des séries d'expériences ont été réalisées pour désorber le phénol du charbon actif en grain en utilisant les solvants organiques suivants : acétone, méthanol, n-heptane.

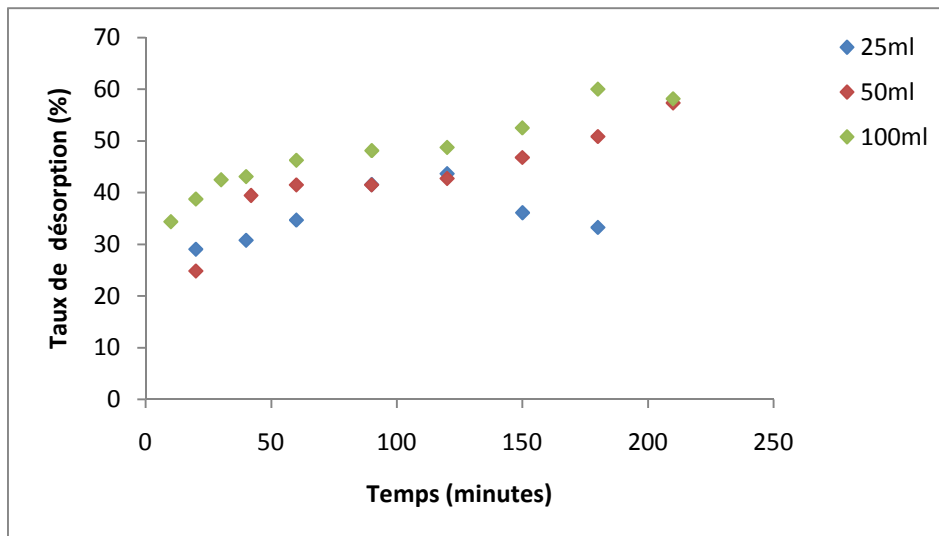
## Partie Expérimentale

### 2.1. Influence du volume de solvant

La quantité de solvant étant un paramètre important, des volumes de 25, 50, et 100 mL ont été utilisés. Les figures 21 et 22 représentent le tracé du taux de désorption du phénol en présence d'acétone, puis de méthanol en fonction du temps.



*Figure 21 : Taux de désorption du phénol en fonction du temps pour différents volumes d'acétone. Volume d'acétone = 25, 50 et 100mL,  $T=23-24\pm 1$ °C.*



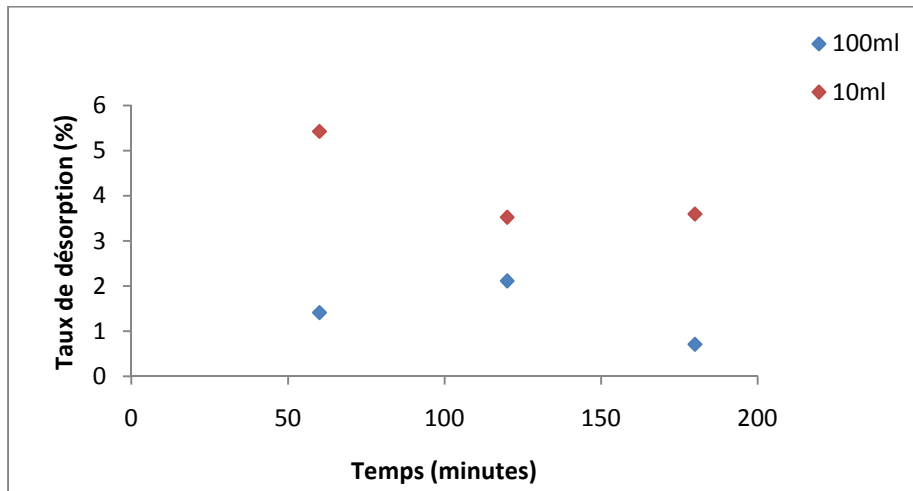
*Figure 22 : Taux de désorption du phénol en fonction du temps avec différents volumes de méthanol. Volume de méthanol = 25, 50 et 100mL,  $T=23-25\pm 1$ °C.*

Nous déduisons des deux figures précédentes que la désorption par un volume de 100mL de solvant est meilleure que celle de 25mL ou 50mL. La durée maximale de la désorption est différente pour chaque solvant.

Les volumes de 25mL et 50mL ont été étudiés pour deux extractions successives. Les résultats récapitulatifs des deux extractions sont donnés dans le tableau en annexe N°6.

## Partie Expérimentale

Le n-heptane est un solvant apolaire. Des volumes de 10 et 100mL ont été utilisés. Les résultats de taux de désorption en fonction de temps sont représentés sur la figure 23.



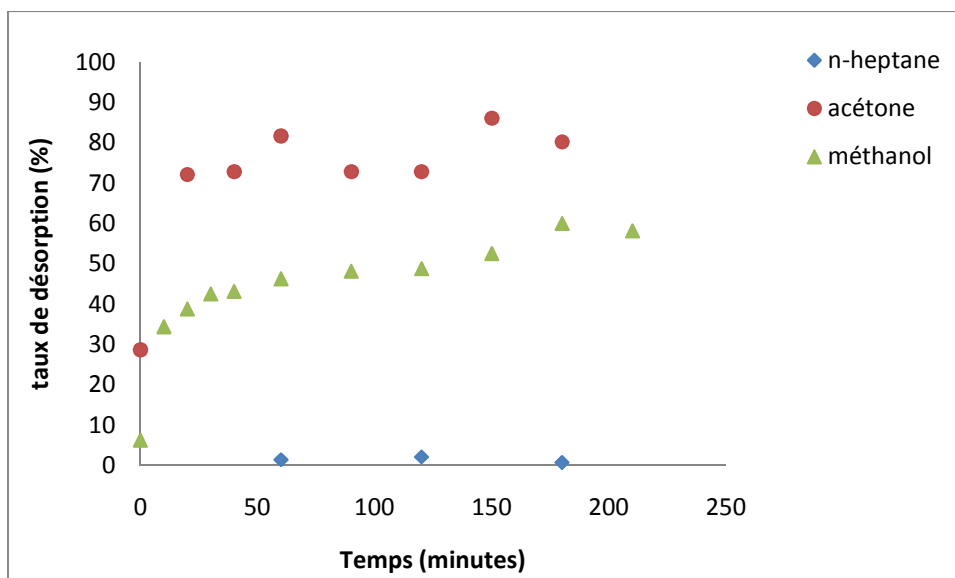
*Figure 23 : Taux de désorption du phénol en fonction du temps avec le n- heptane.*

*Volume de n-heptane = 10 et 100mL,  $T=23-24\pm 1^{\circ}C$ .*

Le taux maximum de désorption avec le n-heptane est de 5,42%. Donc, l'extraction du charbon actif par le n-heptane est faible en raison de la polarité nulle du n-heptane.

### 2.2. Influence de la nature de solvant

Pour déterminer l'influence de la nature de solvant, on a comparé les 3 solvants utilisés. Les résultats sont représentés sur la figure 24.



*Figure 24 : Comparaison des taux de désorption du phénol obtenus par l'acétone, le méthanol, et le n-heptane pour un volume = 100mL à  $T = 23\pm 25^{\circ}C$*

## Partie Expérimentale

Les résultats récapitulatifs de la désorption avec trois solvants sont donnés dans le tableau 17.

**Tableau 17: Taux maximum total de désorption du phénol par le méthanol, d'acétone et le n-heptane après 2 extractions successives et pour les volumes = 10, 25, 50 et 100mL.**

| Volume (mL) | Taux de désorption (%) |          |           |
|-------------|------------------------|----------|-----------|
|             | Acétone                | méthanol | n-heptane |
| 100         | 86                     | 60       | 2,11      |
| 50          | 59,13                  | 73,63    | +         |
| 25          | 62,27                  | 48,80    | +         |
| 10          | +                      | +        | 5,42      |

Les taux de désorption obtenus par l'acétone en utilisant 100ml de solvant sont supérieurs à ceux obtenus par le méthanol et le n-heptane, ce qui permet de confirmer que l'acétone est le solvant organique le plus efficace pour la désorption du phénol sur charbon actif.

### 3. Désorption avec un solvant d'origine végétale

Des essais de désorption avec l'huile essentielle d'orange sont réalisés dans le but d'établir l'efficacité pour la désorption. Le limonène pur n'étant pas disponible, des essais sont réalisés en avec l'huile essentielle sachant qu'elle contient environ 95% en limonène. L'huile essentielle est également associée aux 3 solvants organiques utilisés. Les résultats sont donnés dans les tableaux ci-dessous. Ils sont donnés en variation de densité optique en fonction du temps car lors des essais des problèmes d'émulsion sont apparus et les mesures par spectrophotométrie donnent des valeurs très aléatoires.

**Tableau 18 : Evolution de la densité optique en fonction temps pour la désorption du phénol par le limonène,  $V = 50\text{mL}$ ,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ .**

|         |       |       |       |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0     | 17    | 40    | 60    | 90    | 120   |
| DO      | 0,078 | 0,047 | 0,452 | 0,096 | 0,800 | 1,900 |

**Tableau 19 : Evolution de la densité optique en fonction temps pour la désorption du phénol par le limonène,  $V = 100\text{mL}$ ,  $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$ .**

|         |       |       |       |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T (min) | 0     | 20    | 40    | 60    | 90    | 120   |
| DO      | 0,493 | 1,803 | 0,862 | 1,255 | 0,442 | 0,914 |

## Partie Expérimentale

**Tableau 20 : Evolution de la densité optique en fonction temps pour la désorption du phénol par le limonène/méthanol,  $V = 100\text{mL}$ ,  $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$ .**

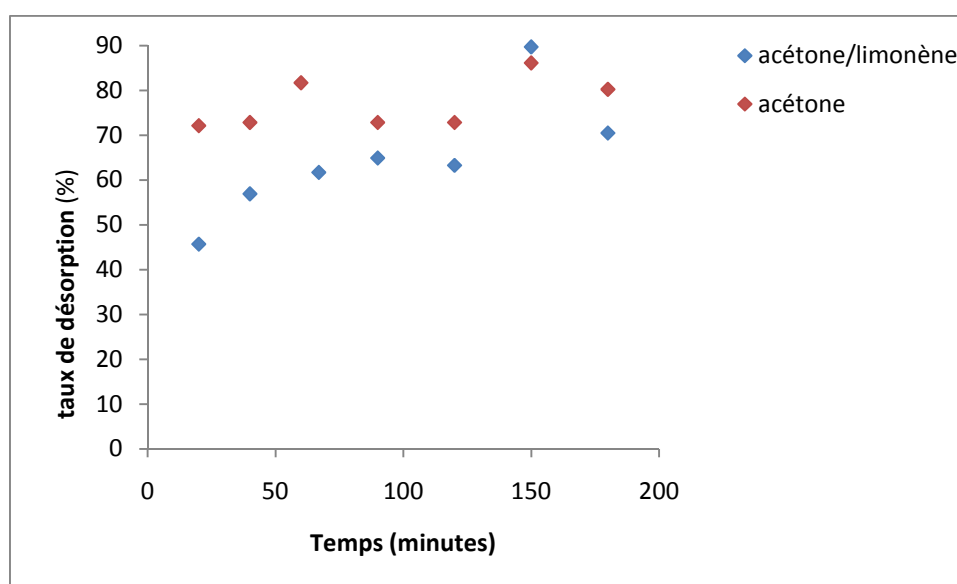
| T (min) | 0     | 20    | 45    | 60    | 90    | 120   | 150   |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| DO      | 1,750 | 1,395 | 1,287 | 1,220 | 1,898 | 0,694 | 1,104 |

**Tableau 21 : Evolution de la densité optique en fonction temps pour la désorption du phénol par le limonène/ n-heptane,  $V = 100\text{mL}$ ,  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ .**

| T (min) | 0     | 20    | 40    | 60    | 90    | 120   | 150   | 180   |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| DO      | 0,005 | 0,143 | 0,196 | 0,227 | 0,227 | 0,314 | 0,242 | 0,177 |

Ces résultats ne pouvant être exploités pour certains (tableaux N°18, 19, 20, et 21), il est apparu un problème d'immiscibilité des systèmes menant à la formation d'émulsions en présence de l'huile essentielle d'orange méritent d'être étudiés de près.

Les résultats donnés sur la figure 25 représentent le taux de désorption du phénol avec des volumes identiques d'acétone et limonène seul système n'ayant pas eu de problème d'immiscibilité.



**Figure 25 : Taux de désorption du phénol en fonction du temps par le mélange limonène/acétone,  $V = 50\text{mL}/50\text{mL}$ , et acétone,  $V = 100\text{mL}$  à  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ .**

Le taux de désorption augmente en fonction du temps. Après 150 minutes, une diminution se produit (ré-adsorption). Le taux maximum de désorption est de 89,67%.

On en déduit que le limonène associé à l'acétone donne de meilleurs résultats qu'avec l'acétone seule pour la désorption du charbon actif saturé en phénol.

## Partie Expérimentale

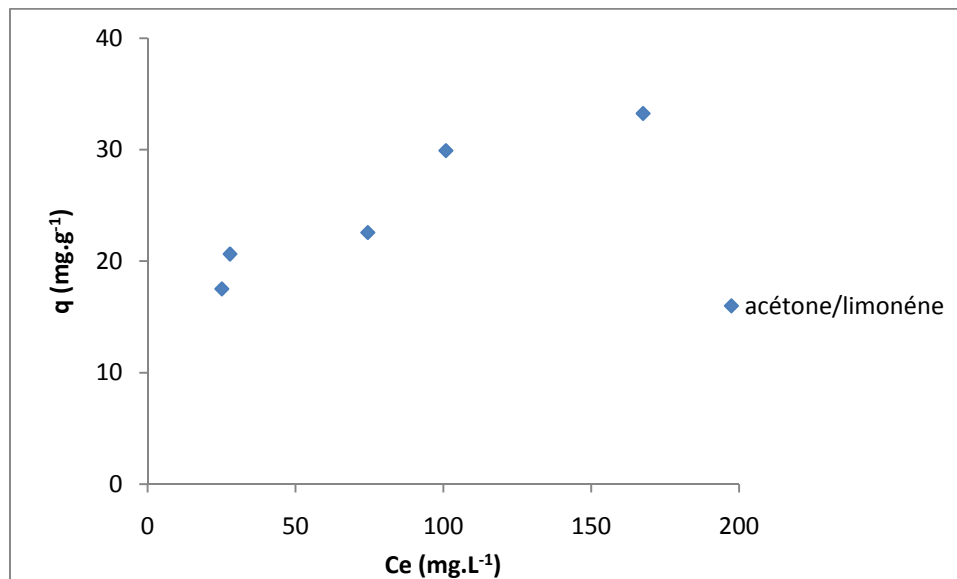
Nous remarquons que les durées de désorptions maximales sont de l'ordre de 150 minutes pour la plupart des expériences.

### 4. Détermination de la surface spécifique du phénol après régénération

Afin d'évaluer la surface spécifique accessible au phénol sur le charbon régénéré, des isothermes d'adsorption sont réalisées. Ces essais ont ciblé le charbon régénéré par le limonène associé à l'acétone (50/50mL) et par le limonène seul (100mL)

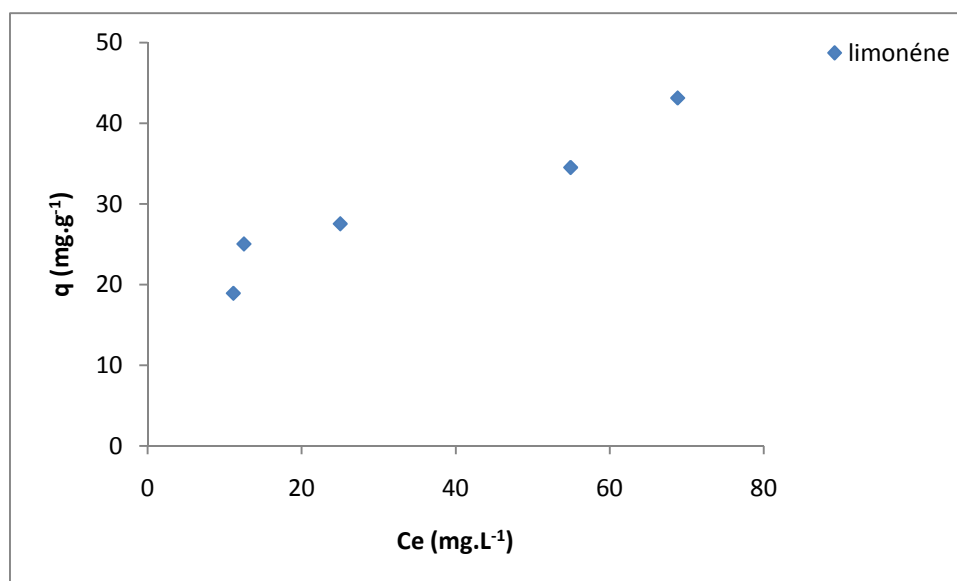
Des concentrations de phénol variant de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  pour un volume de solution de 20mL sont mises au contact de 0,2g de charbon actif pendant 3 heures.

Les figures 26 et 27 représentent la variation de la quantité de phénol adsorbée en fonction de concentration d'équilibre du phénol.



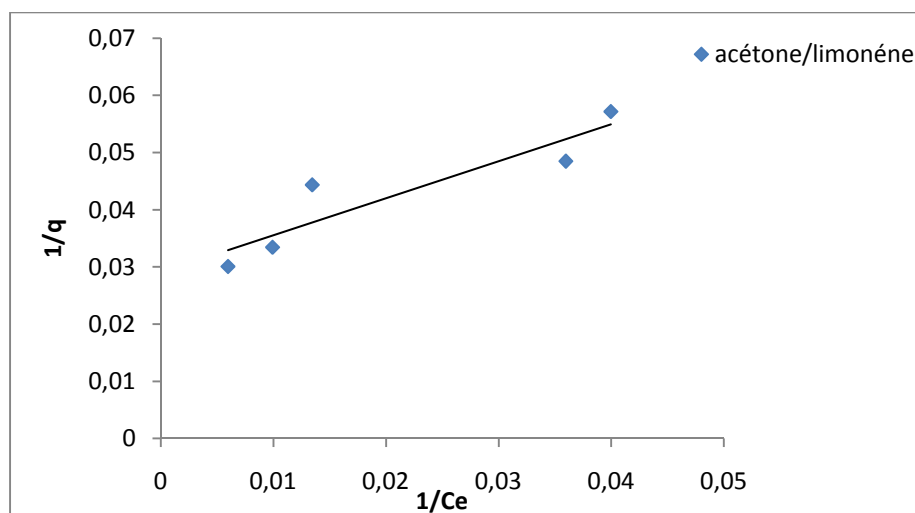
*Figure 26 : Isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actif en grain régénéré par le mélange acétone/limonène pour  $[\text{phénol}] = 100 \text{ à } 500 \text{ mg.L}^{-1}$ , Volume de solution = 20mL, masse de charbon = 0,2g,  $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ .*





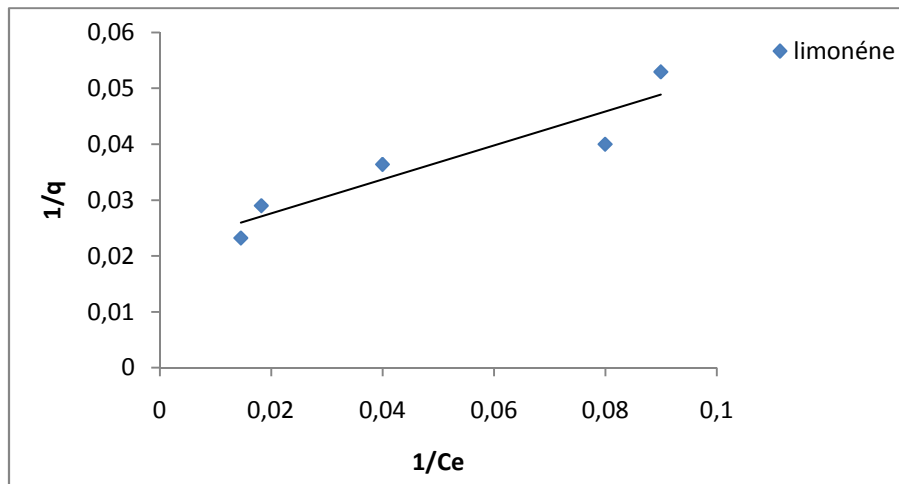
**Figure 27 : Isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actif en grain régénéré par le limonène pour [phénol] = 100 à 500mg.L<sup>-1</sup>, Volume de solution = 20mL, masse de charbon = 0,2g, T = 25 ± 1°C.**

Les deux isothermes d'adsorption sont de type L. La représentation graphique de la forme linéaire du modèle de Langmuir est donnée sur les figures 28 et 29.



**Figure 28 : Forme linéarisée du modèle de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain régénéré par le mélange limonène/acétone à 25±1°C.**

## Partie Expérimentale



**Figure 29 : forme linéarisée du modèle de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif en grain régénéré par le limonène à  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .**

Les paramètres du modèle sont représentés sur le tableau N°22.

**Tableau 22 : Paramètres du modèle de Langmuir après ré-adsorption [phénol] = 100 à  $500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volume = 20mL, masse de charbon = 0,2g,  $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$ .**

| Modèle de Langmuir |   |                                       |  |        |            |
|--------------------|---|---------------------------------------|--|--------|------------|
| Solvant            | $Q_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | $b$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) | $S_a$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) | $R^2$  | % régénéré |
| Limonène           | 46,30                                   | 0,006                                 | 124,59                                   | 0,8663 | 41,4       |
| Limonène/acétone   | 34,48                                   | 0,0187                                | 92,80                                    | 0,8466 | 30,8       |

La comparaison des résultats de l'adsorption sur le charbon neuf et ceux sur le charbon régénéré montre que :

- La surface spécifique a diminué avec les deux échantillons en comparaison avec le charbon neuf, se qui confirme que le phénomène de désorption n'est réalisé que partiellement.
- Cette diminution est plus faible sur l'échantillon régénéré par le limonène qui permet un taux de régénération de la surface de 40% alors qu'associé à l'acétone il donne un taux de 30%. Il est probable que lors de la désorption par l'acétone une partie du phénol s'est désorbée mais une partie de l'acétone s'est adsorbée diminuant ainsi la surface spécifique accessible.
- Les taux de désorption obtenus dans le cas de l'acétone seule est de 86% alors qu'en mélange (50/50) avec le limonène ce taux est de 89,67%.

## Partie Expérimentale

---

Ces résultats prouvent l'intérêt d'utiliser le limonène comme substituant d'un solvant organique. Ces résultats méritent donc d'être exploités.

Le calcul des coefficients de distribution est fait selon l'équation (9), les résultats obtenus sur les essais correspondant à 100 mL de solvant, sont donnés en tableau 23 :

$$m_A = \frac{\text{fraction en poids du soluté dans la phase liquide}}{\text{fraction en poids du soluté dans la phase solide}} \quad (9)$$

**Tableau 23 : Coefficients de distribution pour les différents solvants utilisés pour la désorption.**

| Solvant          | $m_A$ | $\epsilon$ | $\mu$ (Debye) | Taux de désorption (%) |
|------------------|-------|------------|---------------|------------------------|
| Limonène/acétone | 8,69  | -          | -             | 89,67                  |
| Acétone          | 6,21  | 20,7       | 2,86          | 86                     |
| Methanol         | 1,5   | 32,6       | 1,70          | 60                     |
| n-heptane        | 0,02  | 1,84       | 0             | 2.11                   |
| Eau              | -     | 78,5       | 1,87          | -                      |

Ces résultats montrent que le pouvoir solvant, qui exprime la quantité de soluté qui peut se dissoudre par unité de volume ou de poids de solvant, est le plus élevé dans le cas du mélange acétone/limonène. Sachant que la constante diélectrique mesure les attractions et répulsions électriques entre les ions alors que le moment dipolaire mesure celles entre les molécules dipolaires, on peut déduire des résultats du tableau que c'est la polarité qui prédomine dans le comportement des solvants vis-à-vis du phénol. Ce sont les solvants à plus fort moment dipolaire qui semblent donner le meilleur coefficient de distribution. Cependant ce résultat nous interpelle concernant le cas de l'eau pour lequel le moment dipolaire est de 1,87 mais qui ne donne pas lieu à une désorption du phénol à partir du charbon actif.

# Conclusion Générale

## Conclusion Générale

Les objectifs principaux de notre recherche sont d'une part d'apporter des éléments nouveaux lors de l'utilisation de la méthode chimique de régénération du charbon actif notamment en introduisant un solvant vert (le limonène) et, d'autre part, contribuer à la compréhension des facteurs qui régissent le mécanisme de désorption dans ce cas.

L'étude de l'adsorption sur charbon actif du phénol réalisée dans des réacteurs discontinus, nous a permis d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique d'adsorption. Nous avons pu conclure que la température n'a pas d'influence sur la cinétique d'adsorption du phénol dans un intervalle de 5°C. Par contre, une augmentation de la vitesse d'agitation permet d'atteindre plus rapidement le temps d'équilibre et d'augmenter la capacité d'adsorption.

Deux modèles cinétiques ont été appliqués, et il en ressort que le modèle de pseudo-second ordre donne une meilleure approche de la réalité.

L'étude des isothermes d'adsorption, et en se référant à la classification de Giles, révèlent que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type L. La surface spécifique du charbon actif calculée à partir du modèle de Langmuir est de 305,8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

L'étude de la désorption du phénol en utilisant plusieurs types de solvants a permis de déduire que la désorption du phénol par la soude donne un taux de désorption de 34 % pour une seule extraction à 0,4 N, et un taux de 36% pour deux extraction successives à 0,25 N.

Les essais de désorption du phénol par différents solvants organiques : acétone, n-heptane et méthanol révèlent que l'acétone est le plus efficace avec un taux de désorption de 86% pour l'acétone, 70,78 % pour le méthanol, et 5,42% pour le n-heptane.

L'introduction de l'huile essentielle d'orange associée à l'acétone a permis d'améliorer aussi bien le taux de désorption à 89% que la fraction de surface régénérée (40%) alors qu'elle est de 30% avec l'acétone seule.

Les perspectives de recherche sur le sujet sont multiples :

- L'influence de la température sur la cinétique de désorption est un paramètre important selon les travaux publiés.
- L'amélioration des résultats obtenus avec l'huile essentielle d'orange ne peuvent se faire qu'en faisant des essais en présence de limonène d'une plus grande pureté d'une part et en apportant des solutions au problème d'immiscibilité apparu dans les essais

- D'autres solvants associés au limonène peuvent offrir des voies quant à l'optimisation de la régénération du charbon par la méthode chimique.
- Le temps de désorption est bien évidemment un paramètre économique important et mérite d'être étudié en tant que paramètre d'optimisation.

# **Références Bibliographiques**

- [1] **Perrich. J. R.** Handbook of activated carbon adsorption for wastewater treatment. PRC Press Inc, (1981).
- [2] [http://hispagua.cedex.es/sites/default/files/hispagua\\_documento/algeria.pdf](http://hispagua.cedex.es/sites/default/files/hispagua_documento/algeria.pdf)
- [3] **Roques. H.** Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. V1. 2° Edition, Technique et Documentation, Lavoisier, Paris. 132-145. (1980).
- [4] **ECKENFELDER (W.W.).** Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Technique et Documentation. Lavoisier 1982.
- [5] **EDELINE (F.).** L'épuration biologique des eaux résiduaires. Technique et Documentation CEBEDOC 1988.
- [6] **Roques. H.** Fondements théoriques du traitement chimique des eaux. VII. Edition Lavoisier, Paris. (1990).
- [7] **Gurol. M. D et Vartistas. R.** Photolytic ozonation of phenol; Wat. Sci. Tech., V. 19, 1177-1180. (1987)
- [8] **Hazourli. S.** Adsorption et electrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains. Thèse de doctorat, USTHB. (1991).
- [9] **Meunier. et Sun. L.** Adsorption- aspect théoriques. Technique de l'Ingénieur. J2730, page 1. (10 Mars 2003).
- [10] **Meunier. et Sun. L.** Adsorption- aspect théoriques. Technique de l'Ingénieur. J2730, page 3. (10 Mars 2003).
- [11] **E.L. SLEJKO, M.DEKKER.** Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed M.DKKER, New York (1985).
- [12] **S.E. Chitour.** Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse. Ed. OPU (1980).
- [13] **L. Robel.** Opération unitaire (Adsorption). Technique d'ingénieur; J2. J2730 (1989).
- [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] **N. Boudries.** « Biosorption des métaux lourds sur une biomasse Mycelienne », Thèse de magistère, ENP. (1997).
- [17] **A.S. MIKAELS.** « Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange». Industrial Engineering Chemical, 44, 1922-1952. (1952).
- [18] **Masson et Cia.** Les carbones, Tome1, Collection de chimie-physique. GROUPE FRANÇAIS D'ETUDE DES CARBONES, Paris. (1975).
- [19] **Stoeckli H. F.** Microporous carbons and their characterization: the present state of the art. Carbon, 28(1), 1-6. (1990).



- [20] **Eckenfelder W. W.** Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Édition techniques et documentation Lavoisier. (1982).
- [21] **DUBININ M. M.** porous structure and adsorption properties on active carbon, « chemistry and physics carbon ». walter P.L. Jr. Ed. New York. (1966).
- [22] **Pierre MOUCHET.** Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes, Technique de l'Ingénieur. G1171, page 8 (10 Janvier 2000).
- [23] **Degrémont. Mémento.** Technique de l'eau. Techniques et Documentation. Lavoisier (1989).
- [24] **Jean-Marc MATHIEU.** Phénol. Acétone.  $\alpha$ -Méthylstyrène. Technique de l'ingénieur. J 6490, page 4. (10 Mars 2002).
- [25] **Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M.** Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review. Chemosphere, 58, 1049-1070. (2005).
- [26] **Terzyk A.P.** Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. Journal of Colloid and Interface Science, 268, 301- 329. (2003).
- [27] **Hammache, F.** Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Mémoire de magister, Université A. Mira-Bejaia. (2006).
- [28] **DeLaat, J.** Contributions à l'étude de mode d'évaluation de molécules organiques, modèles sur charbon actif en grains, Interaction entre le processus d'adsorption et de biodégradation, thèse de Doctorat, Université de Poitiers. (1988).
- [29] **Lagergren, S.** Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar, 24:1-39. (1898).
- [30] **SarvinderSingh. T. Pan., K.K. 2004,** Equilibrium, kinetics and break through studies for adsorption of fluoride on activate dalumina. Separation and Purification Technology, 36(2): 139-147.
- [31] **Akhtar,M. MoosaHasany, S. Bhangar, M. I. Iqbal, S.** Low cost sorbents for there moval of methyl parathion pesticide from aqueous solutions. Chemosphere, 66:1829–1838. (2007).
- [32] **Marczewski, A.** Kinetics and equilibrium of adsorption of organic solute on meso porous carbons. Applied Surface Science, 253:5818-5826. (2007).
- [33] **Quek. S. Y. Wase. D.A.J. Forster, C. F.** The use of sago waste fort hesorption of leadand copper. Water SA, 24, (3):251-256. (1998).

- [34] **Francis MEUNIER, Lian-Ming SUN.** Adsorption-aspect théoriques. Technique de l'Ingénieur, J2730, page 5. (10 Mars 2003).
- [35] **Chitour, C.E.** Physico-chimie des surfaces, vol2, édition OPU. (1992).
- [36] **Djerroud h.** Etude et modélisation de la dégradation du phénol par procédé avancé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mémoire de magister, ENP. (2003).
- [37] **Pinker B. et Henderson W. D.** L'influence de la matière première sur les performances de CAG utilisé pour le traitement de l'eau potable. Chemviron carbon. (1998).
- [38] **Cardot C.** Les traitements de l'eau. Édition ellipses. (1988).
- [39] **R. Brückner,** Mécanismes réactionnels en chimie organique, De Boeck Université (1999).
- [40] **G. Dupuis,** Cours de chimie générale et organique, Lycée Faidherbe de LILLE.
- [41] **Hermann, J. C. Chottard, J. C. Depezay, J. P Leroux.** Chimie fondamentale. (1982).
- [42] **N. T. Ahn,** Introduction à la chimie moléculaire, Ellipses (Caractéristique du phénol) (1994).
- [43] **INERIS** (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, <http://www.ineris.fr>. (Juin 2003).
- [44] **A. Pichard.,** Phénol. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS. N°2. (2005).
- [45] **INRS, phénol,** fiche toxicologique N°15, Paris (1997).
- [46] Journal officiel de la république algérienne. N° 26. (Le 23 avril 2006).
- [47] **Brisou. J.** Métabolisme des produits cycliques et aromatiques. Techniques d'enzymologie bactérienne. Ed : MASSON et CIE Paris. (1971).
- [48] **F.ROUSSAC et A.ROUSSAC.** Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes, Edition Masson.
- [49] **J.BORMANS.** Analyse des eaux résiduaires industrielles, Edition CEBEDOC. (1974).
- [50] **L.C. Toledo, A.C.B. Silva, R. Augusti, R.M. Lago.** Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds, Chemosphere 50 1049 – 1054. (2003)
- [51] **Wedeking CA, Snoeyink VL, Larson RA, Ding J.** Wet air regeneration of PAC. Comparison of carbons with different surface oxygen characteristics. Water Res, 21 (8):929–37. (1987).
- [52] **T. Sutikno, K.J. Himmelstein.** Ind. Eng. Chem. Fundam.22, 420. (1983).
- [53] **A.H. Mollah.** C.W. Robinson, Water Res. 30, 2907. (1996).

- [54] **S. Kim, Y. Oh**, J. KSEE 22, 2115. (2000).
- [55] **S. Kim, H. Kim**, J. KSEE 23, 1649. (2001).
- [56] **S. Kim, Y. Oh**, J. KSEE 22, 1985. (2000).
- [57] **D.D. Do, K. Wang**, Carbon 36, 1539 (1998).
- [58] **Seungdo Kim, et Yeong-Kwan Kim**. Apparent desorption kinetics of phenol in organic solvents from spent activated carbon saturated with phenol, Chemical Engineering Journal 98 237–243. (2004).
- [59] **Dongsheng Guo, Qiantao Shi, Binbin He et Xiaoying Yuan**. Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater, Journal of Hazardous Materials 186, 1788–1793. (2011).
- [60] **S. Rengaraj, S.-H. Moon, R. Sivabalan, B. Arabindoo, V. Murugesan**. Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat. J. Hazard. Mater. B89, 185–196. (2002)
- [61] **R. Qadeer, A.H. Rehan**. A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions. Turk. J. Chem. 26, 357–361. (2002).
- [62] **Bestamin Ozkaya**. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, Journal of Hazardous Materials B129, 158–163. (2006)
- [63] **Zeboudj. S, Belhanèche-Bensemra N, Belabbes. R**. Use of surface response methodology for optimization of the concentration of the sweet orange essential oil of Algeria by wiped film evaporator, Journal of food engineering. 67. 507-512. (2005).
- [64] **R.E. Treybal**. Mass Transfer Operation. 3<sup>e</sup> ED Mc Graw-Hill, New York (1980).
- [65] **R. François, P. Fermeaux**, Extraction solide liquide. Technique de l'ingénieur, J2780, paris, pp 7-8,4-20. (1990).
- [66] **N. T. Ahn**. Introduction à la chimie moléculaire, Ellipses 1994. (Caractéristique du phénol).
- [67] **Skoog, West et Holler**. Chimie analytique, 7<sup>e</sup> édition, De Boeck Université, Paris Pages 764-71. (1997).
- [68] **Mc Kay**. two solutions to adsorption equation for pure diffusion water, air and soil pollution. (1991).
- [69] **L. Yang, Z. Zhou**. « Chemical and biological regeneration of HDTMA-Modifie Montmorillonite after sorption with phenol ». Env. Sci. Tech., V37, pp.5057 5061. (2003).
- [70] **A.S. MIKAELS**, « Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange», Industrial Engineering Chemical, 44, 1922-1952. (1952).

- [71] **Kim JH, Ryu YK, Haam S, Lee CH, Kim WS.** Adsorption and steam regeneration of n-hexane, MEK and toluene on activated carbon. *Sep Sci Technol*, 36 (2):263–81. (2001).
- [72] **Matatov-Meytal YI, Sheintuch M.** Abatement of pollutants by adsorption and oxidative catalytic regeneration. *Ind Eng Chem Res*:36(10):4374–80. (1997).
- [73] **Fang CS, Lai PMC.** Microwave regeneration of spent powder activated carbon. *Chem Eng Commun*, 147: 17–27. (1996).
- [74] **Zhang HP.** Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. *Chem Eng J*; 85(1):81–5. (2002).
- [75] **Ryu YK, Kim KL, Lee CH.** Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide. *Ind Eng Chem Res* ; 39(7):2510–8. (2000).

# Annexes

## Annexe N° 1

### *Les Principales caractéristiques de charbon actif.*

|                       |                                       |
|-----------------------|---------------------------------------|
| Taille des particules | 1-1,5 mm                              |
| Humidité              | 4,21%                                 |
| % de cendre           | 5,25%                                 |
| % de porosité         | 27%                                   |
| Densité réelle        | 1,59 g.cm <sup>-3</sup>               |
| Densité apparente     | 0,5 g. cm <sup>-3</sup>               |
| V.P.T                 | 1,38 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> |
| Surface spécifique    | 1183 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>  |
| Indice d'iode         | 1441 mg.g <sup>-1</sup>               |

## Annexe N°2

### *Réactifs de dosage du phénol :*

1- Solution d' amino-4-antipyrine à 2%.

2- Solution de ferricyanure de potassium à 8%.

3- Solution tampon à pH = 10.

(Dissoudre 6,76g de NH<sub>4</sub>Cl dans 57,2mL de NH<sub>4</sub>OH, et compléter à 100mL avec de l'eau distillée).

### **Annexe N°3**

#### *Matériels utilisés*

- ❑ Spectrophotomètre UV/visible mini-1240 de marque SHIMADZU.
- ❑ Agitateur vortex de marque FISHER bioblock scientific.
- ❑ Pompe à vide KnF NEUBERGER N035.3\_18 version IP20.
- ❑ Autoclave de marque CERTOCLAV.
- ❑ Etuve de marque MEMMERT.
- ❑ Verrerie courante de laboratoire.

### **Annexe N°4**

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

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

- Ajouter 2mL de solution tampon.
- Ajouter 2mL de 4-AAP, agiter immédiatement.
- Ajouter 2mL de  $K_3Fe(CN)_6$ , agiter.
- Laisser la coloration se développer pendant 15mn.
- Faire la lecture de la D.O. à 510nm au spectrophotomètre.

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

## Annexe N°5

*Les tableaux récapitulatifs de la désorption du phénol avec la soude.*

| Concentration (N) | Numéro d'extraction | Temps (min) | Taux de désorption (%) |
|-------------------|---------------------|-------------|------------------------|
| 0.25              | 1°                  | 180         | 27,99                  |
|                   | 1°                  | 210         | 27,64                  |
|                   | 2°                  | 20          | 8,74                   |
|                   | 1°+2°               | 210+20      | 35,33                  |
| 0.30              | 1°                  | 150         | 32,37                  |
|                   | 1°                  | 180         | 28,32                  |
|                   | 2°                  | 90          | 5,15                   |
|                   | 1°+2°               | 180+90      | 33,48                  |
| 0.35              | 1°                  | 150         | 32,89                  |
|                   | 1°                  | 210         | 26,94                  |
|                   | 2°                  | 120         | 5,24                   |
|                   | 1°+2°               | 210+120     | 31,84                  |
| 0.40              | 1°                  | 60          | 34,69                  |
|                   | 1°                  | 180         | 23,73                  |
|                   | 2°                  | 120         | 5,84                   |
|                   | 1°+2°               | 180+120     | 28,85                  |



## Annexe N°6

*Les tableaux récapitulatifs de la désorption du phénol avec l'acétone.*

| Tableau : les taux maximum de désorption du méthanol de 1° et 2° extraction |                     |             |                        |
|---|---------------------|-------------|------------------------|
| Volumes (mL)  | Numéro d'extraction | Temps (min) | Taux de désorption (%) |
| 100   | 1°                  | 180         | 60                     |
| 50  | 1°                  | 210         | 57,363                 |
|   | 2°                  | 150         | 16,27                  |
|   | 1°+2°               | 210+150     | 73,63                  |
| 25  | 1°                  | 90          | 41,57                  |
|   | 1°                  | 180         | 33,29                  |
|   | 2°                  | 180         | 15,50                  |
|   | 1°+2°               | 180+180     | 48,80                  |

| Tableau : les taux maximum de désorption d'acétone de 1° et 2° extraction |                     |             |                        |
|---|---------------------|-------------|------------------------|
| Volumes (mL)  | Numéro d'extraction | Temps (min) | Taux de désorption (%) |
| 100   | 1°                  | 150         | 86,09                  |
| 50  | 1°                  | 180         | 64,73                  |
|   | 1°                  | 210         | 45,48                  |
|   | 2°                  | 60          | 13,64                  |
|   | 1°+2°               | 210+60      | 59,13                  |
| 25  | 1°                  | 120         | 56,77                  |
|   | 1°                  | 180         | 49,14                  |
|   | 2°                  | 180         | 13,12                  |
|   | 1°+2°               | 180+180     | 60,27                  |