

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad Dahlab Blida -1-

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Master Chimie Appliquée



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme Master

THEME

**Etude de l'efficacité d'adsorption de polluant
organique «phénol» par le charbon actif de
base naturel**

Présenté par :

M^{elle} .EDDIB IKRAM

M^{elle} .CHERIFI SOUMIA

Soutenu le: 22 / 09 / 2021 devant un Jury composé de:

Mr Z.L.CHINI

Promoteur

Mr A.MEZRAG

Président

Mr S.BOUMSSAADIA

Examineur

Promotion 2020-2021

Remerciements

Tout d'abord, Nous remercions ALLAH qui nous a donné le courage, la patience, la volonté et la santé durant toutes ces années et aussi pour terminer ce modeste travail.

Nos remerciements les plus vifs et chaleureux, vont à notre promoteur de mémoire Dr.Z.CHINI pour avoir consacré une partie de son temps, pour son aide, son orientation judicieuse, la confiance et aussi la compréhension qu'il nous a toujours manifesté...

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury d'avoir accepté de corriger et d'évaluer ce travail

Par même occasion nous remercions les enseignants du département de Chimie de l'université de Blida 1 pour l'aide pendant notre formation d'étude.

Ce mémoire ne serait jamais vu la lumière sans la contribution efficace de tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin, par leur soutien moral et encouragements ou par appui acquisition de documents et de matériels nécessaires en accès à l'information.

Enfin, on ne peut pas oublier de dire merci à nos parents pour leur compréhension, leurs sacrifices et leur patience.

Merci

Dédicace

On dit souvent que : le trajet est plus important que la destination, Lorsqu'on veut on peut. Les Cinq ans d'études m'ont permis de bien comprendre la signification de ces deux phrases toute simple.

Avec une immense joie je dédie ce modeste travail :

*Je le dédie particulièrement à ma très chère mère **ZAKIA** qui a tous sacrifié pour que je puisse étudier dans les meilleures conditions et qui n'a jamais cessée de m'encourager durant toute ces longues années .qu'Allah tu garde pour moi.*

*A mon très cher frère **RAYAN**. Mes très chères Sœurs **WISSAL** et **ALAA**.*

*A mes sources de bonheur, mes chères amies **ADIBA**, **RAOUNAK**, **MERJEM** et **SOUMIA***

A tous mes amies que je ne mentionnées.

A toute promotion Chimie appliquée 2021.

MERCI d'être toujours là pour moi.



IKRAM EDDIB

Dédicace

Je tiens c'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail

A ma mère pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices.

A mon père pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'accordé.

A ma sœur et mon frère.

AU petit enfant Mohamed Amir.

A tous les membres de ma famille.

A mes chères amies ZINEB, IKRAM, OUISSEM, RAHIL sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

SOUMLA CHERIFI

Résumé

Les polluants sont des produits chimiques très toxiques qui sont dans leur grande partie non biodégradables.

Ce travail a été consacré d'une part à la préparation de charbon actif à base naturel et économique dans des conditions différentes et d'une autre part traiter les eaux par adsorption de phénol par le charbon obtenu.

Les analyses MEB et DRX assurent la morphologie du charbon par la courbe de DRX donne une information sur la cristallographie de l'adsorbant et pour suivre l'adsorption de phénol sur le charbon actif par UV-VISIBLE.

Abstract

Pollutants are very toxic products which are for the most part non-biodegradable.

This work was devoted on the one hand to the preparation of activated carbon on a natural and economical basis under different conditions and on the other hand to treat the water by adsorption of phenol with the carbon obtained.

MEB and DRX analyzes ensure the morphology of the carbon by the curve DRX gives information on the crystallography of the adsorbent and the to follow the adsorption oh phenol on the activated by UV-VISIBLE.

المخلص

الملوّثات هي منتجات شديدة السمية وغير قابلة للتحلل في معظمها. تم تخصيص هذا العمل من ناحية لتحضير الكربون المنشط على أساس طبيعي واقتصادي في ظل ظروف مختلفة ومن ناحية أخرى لمعالجة المياه عن طريق امتصاص الفينول بالكربون الناتج. تضمن تحليلات المسح المجهر الإلكتروني والبلورات الأشعة السينية أن الشكل المورفولوجي للكربون بواسطة المنحنى يعطي البلورات الأشعة السينية معلومات عن علم البلورات للمادة الماصة و تتبع امتزاز الفينول على الكربون المنشط بواسطة الأشعة فوق البنفسجية

Liste des tableaux :

N° de tableau	Titre de tableau	N° de Page
CHAPITRE I		
Tableau I-1	Propriétés physiques de phénol.	07
Tableau I-2	La biodégradation du phénol en eaux douces et en eaux de mer	08
CHAPITRE II		
Tableau II-1	Les propriétés de deux types d'adsorption	11
CHAPITRE III		
Tableau III-1	Caractéristique des produits utilisés	23
Tableau III -2	Les dilutions faites et leurs concentrations	29
CHAPITRE IV		
Tableau IV-1	Résultats de rendements avant et après l'activation.	32
Tableau IV-2	Résultats de Burn-off	32
Tableau IV-3	Absorbances des différentes solutions du phénol préparées de 25 à 1000 ppm.	33
Tableau IV-4	Données expérimentales et les résultats d'estimations des deux modèles de Langmuir et Freundlich (à température de pyrolyse 350°C)	35
Tableau IV- 5	Données expérimentales et les résultats d'estimations des deux modèles de Langmuir et Freundlich (à température de calcination (550°C).	36

Liste des figures :

N° de figure	Titre de figure	N° de figure
CHAPITRE I		
FigI-1	Exemple d'impact de l'introduction d'un polluant dans un lac	05
FigI-2	La structure de molécule phénol.	06
FigI-3	Spectre UV-Visible du phénol	07
CHAPITRE II		
FigII-1	Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif	11
FigII-2	Exemples de pores de charbon actif	13
FigII-3	Charbon actif en grain	14
Schéma II-1	L'utilisation de charbon actif	15
CHAPITRE III		
FigIII-1	Cône de pin	22
FigIII-2	Spectrophotomètre Shimadzu 1201 UV-Vis	23
FigIII-3	Agitateur vortex	24
schéma III-1	Schéma récapitulative des étapes de purification de matière première utilisée	26
schéma III-2	Schéma récapitulative des étapes l'activation de charbon actif	26
schéma III-3	Protocole expérimental d'adsorption	26
CHAPITRE IV		
FigIV-1	Allure de la courbe d'étalonnage pour les différentes solutions du phénol de 25 à 1000 ppm	33
FigIV-2	Courbe d'étalonnage du phénol dans une solution aqueuse à 270 (nm).	34
FigIV-3	Isotherme d'adsorption du phénol sur les trois différents charbons actifs, activé par AlCl ₃ , H ₃ PO ₄ et NaOH à différentes concentrations à 350°C.	37
FigIV-3	Isotherme d'adsorption du phénol sur les trois différents charbons actifs, activé par AlCl ₃ , H ₃ PO ₄ et NaOH à différentes concentrations à 550°C	37

FigIV-4	Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Langmuir du phénol sur les charbons actifs activé par AlCl_3 , H_3PO_4 et NaOH à 350°C .	39
FigIV-4	Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Langmuir du phénol sur les charbons actifs activé par AlCl_3 , H_3PO_4 et NaOH à 550°C	40
FigIV-5	Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Freundlich du phénol sur les charbons actifs activé par AlCl_3 , H_3PO_4 et NaOH à 350°C .	41
FigIV-5	Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Freundlich du phénol sur les charbons actifs activé par AlCl_3 , H_3PO_4 et NaOH à 550°C .	42
FigIV-6	Diagrammes de diffraction des rayons X des différents charbons actifs dans les trois milieux à 350°C .	44
FigIV-7	Diagrammes de diffraction des rayons X des différents charbons actifs dans les trois milieux à 550°C .	45
FigIV-8	Photos obtenues par microscopie électronique à balayage(MEB)	46

Appendices :

O₂ : l'oxygène

λ : lambda

nm : nanomètre

% : pourcentage

g/cm³ : gramme par centimètre au cube.

CA : charbon actif

°C : degré celsius

AlCl₃ : Chlorure d'aluminium

H₃PO₄ : Acide phosphorique

NaOH : hydroxyde de sodium

pH : potentiel hydrogène

ppm : partie par million et ppb : partie par billion.

CAP : charbon actif en poudre.

CAG : charbon actif en grain.

UV-visible : Ultra-violet visible.

DRX : diffraction des rayons x.

MEB : microscopie électronique à balayage

SOMMAIRE

Introduction générale	01
------------------------------	----

Partie théorique

Chapitre I : la pollution de l'eau

I-1 Introduction	04
I-2 Définition	04
I-3 Principaux types de polluants	05
I-3-1 Les hydrocarbures	05
I-3-2 Les métaux lourds	05
I-3-3 les composés organiques de synthèse	05
I-4 Les phénols	06
I-4-1 Définition	06
I-4-2 Les propriétés physiques de phénol	06
I-4-3 Spectroscopie UV Visible	07
I-4-4 Les effets sur la santé	07
I-4-5 Les risques de l'environnement	08
I-4-6 La biodégradation	08

Chapitre II : Adsorption et les adsorbants

II-1 Introduction	10
II-2 Définition	10
II-3 Types d'adsorption	10
II-3-1 L'adsorption physique	10
II-3-2 L'adsorption chimique	10
II-4 Description du mécanisme d'adsorption	11
II-5 Adsorbants	12
II-6 Principaux types d'adsorbant	12
II-7 Le charbon actif	12
II-7-1 propriétés de charbon actif	12
II-7-2 Différentes formes de charbon actif	13
II-7-3 Domaine d'application	15
II-8 Procédé de préparation du charbon actif	15
II-8-1 L'activation	15

II-8-2 Pyrolyse	16
II-9 Facteurs influençant l'adsorption	16
II-10 les isothermes d'adsorption	17
II-10-1 Isothermes d'adsorption de Langmuir	17
II-10-2 Isotherme d'adsorption de Freundlich	18

Partie expérimentale

Chapitre III : Généralité sur les adsorbants

III-1 Introduction	22
III-2 les produits et Matériaux utilisés	22
III-3 Choix de la matière première et de l'agent activant	25
III-4 préparation de charbon actif	26
III-4-1 Purification	26
III-4-2 L'activation	27
III-4-3 Calcination	27
III-5 préparation de solution phénol	29
III-5-1 Détermination de la concentration en phénol en solution	29
III-6 Protocole expérimental d'adsorption	29

5

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV-1 Introduction	32
IV-2 Calculs	32
IV-3 Détermination de la courbe d'étalonnage de phénol	32
IV-4 Etablissement des isothermes d'adsorption	34
IV-5 Analyse par diffraction des rayons X	43
IV-6 Microscopie électronique à balayage	46

Conclusion générale

Introduction générale

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants. [1]. Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter des effluents pollués tel que la coagulation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, les méthodes électrochimiques et l'adsorption.

Il existe dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de traitement des eaux. [2]. Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour le traitement en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

L'objectif de notre étude a pour but de préparer des charbons actifs à partir de déchets de l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile. La première partie présente une étude bibliographique sur la pollution de l'eau, le charbon actif et leur adsorption. Dans la deuxième partie de ce travail, nous présenterons tout d'abord la description du mode de synthèse des charbons actifs par la méthode d'activation chimique avec différents agents chimiques et puis un traitement physique et nous terminons par une conclusion générale.

Partie théorique



Chapitre I :
Généralités sur la
pollution des eaux.

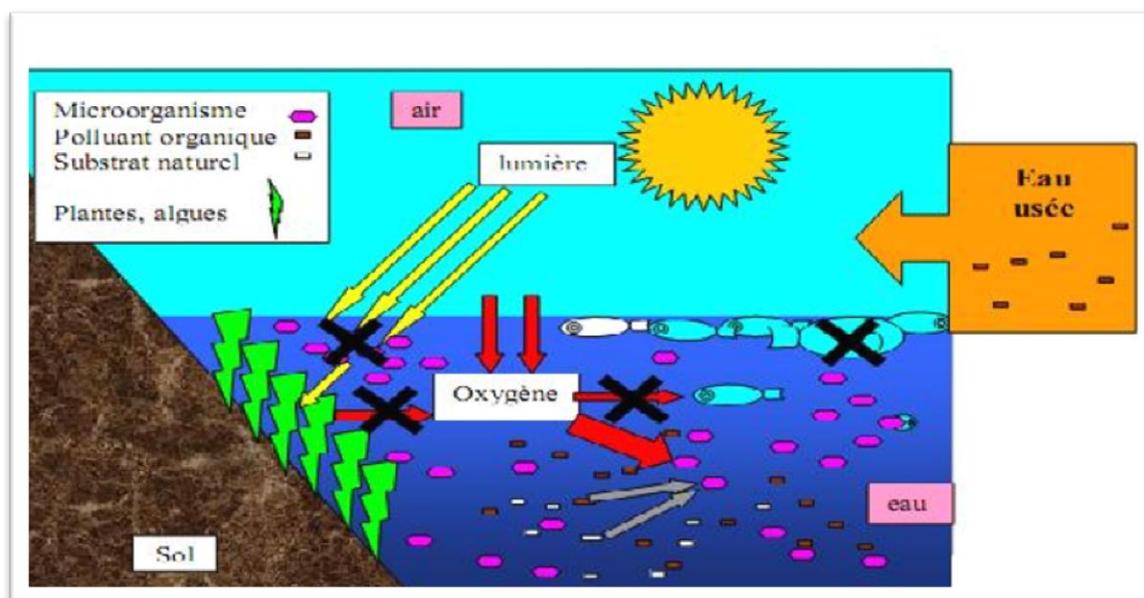
I-1 Introduction :

La pollution de l'eau en polluants d'une manière générale et par les composés organiques en particulier est causée de nos jours principalement par une forte industrialisation. Cette dernière rejette des polluants toxiques dans l'environnement qui sont à l'origine de l'altération de la qualité et de la nature de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse, ainsi que la perturbation de l'écosystème aquatique. Comme la majorité des polluants, les composés phénoliques et toluéniques sont nocifs, et ils se trouvent dans les effluents de nombreuses industries, telles que les industries chimiques et pétrochimiques et même dans l'industrie pharmaceutique. C'est pour cela que ce sont les polluants les plus fréquemment rencontrés dans les rivières, les eaux marines et même dans les nappes phréatiques contaminées.

I-2 Définition :

La pollution des eaux est une altération d'une ou plusieurs caractéristiques physicochimique ou biologique d'une eau [3]. Cette pollution se rapporte à : jeter, déverser ou laisser, écouler dans les cours des eaux directement ou indirectement, des substances quelconques, dont l'action ou les réactions affecte l'environnement. Elle se manifeste principalement, dans les eaux, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous (O_2). [4]
- La présence de produits toxiques rejetés sous différentes formes, provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat et effet différé. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels [4].
- La présence des polluants biologiques : toutes les pollutions provoquées par des matières organiques susceptibles de subir une fermentation bactérienne, Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient ou qui sont transportés dans l'eau sont : les bactéries, les virus, les parasites les champignons et les algues [3].



FigI-1 : Exemple d'impact de l'introduction d'un polluant dans un lac [5].

I-3 Principaux types de polluants :

La caractéristique des composés organiques est que les molécules contiennent principalement du carbone, de l'hydrogène et d'autres éléments appelés hétéroatomes: oxygène, azote, soufre, phosphore, chlore, ... La présence d'hétéroatomes dans des groupes aux propriétés physiques et chimiques particulières confère aux substances organiques certaines fonctions et peut être utilisée pour les classer dans les groupes suivants:[6]

I-3-1 Les hydrocarbures : Qui peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités, à savoir : les rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques [4], on peut citer : hydrocarbures aliphatiques (alcanes, alcènes), aromatiques monocycliques ou aussi (benzène, toluène, xylènes). Aromatiques polycycliques (HAP), halogènes (solvants chlores, chlorobenzènes, dioxines, furannes), hydrocarbures oxygènes (acides, esters, aldéhydes, alcools, les azotes et les hydrocarbures soufre.

I-3-2 Les métaux lourds : Les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³ [17]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. [7]

I-3-3 les composés organiques de synthèse : La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les processus

de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire. [4]

I-4 Les phénols :

I-4-1 Définition :

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. C'est la plus simple molécule de la famille des Phénols. On le retrouve sous forme de solution aqueuse, tamponnée ou non, ou sous forme solide. Le phénol est un produit très toxique qui requiert des procédures spéciales pour une manipulation et une disposition sécuritaire. Il est toxique par inhalation, par contact avec la peau ou les yeux et par ingestion. [8]

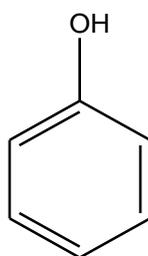


Fig I-2 : La structure de molécule phénol.

I-4-2 Les propriétés physico-chimiques de phénol :

Le phénol dans les conditions normales de température et pression, il a une constante molale cryoscopique de $6,84^{\circ}\text{C.Kg/mol}$ et une constante molale ébullioscopie de $3,54^{\circ}\text{C.Kg/mol}$. De couleur blanche à l'état pur, il a tendance à s'oxyder légèrement au contact de l'air pour donner des traces de quinones qui le colorent en rose, puis en rouge. A 25°C , le phénol est modérément soluble dans l'eau (environ 80g/l), il est en toute proportion à partir de 65°C , il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de d'éthyle...

Le phénol peut réagir vivement avec les oxydants puissants, la réaction entre le phénol et de nombreuses substances (le chlorure d'aluminium, nitrobenzène, nitrate de sodium) peut être violente. A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux (plomb, zinc, aluminium) ainsi que certains plastiques, notamment le polyéthylène. Le phénol est un produit modérément inflammable (point éclair en coupelle fermée est de 79°C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air (limites 1,7a 8,6 en volume). [8]

Tableau I-1 : propriétés physiques de phénol.

Formule	C ₆ H ₆ O
Masse molaire	94g/mol
Densité	1,073 g/cm ³
Température de fusion	43°C
Température d'ébullition	182°C
Solubilité	76,04g/l d'eau

I-4-3 Spectroscopie UV Visible :

Le phénol absorbe dans l'ultraviolet. Ses solutions sont incolores. La déprotonation et le passage à l'ion phénolate provoquent un effet bathochrome (déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde λ) et hyperchrome (renforcement de l'intensité de l'absorption I). $\lambda_{\max}=270\text{nm}$.

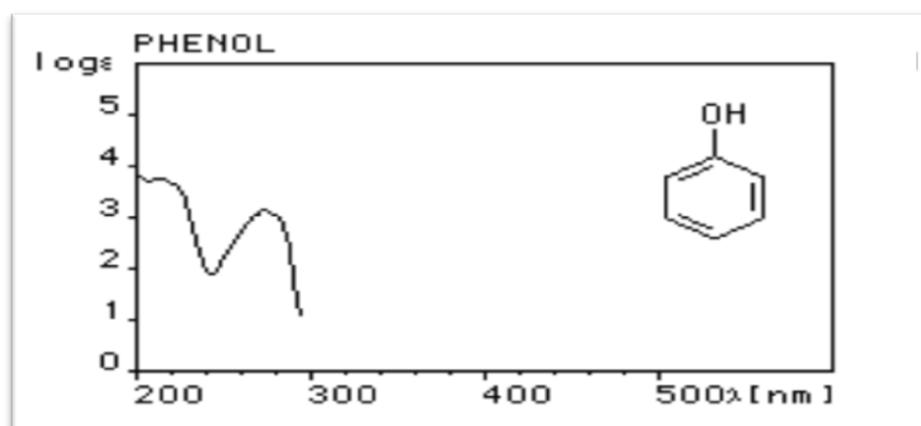


Fig I-3 : Spectre UV-Visible du phénol.

I-4-4 Les effets sur la santé :

Il pénètre rapidement dans l'organisme par toutes les voies. Les intoxications industrielles résultent de contact cutanés et d'exposition aux vapeurs, qui pénètrent dans l'organisme non seulement par voie pulmonaire mais également à travers la peau intacte [9]. Les manifestations toxiques sont dues au phénol libre. L'ingestion accidentelle, l'absorption cutanée massive entraînent par fois la mort. Une dose orale de 140 mg/Kg est considérée comme la dose létale minimale. [10]

I-4-5 Les risques de l'environnement :

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel, une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits. [10]

I-4-6 La biodégradation :

La biodégradation des phénols naturels est en général très bonne, Dans le tableau ci-dessous en résumé les différents tests réalisés sur la minéralisation du phénol dans des échantillons d'eaux différentes qui sont déterminés avec une concentration variée. La minéralisation a été déterminée en mesurant la formation de $^{14}\text{CO}_2$ à partir du ^{14}C marqué sur la substance testée. [11]

Tableau I-2 : La biodégradation du phénol en eaux douces et en eaux de mer. [11]

L'échantillon d'eaux	La concentration de phénol (g/L)	Le pourcentage de dégradation %	Le temps nécessaire pour le dégrader
Eau douce	1(g/L)	31,4 %	24 heures
		50%	200 heures
Eau de mer	1(g/L)	60%	21 jours
		93,5	50 jours
Eau souterraine	0,8(mg/L)	45%	20 jours
Eau de rivière	0,6(g/L)	60%	20 jours

Chapitre II :
Adsorption et les
adsorbants.

II-1 Introduction :

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [12]. L'adsorption résulte de l'interaction entre la surface d'un solide, et les molécules ou sujet à l'adsorption. C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables.

Différents produits naturels (zéolithes, argiles, charbon..) ou de synthèse peuvent être utilisés pour le traitement par adsorption. Le charbon actif est un média connu pour ses propriétés adsorbantes sur plusieurs éléments organiques et minéraux.

II-2 Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface dans laquelle les molécules (adsorbat) se fixent sur une surface (adsorbant), elle peut être définie comme étant un procédé de transfert de matière d'une phase à une autre ou bien par une modification de concentration à l'interface (gaz/solide ou liquide/solide). [13]

II-3 Types d'adsorption :

II-3-1 L'adsorption physique (Physisorption) :

C'est un phénomène réversible qui met en jeu de très faible interaction et il ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée et il se déroule à des basses températures. [14]

II-3-2 L'adsorption chimique (chimisorption) :

Est un phénomène irréversible qui conduit à une formation de liaison chimique de type covalente ou ionique. Ce type d'adsorption a lieu en général à haute température [15]. On peut citer la différence entre la chimisorption et physisorption dans le tableau suivant

Tableau II-1 de titre : les propriétés de deux types d'adsorption.

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Température de processus	Relativement basse	Elevée
Chaleur	2 et 6 kcal	Plus de 20 kcal
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Désorption	Facile	Défficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Monochouches

II-4 Description du mécanisme d'adsorption :

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

- 1- Diffusion de l'adsorbât à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
- 2- Transfert de la solution à l'intra particule sites actifs (diffusion interne).
- 3- Fixation sur des sites particuliers appelés sites actifs.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de théorie générale permettant d'expliquer le phénomène d'adsorption [16]. La figure II.1 nous illustre bien ce mécanisme

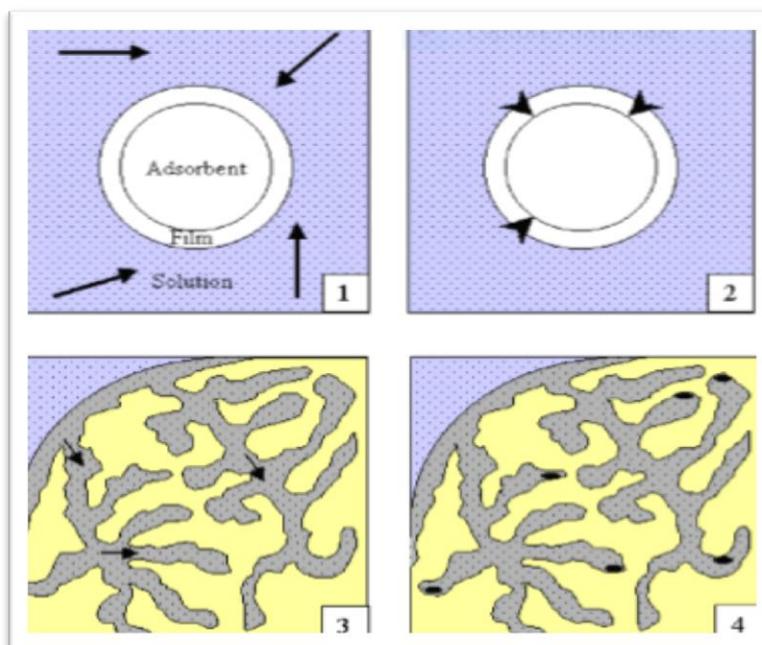


Fig II -1: Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif.

[17]

II-5-Adsorbants :

Tous les solides dans lesquels se produit une adsorption sont des corps poreux, c'est-à-dire présentant une très grande surface spécifique par rapport à leur masse. Par définition selon [18] la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse exprimée en m^2/g . son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption. Un adsorbant présent une surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à $3000 m^2/g$, Cette surface provient de la fragmentation intérieure de la structure capillaire du solide. Les adsorbant se présentent sous forme de granule, de poudre ou de sol files [19].

II-6-Principaux types d'adsorbant :

En traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon activé comme adsorbant. Toutes proportions gardées, c'est un matériau économique qui permet d'éliminer une grande quantité de polluants. Autre que le charbon actif il existe d'autre type d'adsorbant utilisés en industrie, On cite les Zéolites, Les alumines activées, les argiles et le gel de silice. [19]

II-7- Le charbon actif :

Le charbon actif est un matériau solide noir carboné, sans goût, il se distingue du carbone élémentaire par l'élimination de toutes les impuretés non carbonées et l'oxydation de sa surface. Est un produit adsorbant obtenu par calcination de cône de pin, de bois, ou encore les noix de coco, et les grignons d'olive, les noyaux des diverse fruits Et en générale à partir de matières première riches en carbone. Il joue un rôle très important dans le traitement des eaux usées, il a une meilleure absorption, elle est en général supérieur à $1000 m^2/g$. [19]

II-7-1 Propriétés de charbon actif :

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif et de déterminer ses conditions d'utilisation. Ils sont détaillés ci-dessous.

- ✓ Le volume poreux et la taille des pores, Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 classes:

Micropore < 1nm , Mesopore (2 – 50 nm)et Macropore > 50nm, le volume poreux total des charbons actifs est de 0,5 à 1cm²/g (50 à 70% en volume).



FigII-2 : Exemples de pores de charbon actif.

- ✓ La surface spécifique : Elle correspond à la surface des pores
- ✓ La taille des grains : Elle conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide).
- ✓ La dureté : Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage.
- ✓ La densité : Plus le charbon n'est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif. La densité du charbon actif utilisée pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0.20 et 0.55 g/cm³.
- ✓ Indice d'iode : La performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode.
- ✓ La teneur en cendres : Elle est importante car elle peut gêner la mise en place du charbon. La teneur en cendres du charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10. [20]

II-7-2 Différentes formes de charbon actif :

Les différentes formes du charbon actif Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres.

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

Le charbon actif en poudre prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm . Sous cette forme, il s'utilise souvent pour le traitement de l'eau et du gaz. Dans le premier cas, il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. [21]



FigII-3 : Charbon actif en poudre.

• **Charbon actif en grain (CAG) :**

La forme du CAG est irrégulière et sa taille est comprise entre 0.2 – 5mm. Il est majoritairement utilisé pour l'élimination des micros polluants organiques et de la matière organique des eaux, mais il est également appliqué au traitement des gaz. [21]



FigII-3 : Charbon actif en grain.

Il existe un troisième type de CA appelé charbon actif extrudé. Il prend la forme de cylindre et sa taille est comprise entre 0.8 et 5 mm. Il est plutôt utilisé pour traiter les gaz. [19]

II-7-3 Domaine d'application :

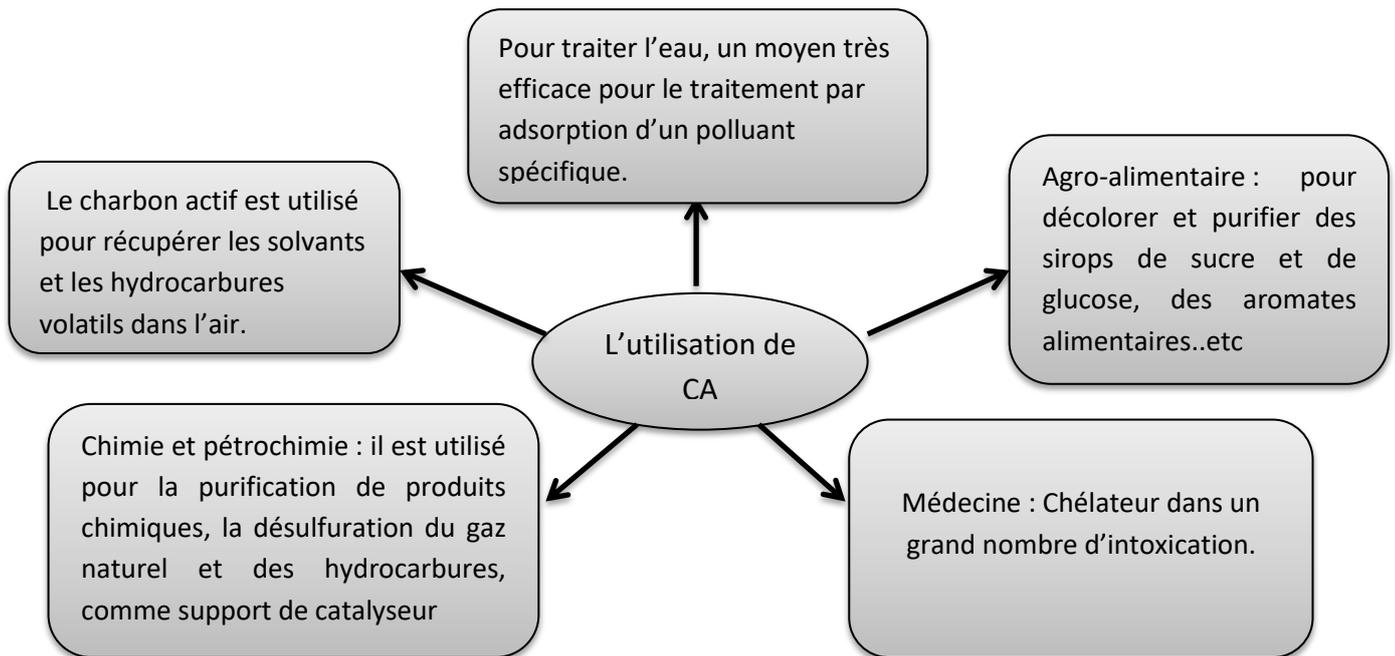


Schéma II-1 : l'utilisation de charbon actif.

Autre : Pendant la première guerre mondiale, le charbon actif était utilisé dans les masques à gaz. Aujourd'hui, la prolifération récente des armes chimiques entraîne le recours massif au charbon actif dans les équipements de protection.

II-8 Procédé de la préparation du Charbon actif : La production de ce charbon consiste deux étapes nécessaires :

II-8-1 L'activation :

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

- ✓ L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.
- ✓ L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une

pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly disperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur. [22]

II-8-2 Pyrolyse:

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (on utilise l'azote généralement) à des températures allant de 400 à 1000°C ; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone se retrouvent dans les feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite de manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

Les différents paramètres déterminants la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont :

- ✓ La vitesse du chauffage du four.
- ✓ La température finale de pyrolyse.
- ✓ Le temps de résidence dans le four.
- ✓ La nature du matériau de départ. Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique. [23]

II-9 Facteurs influençant l'adsorption :

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend d'un nombre important des Paramètres dont les principaux sont:

Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles....

Les caractéristiques de l'adsorbât : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire...

Les paramètres physiques : tels que la température et le pH qui ont une influence considérable sur le phénomène d'adsorption. [24]

II-10 Les isothermes d'adsorption : une méthode de choix pour l'étude de la bio-sorption.

La méthode des isothermes d'adsorption est l'outil sélectionné dans ces travaux pour étudier les équilibres de l'adsorption mis en jeu lors du contact entre le charbon actif et les polluants. Elle constitue un moyen d'estimer aisément et rapidement la capacité de rétention maximale (Q_{max}). Les isothermes d'adsorption peuvent également être modélisées à l'aide de formules empiriques qui permettent d'accéder aux constantes caractéristiques de l'équilibre. Elles sont susceptibles de caractériser tant les aspects quantitatifs que qualitatifs de l'interaction entre le charbon actif et les polluants. Ce dernier aspect est probablement le plus intéressant puisqu'il contribue à améliorer notre compréhension des mécanismes impliqués dans la fixation des polluants par le charbon actif. Il donne accès aux valeurs thermodynamiques de l'adsorption et nous renseigne quant à l'énergie mise en jeu lors du processus de l'adsorption. [25]

Les isothermes d'adsorption traduisent, à température constante, la relation à l'équilibre entre la concentration résiduelle de cations dans la phase aqueuse et la quantité de polluants adsorbés par le charbon actif.

On peut calculer la quantité adsorbée en phénol par la gramme de charbon actif (Q_e) a été calculés par l'utilisation de l'équation suivante :

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m_{CA}}$$

Q_{eq} est la quantité adsorbée sur le charbon actif par g de charbon actif (mol/g).

C_{eq} est la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mol/L).

C_0 est la concentration initiale de l'espèce (mol/L).

V est le volume de solution introduit au départ (L).

m_{CA} est la masse de charbon actif (g).

II-10-1 Isotherme d'adsorption de Langmuir :

Ce phénomène peut être modélisé en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Parmi les modèles couramment utilisés, celui de Langmuir monocomposé présente l'avantage

de prévoir la saturation de charbon actif. Ce modèle suppose que la fixation des cations métalliques sur les sites d'adsorption soit un phénomène de surface conduisant à la formation d'une monocouche dans laquelle un polluant interagit seulement avec un seul site d'adsorption et ceci indépendamment de l'état de fixation des sites environnants. [26]

L'équation de Langmuir est décrite par la relation suivante :

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} K C_{eq}}{1 + K C_{eq}}$$

où Q_{max} (mol/g) est la capacité de rétention maximale des polluants traduisant la concentration de surface maximale des sites d'adsorption et K (L/g) est la constante de Langmuir. Cette dernière est liée à l'état d'équilibre par la loi d'action de masse. La constante d'équilibre K est fonction de l'énergie d'adsorption. Elle reflète dans ce cas l'affinité de charbon actif pour un type de polluant. Les valeurs des paramètres Q_{max} et b sont déterminées graphiquement à partir de la représentation en doubles inverses de l'équation précédente :

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{b Q_{max}} \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{Q_{max}}$$

II-10-2 Isotherme d'adsorption de Freundlich : [27]

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique suivante :

$$Q_{eq} = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n_f}}$$

Où :

q_e , C_e : ont les mêmes définitions que ci-dessus.

K_f , n : des constantes de Freundlich,

K_f : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant,

n : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n<1$ adsorption chimique et si $n>1$ adsorption physique est favorable.

Les paramètres K_f et n_f sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant $\text{Log } Q_e = f(\text{Log } C_e)$. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n_f} \log C_{eq}$$

Partie expérimentale

Chapitre III :
Généralités sur les
adsorbants.

III-1 Introduction :

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir de déchets de l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux. Les agents activant utilisés sont : un acide faible (AlCl_3), un acide (H_3PO_4) et une base (NaOH). Donc cette étude présente un intérêt double. Tout d'abord, il s'agit de préparer des charbons actifs. En second lieu, d'utiliser ces charbons dans le traitement des eaux par adsorption de phénol.

III-2 Les produits et matériaux utilisés :

Les produits :

Le charbon actif est préparé à partir de cône de pin qui est a été récupéré à la forêt de Wilaya Bordj Bou Arreridj. Cette matière première, le pin est un genre de conifères, c'est l'un des types de bois les plus importants car il est important pour de nombreuses industries telles que les meubles, les instruments de musique, etc. Les ustensiles de cuisine en pin se distinguent par leur forte résistance aux germes. Il est indispensable de mentionner l'importance du pin dans les parfums lors de l'extraction de son huile. En botanique, le cône est la structure de regroupement des organes reproducteurs chez les conifères qui contribue à la pollinisation ancestrale des gymnospermes, la pollinisation anémophile.[28]



FigIII-1 : Cône de pin.

Tableau III-1: caractéristique des produits utilisés.

produit chimique	formule brute	la masse molaire (g/mol)	la masse volumique (g.cm ⁻¹)	la température d'ébullition (°C)	Sécurité
Chlorure d'aluminium	AlCl ₃	133,34	2,44	180	Danger
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	98	1,834	213	Danger
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	2,13	1388	Danger
Phénol	C ₆ H ₆ O	94,11	1,043	182	Danger

Les instruments et appareillages :

UV-Visible :

Cette méthode est utilisée pour l'analyse quantitative. Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800. La spectrophotométrie d'adsorption étant une méthode qui consiste à mesurer l'atténuation de la lumière traversant un milieu pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes. Le domaine spectral de L'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative m.

Les résultats des absorbances sont obtenus par le spectrophotomètre Shimadzu 1201 UV-Vis suivant :



Fig.III-2: spectrophotomètre Shimadzu 1201 UV-Vis

Agitateur vortex :

Les agitateurs vibrants permettent d'agiter des tubes ou des microplaques. Les Vortex peuvent disposer de fonctionnalités différentes pour s'adapter à vos expériences : mode continu ou impulsif, vitesse d'agitation réglable ou fixe.... Afin que chaque laboratoire puisse adapter le matériel à ces exigences un large panel d'accessoires est disponible. Outre les fonctions d'agitation, il est aussi important de choisir son produit en fonction de sa compacité (légèreté pour déplacement et encombrement sur la paillasse) et de sa conception (type de moteur, matériau du boîtier ...).

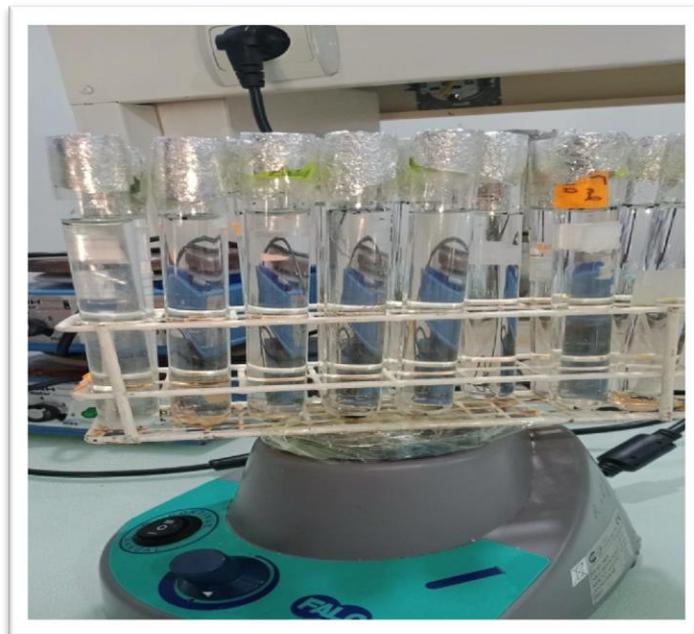


Fig.III-3: Agitateur vortex

Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles.

Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites. On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [29]: $\lambda = 2d \sin \theta$

Où : λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10 et 80°.

Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ [30]. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie, point par point, la surface de l'échantillon [31].

- Il permet de visualiser les échantillons en 3 dimensions.
- Il donne des informations sur les relations entre les différentes structures du tissu.
- On peut également obtenir une image de composition du matériel étudié.
- Il permet l'observation d'objet macro et microscopiques.

III-3 Choix de la matière première et de l'agent activant :

La matière première utilisée dans cette étude est constituée de cône de pin activé à 350°C et 550°C dans deux milieux anaérobie par acide phosphorique (H_3PO_4) et chlorure d'aluminium ($AlCl_3$). Ces résidus sont bon marché et constituent une source renouvelable. H_3PO_4 est un agent activant classiquement. Utilisé dans les procédés d'activation chimique Il offre Plusieurs avantages. IL est un agent non polluant (comparé à $AlCl_3$). L'élimination est possible par lixiviation dans l'eau et le recyclage de cet agent est possible après lavage à l'eau. De plus l'utilisation d'acide phosphorique donne la possibilité de développer des charbons microporeux et/ou méso poreux dont la surface spécifique dépend de la température d'activation.

III-4 Préparation de charbon actif :

III-4-1 Purification :

Le charbon brut a été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire. Les cônes de pin sont séchés pendant 24 heures à une température de 110 °C dans une étuve. Ensuite la matière première est broyer et tamis pour obtenir une poudre, puis lavée plusieurs fois avec l'eau distillée, pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles) puis séchés à 110°C pendant 24 h avant de subir une activation.



Matière première



Lavage avec l'eau chaude



Séchage dans une étuve à 110°C/24h



Tamisage (<2mm), lavage et séchage de nouveau à 110°C/24h



Broyage

Le schéma III-1: schéma récapitulative des étapes de purification de matière première utilisée

III-4-2 L'activation :

Toute la matière première été activée par le sel (AlCl_3) avec la même procédure, même chose pour l'activation avec l'acide (H_3PO_4) et (NaOH).

✓ Activation avec le chlorure d'aluminium :

Pour l'activation avec (AlCl_3), 40g d'échantillon brut ont été dispersés avec 80g de chlorure de zinc dans 250mL de l'eau distillée, Le temps de contact initialement fixé à 24 heures. Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C. Nous avons lavé le CA par l'eau distillée chaude jusqu'à l'obtention de $\text{pH}=7$. Le produit est ensuite séché dans une étuve encore une fois à 110°C pendant 24H.

✓ Activation l'acide phosphorique :

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des Charbons. 40g d'échantillon brut ont été dispersés avec 80g de l'acide dans 250mL de l'eau distillée, Le temps de contact initialement fixé à 24 heures. Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C. Nous avons lavé le CA par l'eau distillée chaude jusqu'à l'obtention de $\text{pH}=7$. Le produit est ensuite séché dans une étuve encore une fois à 110°C pendant 24H.

✓ Activation avec l'hydroxyde de sodium :

Pour l'activation avec NaOH , 40g d'échantillon brut ont été dispersés avec 80g d'hydroxyde de sodium dans 250 ml de l'eau distillée, Le temps de contact initialement fixé à 24 heures. Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C. Nous avons lavé le CA par l'eau distillée chaude jusqu'à l'obtention de $\text{pH}=7$. Le produit est ensuite séché dans une étuve encore une fois à 110°C pendant 24H.

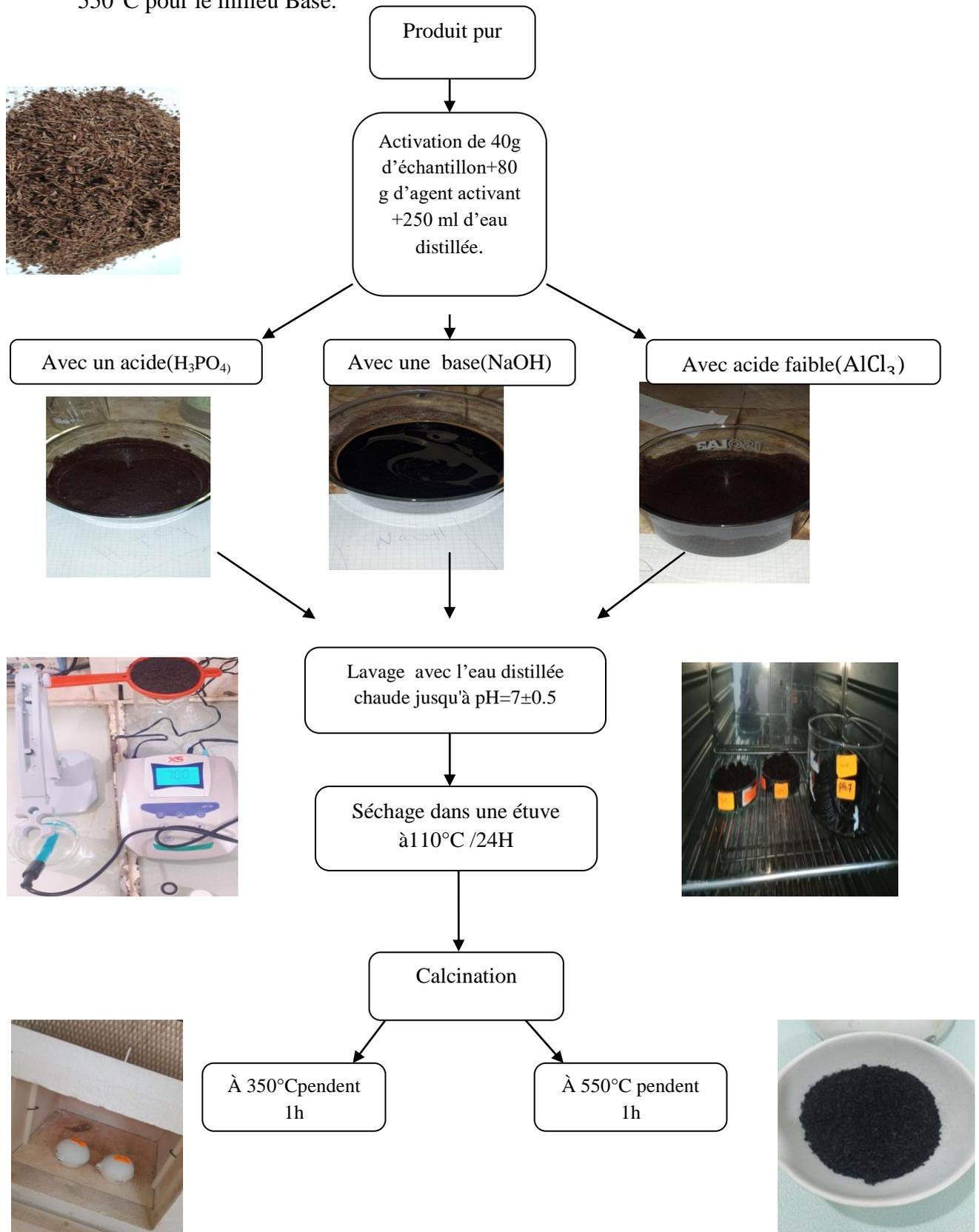
III-4-3 Calcination :

Les produits finals ont été mis dans un four à calcination avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à température 350 °C et 550 °C pendant une heure (1 h).

Les charbons actifs préparés par l'activation chimique sont notés :

- CA1-350-1H-N : C'est le charbon actif préparé et carbonisé pendant 1H à température 350°C pour le milieu Neutre.
- CA2-350-1H-A: C'est le charbon actif préparé et carbonisé pendant 1H à température 350°C pour l'Acide.
- CA3-350-1H-B: C'est le charbon actif préparé et carbonisé pendant 1H à température 350°C pour le milieu Base.
- CA1-550-1H-N : C'est le charbon actif préparé et carbonisé pendant 1H à température 550°C pour le milieu Neutre.

- CA2-550-1H-A: C'est le charbon actif préparé et carbonisé pendant 1H à température 550°C pour le 3 Acide.
- CA3-550-1H-B: C'est le charbon actif préparé et carbonisé pendant 1H à température 550°C pour le milieu Base.



Le schéma III-2: schéma récapitulative des étapes l'activation de charbon actif.

III-5 préparation de solution phénol :

La présence du phénol et de ses dérivés dans l'environnement provient des eaux usées rejetées par divers industries telles que les raffineries d'huiles et de pétrole, les usines chimiques, les manufactures d'explosifs, de production de résines phénoliques, les usines de cokéfaction, les usines à gaz, les distilleries de goudrons, les centrales thermiques. Selon les normes américaines, la législation française, et le comité des experts de l'OMS la concentration limite du phénol dans l'eau potable est de (ppb) ou ($\mu\text{g/L}$). Elle est de l'ordre de (ppm) ou (mg/L) pour les eaux de rejets. La combinaison du phénol avec du chlore même à des teneurs extrêmement faibles dans l'eau conduit à l'apparition de chlorophénols qui provoquent des odeurs et des goûts désagréables.[27]

III-5-1 Détermination de la concentration en phénol en solution :

On prépare une solution mère de phénol avec une concentration de 1000 ppm, c'est-à-dire on met une quantité de 1000 mg de phénol solide dans une fiole de 1000 mL et on ajuste avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Avec cette dernière on fait des dilutions par l'eau distillée, les concentrations et les volumes sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau III -2 : Les dilutions faites et leurs concentrations

Concentration (ppm)	25	50	100	150	200	400	600	800	1000
Volume total (mL)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Volume pipette (mL)	1,25	2,5	5	7,5	10	20	30	40	0
Volume d'eau distillée ajouté (mL)	48,75	47,5	45	42,5	40	30	20	10	0

III-6 Protocole expérimental d'adsorption :

Des études d'adsorption ont été réalisées dans des tubes à essais par l'utilisation de 5 mg de charbon actif CAN, CAA ou CAB introduit dans 20 ml de solution du phénol avec

différentes concentrations initiales dans la gamme 25 - 200 ppm. Le pH des suspensions est $\text{pH} = 7 \pm 0.5$, le temps de contact entre le phénol et le charbon active gardé dans tous les expériences par 2h, la température d'adsorption est $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, Une agitation vigoureuse par un agitateur vortex permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. La filtration en deux fois a été réalisée par l'utilisation d'un entonnoir et papier filtre. Après la filtration on a vérifié que le filtrat est clair. Les concentrations à l'équilibre (résiduel) de phénol ont été déterminées par spectrophotométrie Shimadzu 1201 UV-Vis à 270 nm.

Fioles contenues des solutions du phénol de concentration 25, 50, 100, 150 et 200 ppm



5 mg de charbon actif CAS, CAA ou CAB + 20 ml de solution du phénol.



Agitation vigoureuse pendant 2H, puis double filtration.

Analyse d'abs pour chaque tube



Le schéma III-3: Protocole expérimental d'adsorption.

Chapitre IV :

Résultats et

discussions

IV-1 Introduction :

Ce chapitre représentera essentiellement les résultats de l'adsorption des solutions de phénol et benzène sur les différents types de charbon activé en poudre.

IV-2 Calculs :

- **le rendement (%) = $(W_1/W_0) \times 100$**

W_1 : La masse avant l'activation

W_0 : La masse après l'activation.

Tableau IV-1 : Résultats de rendements avant et après l'activation.

/		AlCl₃	H₃PO₄	NaOH
Activation		$\frac{34,30}{40} * 100 = 85,75\%$	$\frac{32,31}{40} * 100 = 80,76\%$	$\frac{27,12}{40} * 100 = 67,80\%$
Calcination	350°C	$\frac{6,31}{17,15} * 100 = 36,80\%$	$\frac{6,02}{16,15} * 100 = 37,28\%$	$\frac{4,38}{13,56} * 100 = 32,30\%$
	550°C	$\frac{4,34}{17,15} * 100 = 25,31\%$	$\frac{2,92}{16,15} * 100 = 18,08\%$	$\frac{01,13}{13,56} * 100 = 8,33\%$

- **Burn-off = $\frac{masse_{initiale} - masse_{finale}}{masse_{initiale}} * 100$**

Tableau IV-2 : Résultats de Burn-off.

/	AlCl₃	H₃PO₄	NaOH
350°C	$\frac{40 - 6,31}{40} * 100 = 84,23\%$	$\frac{40 - 6,02}{40} * 100 = 84,95\%$	$\frac{40 - 4,38}{40} * 100 = 89,05\%$
550°C	$\frac{40 - 4,34}{40} * 100 = 89,15\%$	$\frac{40 - 2,92}{40} * 100 = 92,70\%$	$\frac{40 - 1,13}{40} * 100 = 97,18\%$

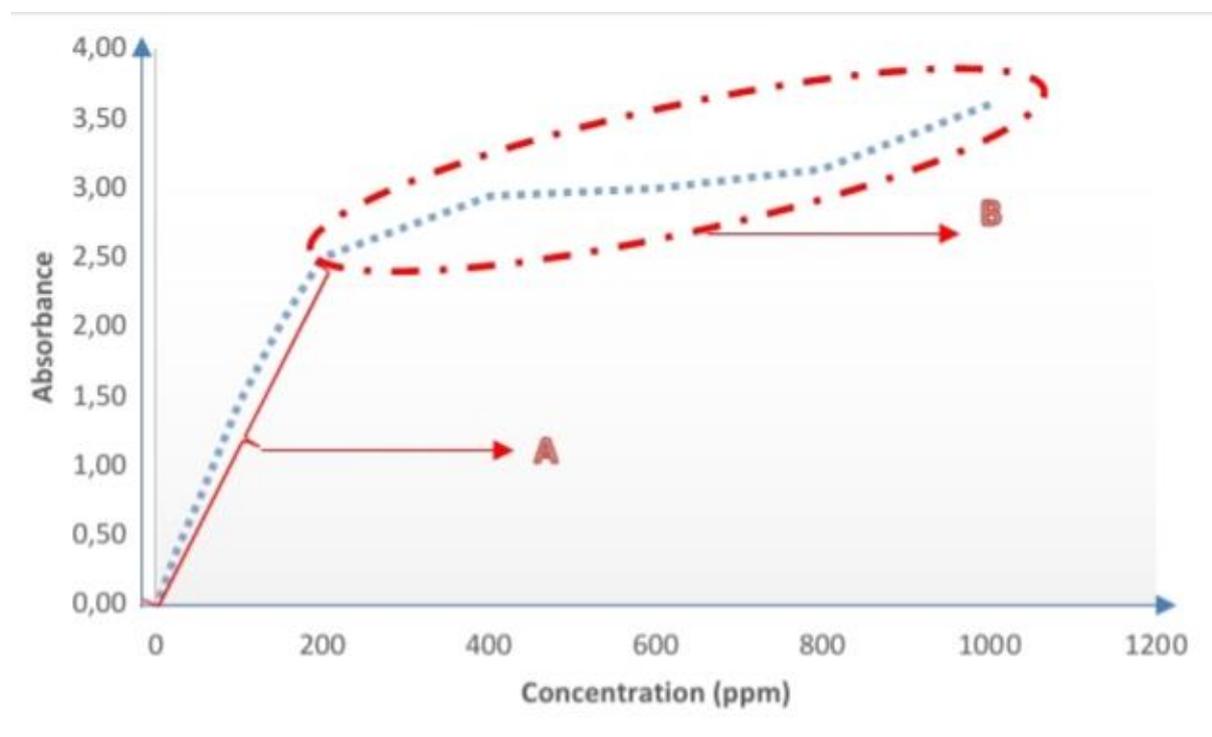
IV-3 Détermination de la courbe d'étalonnage de phénol :

Sur le spectrophotomètre, on fixe la longueur d'onde max sur la valeur de 270 nm, et on passe les échantillons un par un et chaque fois on note l'absorbance : Les résultats des absorbances pour les solutions du phénol préparées sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau IV-3 : Absorbances des différentes solutions du phénol préparées de 25 à 1000 ppm.

Concentration (ppm)	Abs1	Abs2	Abs3	Abs moyenne
1000	3,61	3,61	3,61	3,61
800	3,14	3,14	3,14	3,14
600	3,01	3,01	3,01	3,01
400	3,01	2,83	3,01	2,95
200	2,47	2,57	2,49	2,51
150	2,01	2,06	2,05	2,04
100	1,42	1,50	1,46	1,46
50	0,69	0,79	0,79	0,76
25	0,40	0,41	0,41	0,41
0	0,00	0,00	0,00	0,00

La figure suivante représente la courbe d'étalonnage pour les différentes solutions de phénol (variation des absorbances en fonction de concentration).



FigIV-1 : Allure de la courbe d'étalonnage pour les différentes solutions du phénol de 25 à 1000 ppm.

La loi de Beer Lambert est applicable pour les solutions suffisamment diluée, pour avoir la linéarité, c'est-à-dire une courbe d'étalonnage linière. Par contre dans notre gamme préparée de 25 ppm jusqu'à 1000 ppm, nous constatons deux allures différente, une pour les concentrations supérieures à 200 ppm qui ne respecte pas la vérification de la loi, ça ce que nous remarquons dans la zone B (l'allure de la courbe n'est pas linière), et l'autre inférieure à 200 ppm (zone A) c'est le contraire.

La figure suivante représente l'agrandissement de la zone A de la courbe d'étalonnage :

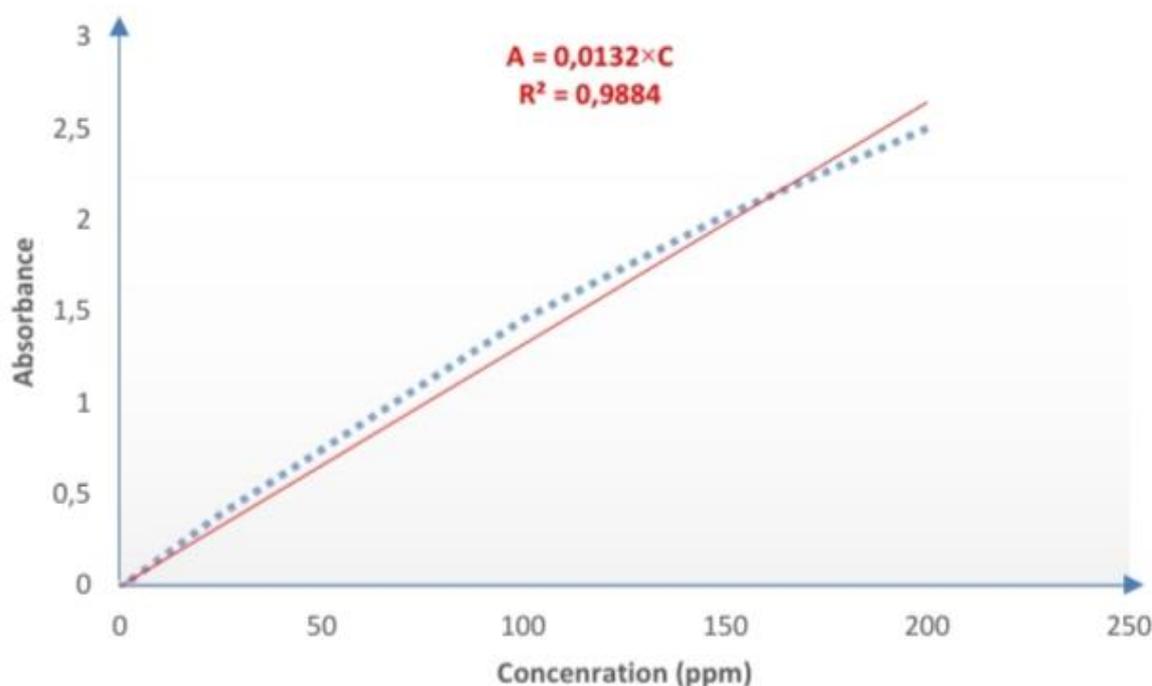


Fig IV-2 : Courbe d'étalonnage du phénol dans une solution aqueuse à 270 (nm).

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en phénol a été obtenue en employant les solutions du phénol de concentrations comprises entre 25 et 200 (ppm). Les données expérimentales rapportées dans la figure IV-2 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9884$.

IV-4 Etablissement des isothermes d'adsorption : Le tableau suivant illustrent les données expérimentales et les résultats d'estimations des deux modèles de Langmuir et Freundlich qui interprètent les interactions entre le phénol et les trois différents charbons actifs, activés par le $AlCl_3$, H_3PO_4 et $NaOH$.

Tableau IV-4 : données expérimentales et les résultats d'estimations des deux modèles de Langmuir et Freundlich (à température de pyrolyse 350°C).

				Langmuir			Freundlich	
AlCl₃								
N° d'échantillon	Absorbance	C _{eq} (ppm)	C ₀ (ppm)	Q _{eq} (mol/g)	1/Q _{eq} (g/mol)	1/C _{eq} (ppm ⁻¹)	lnC _{eq}	lnQ _{eq}
1	1,755	132,95	200	2,853	0,351	0,008	4,890	1,048
2	1,51	114,39	150	1,515	0,660	0,009	4,740	0,416
3	1,033	78,26	100	0,925	1,081	0,013	4,360	-0,078
4	0,571	43,26	50	0,287	3,485	0,023	3,767	-1,249
5	0,264	20,00	25	0,213	4,700	0,050	2,996	-1,548
H₃PO₄								
1	1,663	125,98	200	3,150	0,318	0,008	4,836	1,147
2	1,374	104,09	150	1,954	0,512	0,010	4,645	0,670
3	0,866	65,61	100	1,464	0,683	0,015	4,184	0,381
4	0,297	22,50	50	1,170	0,855	0,044	3,114	0,157
5	0,093	7,05	25	0,764	1,309	0,142	1,952	-0,269
NaOH								
1	1,981	150,08	200	2,124	0,471	0,007	5,011	0,754
2	1,696	128,48	150	0,916	1,092	0,008	4,856	-0,088
3	1,176	89,09	100	0,464	2,154	0,011	4,490	-0,767
4	0,6	45,45	50	0,193	5,170	0,022	3,817	-1,643
5	0,31	23,48	25	0,064	15,510	0,043	3,156	-2,741

Tableau IV- 5 : données expérimentales et les résultats d'estimations des deux modèles de Langmuir et Freundlich (à température de calcination (550°C)).

					Langmuir	Freundlich		
AlCl₃								
N° d'échantillon	Absorbance	C _{eq} (ppm)	C ₀ (ppm)	Q _{eq} (mol/g)	1/Q _{eq} (g/mol)	1/C _{eq} (ppm ⁻¹)	lnC _{eq}	lnQ _{eq}
1	2,141	162,20	200	1,609	0,622	0,006	5,089	0,475
2	1,696	128,48	150	0,916	1,092	0,008	4,856	-0,088
3	1,099	83,26	100	0,712	1,404	0,012	4,422	-0,339
4	0,577	43,71	50	0,268	3,737	0,023	3,778	-1,318
5	0,29	21,97	25	0,129	7,755	0,046	3,090	-2,048
H₃PO₄								
1	1,965	148,86	200	2,176	0,460	0,007	5,003	0,777
2	1,55	117,42	150	1,386	0,721	0,009	4,766	0,327
3	1,035	78,41	100	0,919	1,088	0,013	4,362	-0,085
4	0,529	40,08	50	0,422	2,368	0,025	3,691	-0,862
5	0,226	17,12	25	0,335	2,983	0,058	2,840	-1,093
NaOH								
1	2,023	153,26	200	1,989	0,503	0,007	5,032	0,688
2	1,617	122,50	150	1,170	0,855	0,008	4,808	0,157
3	1,106	83,79	100	0,690	1,450	0,012	4,428	-0,371
4	0,507	38,41	50	0,493	2,027	0,026	3,648	-0,707
5	0,286	21,67	25	0,142	7,050	0,046	3,076	-1,953

La mise en œuvre du procédé d'adsorption due aux interactions entre le phénol et les trois différents charbons actifs, activé par le AlCl₃, H₃PO₄ et NaOH. Des expériences d'isothermes mono-composées ont été réalisées à différentes concentrations pour le phénol. Les isothermes obtenues sont d'allure hyperbolique et mettent en évidence un début de pallier de saturation

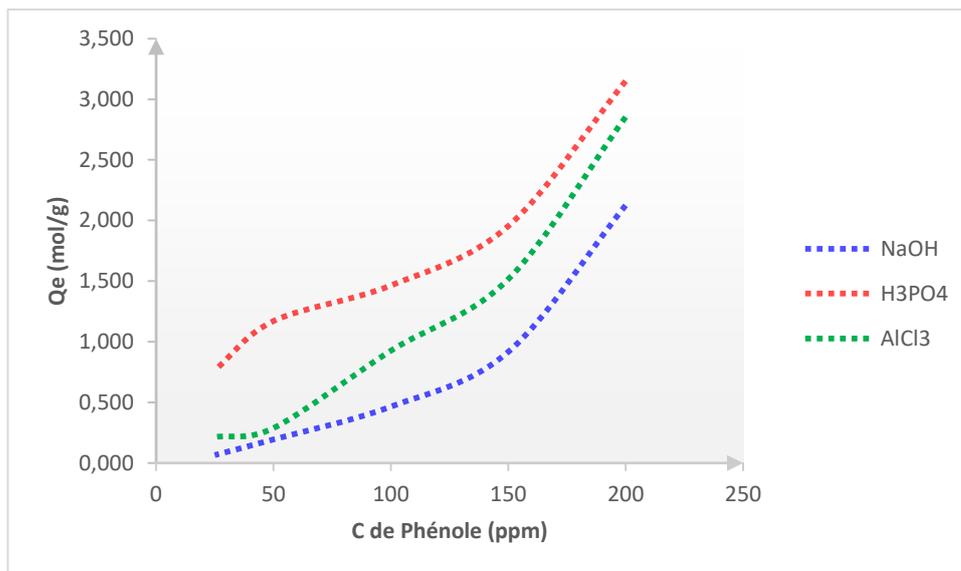


Fig .IV.3 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les trois différents charbons actifs, activé par AlCl₃, H₃PO₄ et NaOH à différentes concentrations à 350°C.

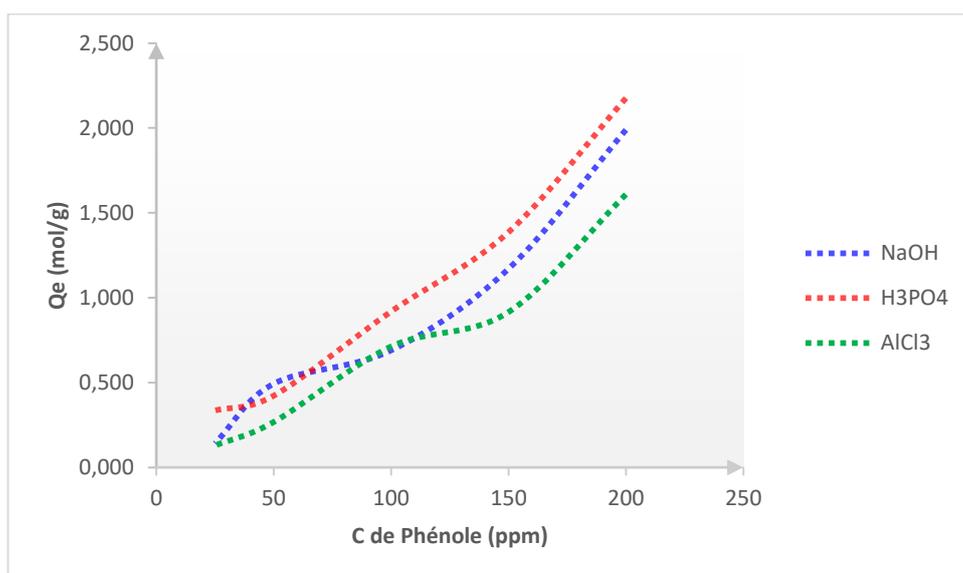


Fig .IV.3 : Isotherme d'adsorption du phénol sur les trois différents charbons actifs, activé par AlCl₃, H₃PO₄ et NaOH à différentes concentrations à 550°C.

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de phénol sur les trois différents charbons actifs, activé par AlCl₃, H₃PO₄ et NaOH à différentes concentrations à 350 et 550°C est en fonction de la porosité de ces derniers. En effet la valeur de la capacité ultime Q_0 croît, quand la surface spécifique du charbon actif augmente.

L'interprétation mathématique de ces données selon le modèle de Langmuir et Freundlich permet de caractériser l'adsorption pour chaque concentration. Le calcul du

coefficient de corrélation par la méthode des moindres carrés donne des valeurs supérieures à 0.87 ce qui confirme la validité de l'interprétation par le modèle de Langmuir et Freundlich.

Donc, la différence observée sur les valeurs des capacités d'adsorption peut être attribuée à la texture de ces adsorbants. Qui montre qu'il existe une affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

Les valeurs de $1/n_f$ (pente) pour le modèle de Freundlich sont comprises entre 1 et 0,1, confirment que les matériaux carbonés utilisés ont une bonne affinité pour le phénol utilisé.

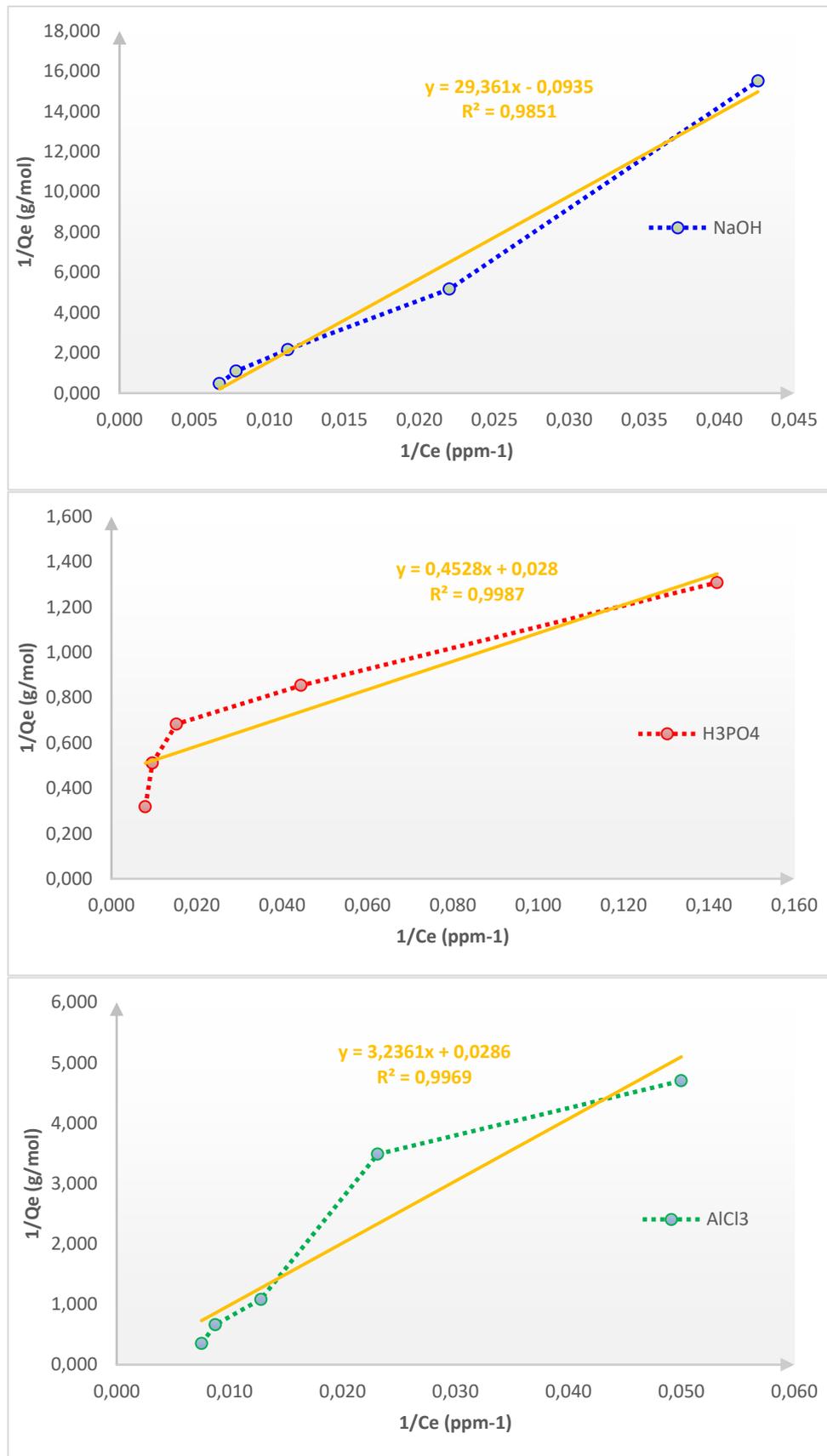


Fig .IV.4 : Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Langmuir du phénol sur les charbons actifs activé par AlCl₃, H₃PO₄ et NaOH à 350°C.

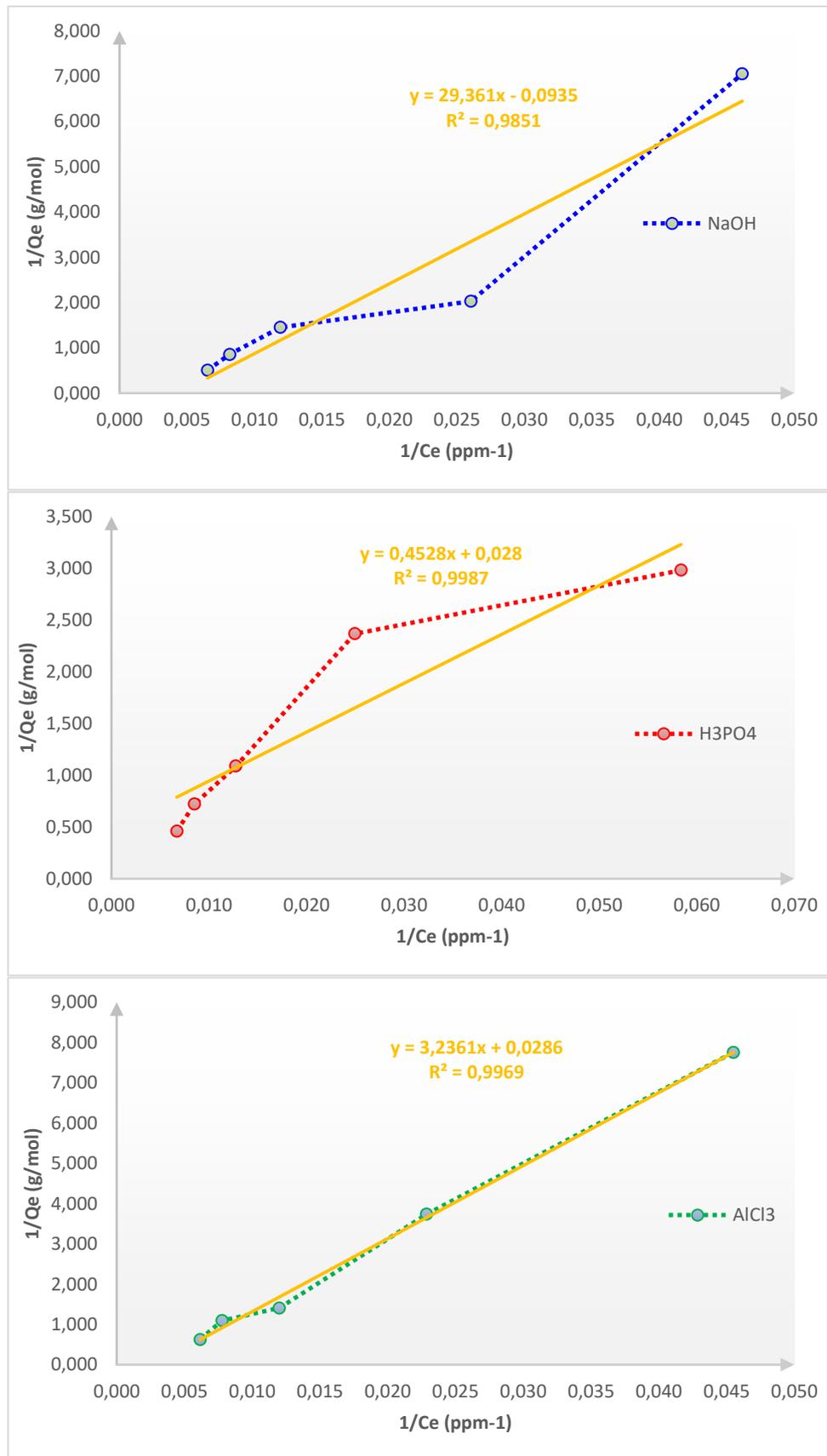


Fig .IV.4 : Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Langmuir du phénol sur les charbons actifs activé par AlCl₃, H₃PO₄ et NaOH à 550°C.

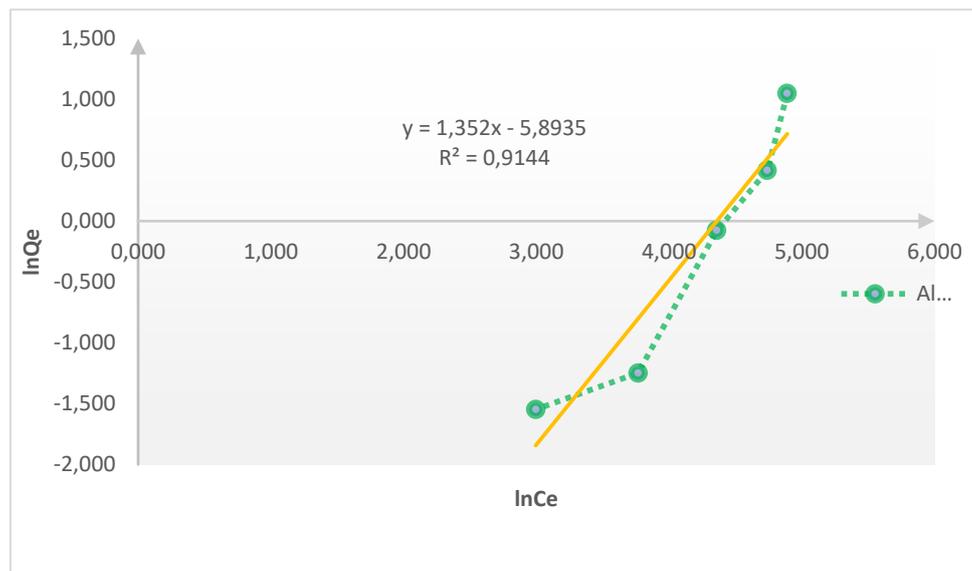
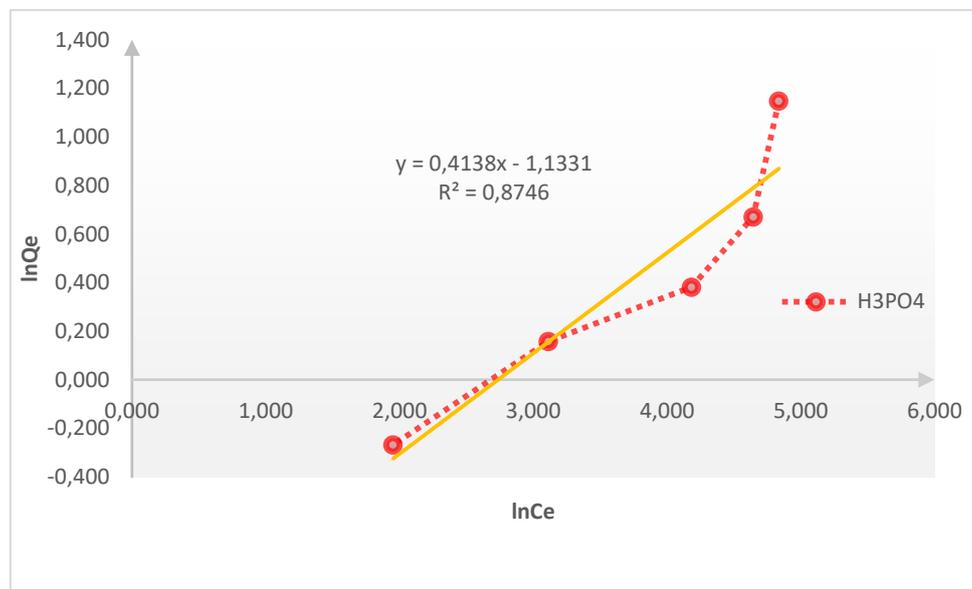
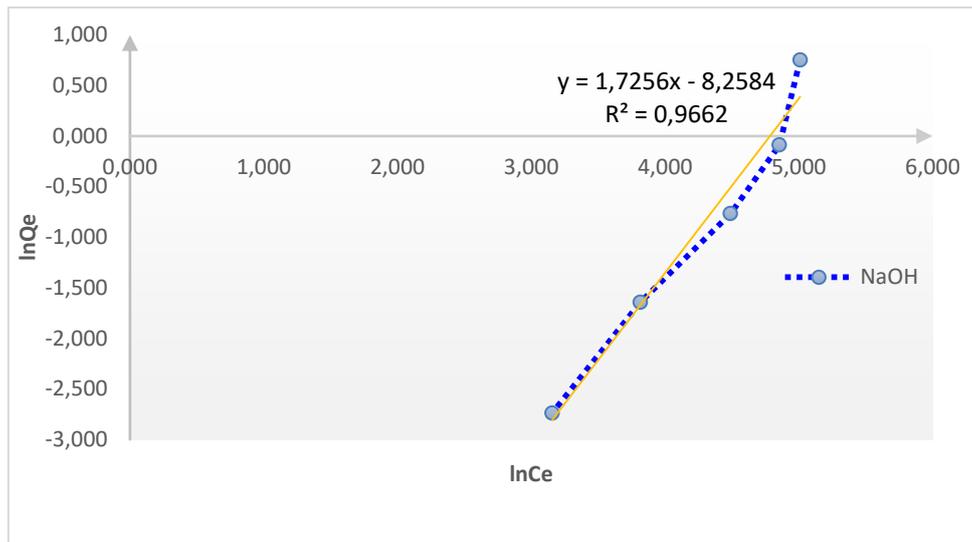


Fig .IV.5 : Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Freundlich du phénol sur les charbons actifs activé par $AlCl_3$, H_3PO_4 et $NaOH$ à $350^\circ C$.

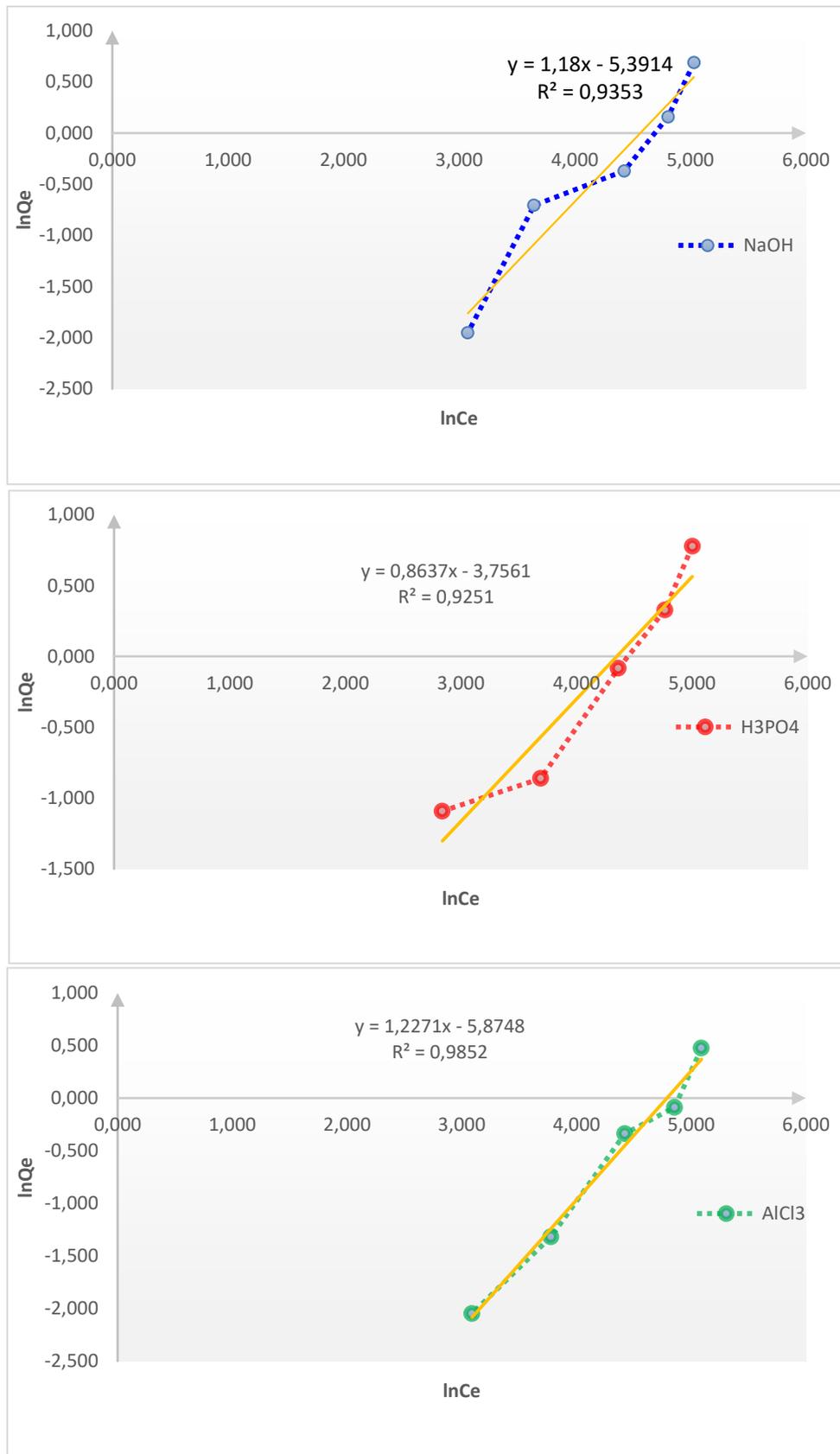


Fig .IV.5 : Isothermes expérimentales d'adsorption simulée par à le modèle de Freundlich du phénol sur les charbons actifs activé par AlCl₃, H₃PO₄ et NaOH à 550°C.

IV-4 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles.

Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites. On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [29]: $\lambda = 2d \sin \theta$

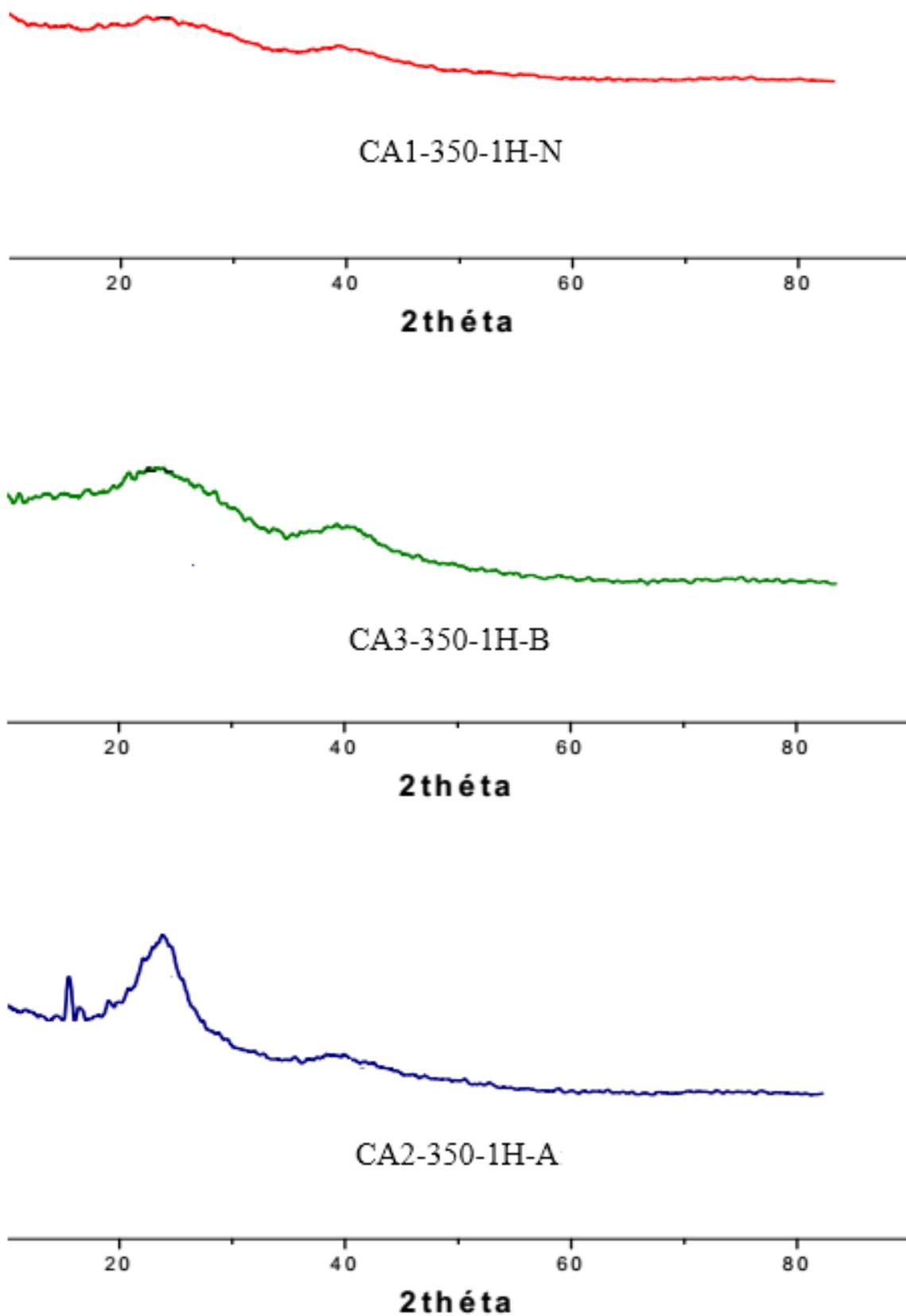
Où : λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

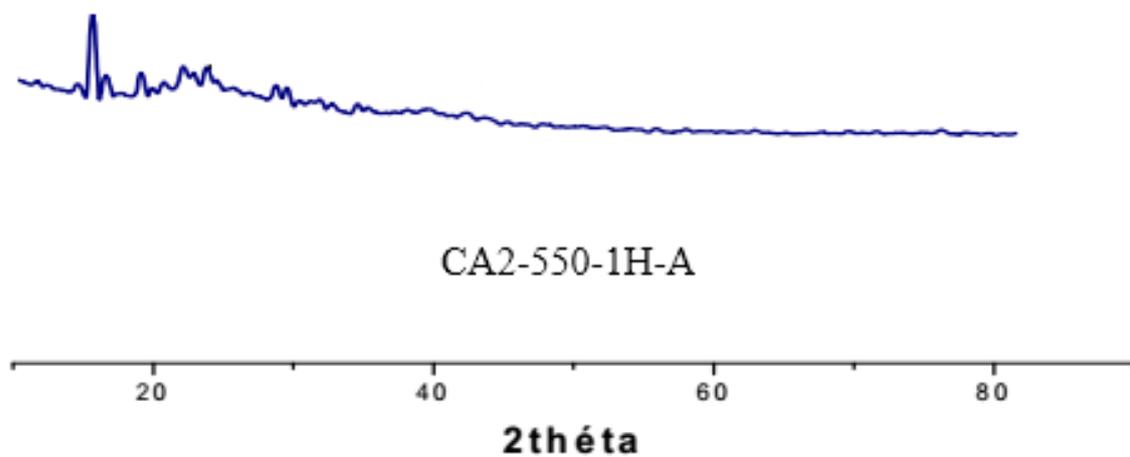
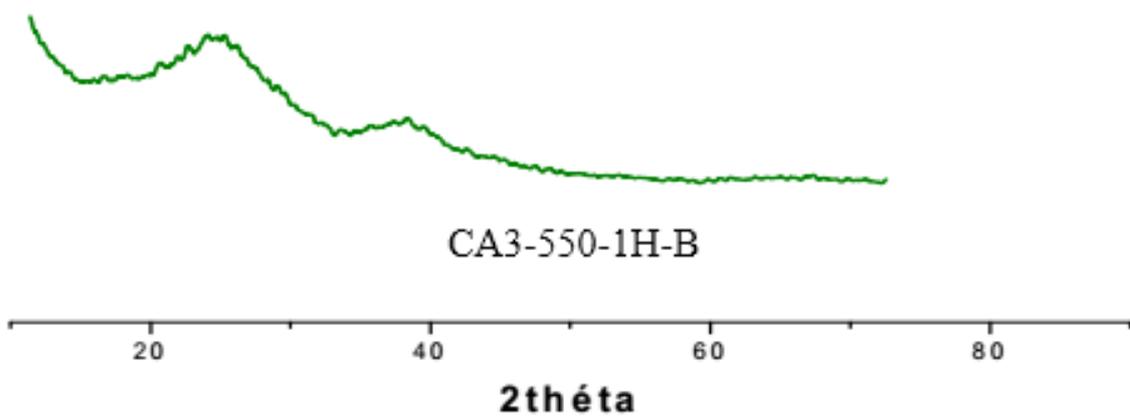
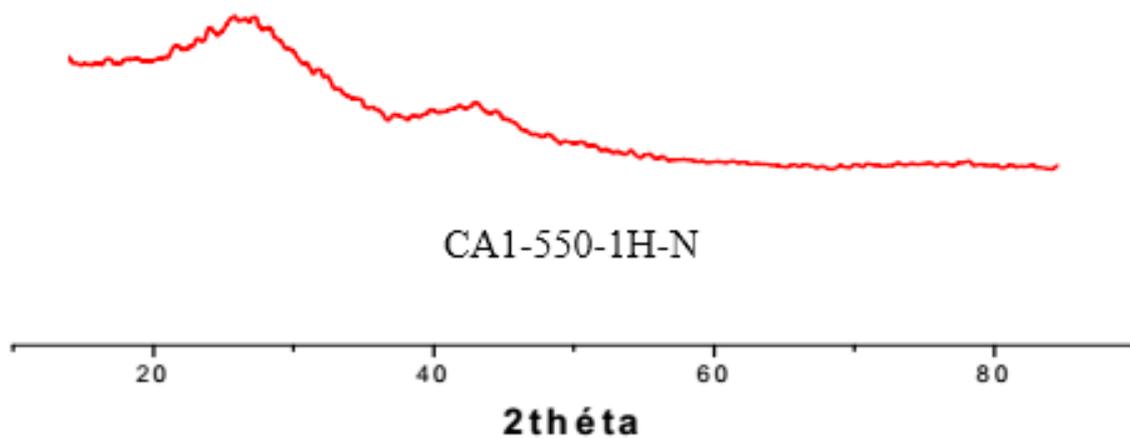
θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10 et 80°.

Les résultats de diffraction des rayons X pour la préparation des différents charbons actifs activé par H_3PO_4 , AlCl_3 et NaOH sous une carbonisation d'une heure à deux températures 350 et 550 °C sont représentés sur les figures 6 et 7.

Les figures montrent en générale une structure amorphe de tous les charbons actifs et une faible cristallinité des échantillons dans le domaine allant de 11 à 45. Les diagrammes de diffraction de différents charbons actifs montrent presque la même allure et présentent les mêmes pics de diffraction à environ 24 et 42 ° qui sont attribués respectivement à la présence du carbone / graphite et l'hémicellulose déshydratée [30].



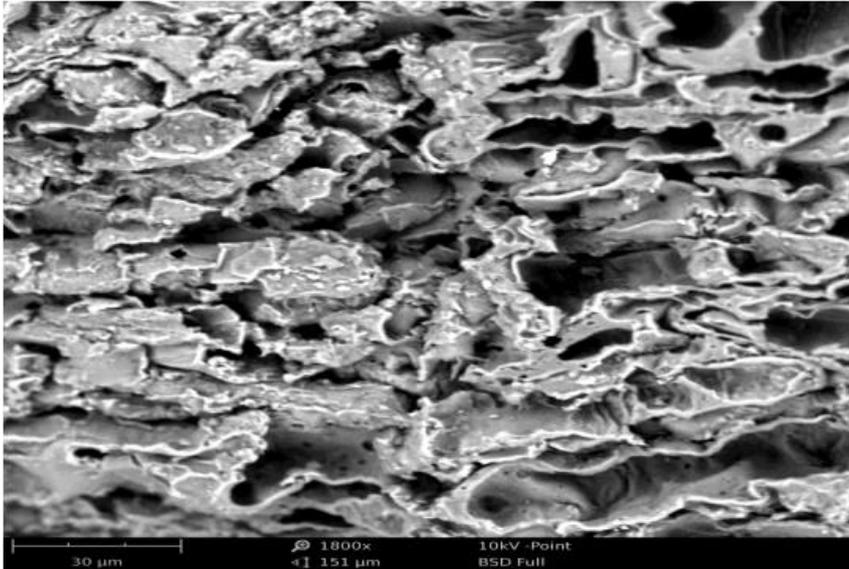
FigIV-6 : Diagrammes de diffraction des rayons X des différents charbons actifs dans les trois milieux à 350 °C.



FigIV-7 : Diagrammes de diffraction des rayons X des différents charbons actifs dans les trois milieux à 550 °C.

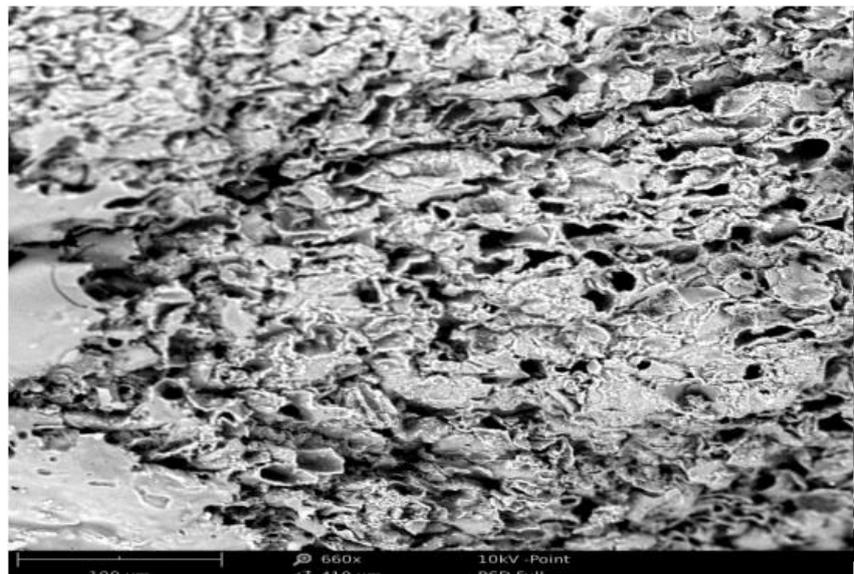
IV-5 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Cependant pour plus de détails sur la morphologie des particules, il est nécessaire de compléter l'analyse par microscopie électronique à balayage MEB. Les images de microscopie électronique à balayage de la surface externe des charbons actifs préparés par l'activation sous un milieu acide (H_3PO_4) dans les températures $350^{\circ}C$ et $550^{\circ}C$ sont présentées sur les figures suivantes :



CA2-350-1H-A

CA2-550-1H-A



FigIV-8 : Photos obtenues par microscopie électronique à balayage(MEB)

Pour les deux charbons actifs activés par H_3PO_4 dans les températures $350^\circ C$ et $550^\circ C$ nous avons observés les pores clairement. En revanche, l'image de MEB de montre les pores relativement plus homogènes en forme de fente large avec un petit nombre des pores de diamètre grande (méso-pore). La morphologie des charbons montre un différent type des pores qui se caractérisent en tant que fissures capillaire et quelques grains de différentes tailles dans de grands trous qui sont trouvent ainsi dans la surface de charbon, ces derniers possèdent des pores homogènes en forme de fente large.

Conclusion générale

Abordée à la fois sous l'angle chimique et biologique, cette étude confirme les propriétés remarquables des charbons actifs à adsorber le phénol, les tests d'adsorption en batch ont servi à établir l'affinité des charbons actifs vis à vis du phénol pour optimiser son élimination. Les influences de la concentration initiale, de la dose d'adsorbant et de température ambiante. Il été observé dans les expériences que les échantillons activées avec H_3PO_4 présentaient on plus affinité et une capacité d'adsorption plus élevée en phénol par apport les autres échantillons activés par $AlCl_3$ et $NaOH$, Il est à noter que ces variations sont dues au mode de conditionnement des matériaux. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption. On observe une légère augmentation de la quantité adsorbée du phénol lorsque la concentration de la solution augmente pour les trois échantillons activés.

Les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle linéaire de Langmuir, à en juger par la valeur du coefficient de corrélation ($R^2 > 0.957$). Affirment une adsorption monocouche et homogène, les valeurs de n_f de modèle de Freundlich sont supérieures de 1 montrent que l'adsorption est favorable et physique.

Les matériaux que nous avons synthétisés par l'activation chimique ont montré des propriétés excellentes pour les phénomènes d'adsorption. La DRX des matériaux bruts et des différents charbons actifs montre en générale une structure amorphe et une faible cristallinité des échantillons dans le domaine allant de 11 à 45° . La distribution de taille des pores montre que les surfaces des charbons actifs activés avec H_3PO_4 sont majoritairement méso poreuses et ils peuvent être d'excellents adsorbants pour les molécules organiques de grande taille.

Références

- [1] Neagu V, Untea I, Tudorache E et Orbeci C, 2007. étude thermodynamique Concernant l'adsorption du phénol des solutions aqueuses sur copolymères styrène-divinyl benzène. Revue Roumaine de Chimie. N° 52(4).pp 431–435.
- [2] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. J. of Envir. Chem. Engin. 1 (2013) 629-641.
- [3] Abdelmadjid N, 2007. Traitement biologique des eaux usées par les bactéries anaérobies butyrique (*Clostridium butyricum*) qui produisent de l'hydrogène. 2IWH 2007, 27-29 Octobre 2007, Ghardaïa – Algeria.
- [4] Arris S, 2008. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales. Thèse de doctorat. Université de Constantine.
- [5] Moletta R, 2012. L'eau, sa pollution, et son traitement. 1504 Route des Bottières 73470 Novalaise (France).
- [6] Dominique Jullien. La recherche des polluants dans les sols. Séminaire "Sols Pollués", Jun 1997, Paris, France. pp.19-28. ineris-00972101.
- [7] Maurice BERNARD, Cours de chimie minérale, 2^{ème} édition DUNOD Paris 1994.
- [8] Bonnard N, Brondeau M T, Jargot D, Lofon D, Miraval S, Schneider O, 2011. Fiche toxicologique du phénol. Institut National de Recherche et de Sécurité.
- [9] BRUCE R., SANTODONATO J., NEAL M. -Summary review on the health effects associated with phenol- Toxicol. Ind. Health, 3, 535, 1987.
- [10] BRUCE G., FRISCH C., CONCOF. -Manifestations cutanées, oculaires et atteinte du système nerveux central au cours d'une exposition professionnelle à la triméthylhydroquinone- Arch. Mal. Prof., 51, 319, 199.
- [11] Bisson M, Diderich R, Lacroix G, Lefevre J P, Leveque S, Magaud H, Villey C, 2006. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.
- [12] Bouziane N, 2007. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie

photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre.

Mémoire de magister. Université Mentouri de Constantine.

-[13] Guettaf f.kennas s. Adsorption du chrome(VI) sur la cellulose modifiée.Mémoire de fin d'étude. Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

-[14] Chitour C E. physico-chimie des surfaces. 2eme edition. Alger : office des publications universitaires. (2004).

-[15] Gilot B., Guiraud R. Cinétique et catalyse hétérogène. France : ellipses.

-[16] Hazourli, « adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif rnrgrains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.

-[17] C.E. Chitour, « physico-chimie des eaux », OPU, V02, 1992.

- [18] Hatem R, 2007.Elimination de la matière organique par adsorption sur charbon magnétique. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou

- [19] Yahaoui N, 2012. Etude de l'adsorption des composés phénologiques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite, et charbon actif. Mémoire de magister.

Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.

-[20] RICHARD Y., FIESSINGER F., 1970s. chapter 1 " le choix du charbon " ; chapter 3 "la régénération du charbon". In : la technologie du traitement des eaux potables par le charbon actif granulé. Techniques et sciences municipales, N°7,8,9 et 10

-[21] <https://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-grain-poudre.htm>

-[22] AYRAL, Catherine." Elimination De Polluants Aromatiques Par Oxydation Catalytique Sur Charbon Actif." Thèse De Doctorat. Institut National Polytechnique De Toulouse, (2009), p. 9, 18.

- [23] ATHEBA, Grah Patrick. " Traitement Des Eaux Par Action Combinée De La Photocatalyse Solaire Et De L'adsorption Sur Charbon Actif : Conception Et Réalisation Du Procédé." Thèse De Doctorat Université Paul Verlaine, Metz, (2009), p. 106

-[24] C.E. Chitour, « physico-chimie des eaux », OPU, V02, 1992

-[25] H. QiuHong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, J. Colloid. Inter. Sci., 308 (2007) 191-199.

- [26] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211-212 (2012) 310-317.
- [27] I. Langmuir (1918), The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American chemical society 40, 1361-1402.
- [28] [https://fr.m.wikipedia.org/wiki/C%C3%B4ne_\(botanique\)](https://fr.m.wikipedia.org/wiki/C%C3%B4ne_(botanique)).
- [29] M.J. Binette, Nouveaux matériaux nanocomposites dérivées des polysilicates Lamellaires; Thèse de doctorat, Université d'Ottawa, (1999).
- [30] Faerber J, 2004. Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique. Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg.
- [31] Mermillod-blondin R, 2003. Minéralogie quantitative au microscope électronique à balayage et analyse d'images, Application à la caractérisation minéralogique de résidus miniers. Rapport technique. Chaire CRSNG Polytechnique – UQAT & LEM –INPL.