

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté des Sciences**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Option : Génie des procédés des matériaux**

Intitulé du mémoire

**Préparation d'un charbon actif à partir de déchets synthétique (pneu) et application dans l'adsorption du phénol.**

**Présenté par**

BOUTAREG Khadidja

ERROUKRMA Fatiha

**Encadré par**

CHENNOUF Z. U-Blida 1

Année universitaire 2017/2018

## *Remerciements*

*Avant tout, Nous remercions DIEU tout puissant qui nous a donné le courage, la senti et la volonté pour réaliser ce modeste travail;*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie Industrielle de l'Université Saad Dahleb du Blida 1, sous la direction de Mme CHENNOUF zohra*

*Nous tenons lui adresser notre sincère remerciement pour avoir accepté de nous encadrer, Nous sommes entièrement reconnaissantes des compétences, des bons conseils qu'elle nous a transmis durant nos années d'études.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury ALLEL, AOUDJ et BOUAKAZ qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous remercions tous nos amis(es) de la promotion Génie des procédés, pour leur soutien et leurs encouragements, moralement surtout, ainsi que toute personne qui a participé de près ou de loin à ce travail.*

*Une attention toute particulière va aux membres du Département de Génie des procédés pour l'aide technique, le travail administratif et le soutien moral qu'ils nous ont apportés.*

*Nous voudrions exprimer à nos familles, et plus particulièrement à nous parents, nous sœurs aussi et nous frères, nos profondes reconnaissances pour leur soutien et leur réconfort dans les moments de doutes et de découragements.*

*Khadjida et fatiha.*

## ملخص

من ناحية أخرى في هذا سياق يهدف هذا العمل, أولا إعداد الكربون المنشط من النفايات الاصطناعية (الإطارات), تطبيق في الامتزاز من الفينول في الحالة المائية في درجة حرارة الغرفة مع التحريك المستمر على الكربون المنشط الصناعي والتجاري .

تبين الدراسة المقارنة بين نتائج امتصاص مادة الفينول على الكربون المنشط الصناعي والكربون المنشط التجاري أن الكمية الممتزعة للكربون المنشط متطابقة عمليا.

نموذج الرتبة الثانية الوهمية هو الأكثر تمثيلا للنوعين من الفحم في النمذجة الحركية.

الأيسوثرم الامتزاز كلاهما من نوع L , ويتبعان نموذج فروندليتش بتقدم أفضل معامل ارتباط

كلمات البحث : الامتزاز, الكربنة, الكربون المنشط, الفينول, الاطارات

## Résumé.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail. Il s'agit d'une part de la préparation de charbon actif à partir de déchet synthétique (pneu) CAP dans l'adsorption du phénol en phase aqueuse à température ambiante sous agitation constante pour les deux charbons actifs.

Etude comparatif entre les résultats de l'adsorption du phénol sur le charbon actif synthétique et le charbon actif commercial montre que la quantité adsorbée pour les deux charbons actifs est pratiquement identique.

Le pseudo deuxième ordre est le plus représentatif sur les deux types de charbons dans la modélisation de la cinétique.

Les isothermes d'adsorption sont toutes du type L, est suit le modèle de Freundlich présent le meilleur coefficient de corrélation de 90%.

**Mots-clés :** Adsorption, Carbonisation, Charbon actif; Phénol, le pneu.

## **Abstract**

It is in this context that this work is written. It is a part of the preparation of activated carbons from synthetic waste (tire) CAP in the adsorption of phenol in aqueous phase at room temperature with constant stirring for the two activated carbons.

Comparative study between the results of the adsorption of phenol on synthetic activated carbon and commercial activated carbon shows that the adsorbed quantity for the two activated carbons is practically identical.

The pseudo second order is the most representative of the two types of coals in kinetic modeling.

The adsorption isotherms are all of type L, is follows the Freundlich model presents the best correlation coefficient of 90%.

Keywords: Adsorption, Carbonization, Activated carbon; Phenol, the tire.

# Table des matières

<b>Résumé</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Lest de nomenclature</b>	
<b>Introduction générale .....</b>	<b>01</b>
<b>CHAPITRE 01 : Bibliographique.....</b>	<b>03</b>
1. 1 Adsorption .....	03
1. 1. 1. Introduction.....	03
1. 1. 2. Classification des phénomènes d'absorption.....	03
1. 1. 2. 1. Adsorption physique (ou physisorption).....	03
1. 1. 2. 2. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	04
1. 1. 3. Cinétique et mécanisme d'adsorption.....	05
1. 1. 4. Les facteurs influençant l'adsorption.....	07
1. 1. 4. 1. Les caractéristiques de d'adsorbant .....	07
1. 1. 4. 2. Les caractéristiques de l'adsorbat .....	07
1. 1. 4. 3. Les paramètres physico-chimiques du milieu .....	08
1. 1. 5. Isothermes d'adsorption.....	09
1. 1. 5. 1. Classification des isothermes d'adsorption.....	09
1. 1. 5. 2. L'isotherme de Langmuir.....	11
1. 1. 5. 3. Isotherme de Freundlich .....	13
1. 1. 5. 4. Modèle de BET (Brunaue, Emmett, Teller).....	14
1. 1. 6. Domaine d'application de l'adsorption.....	15

1. 2. Phénol.....	15
1. 2. 1. Définition.....	15
1. 2. 2. Classification de phénols.....	16
1. 2. 3. Propriétés du phénol.....	17
1. 2. 4. Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité.....	19
1. 2. 5. Utilisations.....	20
1. 3. Charbons actifs.....	21
1. 3. 1. Généralité sur le charbon actif.....	21
1. 3. 2. Les différentes formes du charbon actif .....	21
1. 3. 3. Préparation de charbon active.....	22
1. 3. 3. 1. La pyrolyse.....	22
1. 3. 3. 2. L'activation.....	22
1. 3. 4. Caractéristiques des adsorbants .....	24
1. 4. Le pneu .....	24
1. 4. 1. Introduction.....	24
1. 4. 2. Définition du pneu.....	25
1. 4. 3. Principaux constituants d'un pneu.....	26
1. 4. 4. Valorisation du pneu .....	26
<b>CHAPITRE 02 : Matériel et méthode expérimentale.....</b>	<b>28</b>
2. 1. Introduction .....	28
2. 2. Matériels et appareillage.....	28
2. 3. les produits utilisés .....	29
2. 4. Le charbon active préparée.....	30
2. 4. 1. Préparation d'un charbon actif par activation chimique .....	30

2. 4 .2. Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif préparé.....	31
2. 4. 2. 1. Caractérisation texturale.....	31
2. 4. 3. Mesure de la densité apparente.....	32
2. 4. 4. Mesure de la porosité.....	32
2. 4. 5. Le rendement de synthèse des CAP .....	33
2. 4. 6. Taux d'humidité.....	33
2. 5. Préparation de la Solution mère de phénol.....	33
2. 6. Les cinétiques d'adsorption.....	34
2. 6. 1. Les rendements d'élimination du phénol.....	35
2. 7. Influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption .....	36
2. 7. 1. Influence de la masse initiale de l'adsorbant .....	36
2. 7. 2. Influence de la concentration initiale.....	36
2. 7. 3. Influence du pH du milieu.....	36
2. 8. Les isothermes d'adsorption.....	37
CONCLUSION.....	38
<b>CHAPITRE 03 : Résultats et discussions.....</b>	<b>39</b>
3. 1. Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif préparé .....	39
3. 1. 1. Caractérisation texturale.....	39
a/ Titrage de masse.....	39
b/ La surface spécifique .....	39
3. 1. 2. Les caractéristiques physiques du CAP.....	40
3. 2. Cinétique d'adsorption.....	40
3. 3. Influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption.....	40
3. 3. 1 Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption.....	40
3. 3. Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption.....	42

3. 3. Effet de pH sur la capacité de l'adsorption.....	43
3. 4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	44
3. 4. 1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre .....	44
3. 4. 2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre .....	45
3. 5. 3 Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol sur Charbon active	47

**Conclusion générale**

**Annexes**

**Références**

## Listes des figures

<b>Figure 1.1</b> : Schéma de l'adsorption physique.....	04
<b>Figure 1.2</b> : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux. ....	06
<b>Figure 1.3</b> : Les isothermes d'adsorption en phase liquide.....	10
<b>Figure 1.4</b> : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption.....	11
<b>Figure 1.5</b> : Model d'adsorption de Langmuir.....	12
<b>Figure 1.6</b> : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.....	13
<b>Figure 1.7</b> : Modèle d'adsorption de multicouches.....	14
<b>Figure 1.8</b> : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.....	14
<b>Figure 1.9</b> : Structure moléculaire du phénol.....	16
<b>Figure 1.10</b> : Effet oxydant de l'air sur le phénol.....	18
<b>Figure 1.11</b> : Stabilité de résonance de l'ion phénolate.....	18
<b>Figure 1.12</b> : Spectre UV du phénol.....	18
<b>Figure 1.13</b> : l'aspect du charbon actif en poudre(a), granulé (b), Extrudé (c).....	22
<b>Figure 1.14</b> : Modèle de l'USB.....	23
<b>Figure 1.15</b> : Représentation de la microstructure d'un charbon actif.....	23
<b>Figure.1.16</b> : Coupe transversale d'un pneu Michelin.....	25

<b>Figure 2 .1:</b> Spectrophotomètre UV visible.....	29
<b>Figure 2. 2 :</b> déchet synthétique $D = 300 \mu\text{m}$ .....	30
<b>Figure 2.3 :</b> Dispositif d'imprégnation du précurseur (pneu) de $D = 300 \mu\text{m}$ , $t = 2 \text{ H}$ , $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	31
<b>Figure 2. 5:</b> Courbe d'étalonnage du phénol testé.....	34
<b>Figure 2. 6 :</b> Les prélèvements effectués au cours du temps.....	35
<b>Figure 3.1:</b> cinétique d'adsorption $Q=f(t)$ du phénol sur CAP et CAC. ....	41
<b>Figure 3.2:</b> Rendement d'élimination $R=f(t)$ du phénol sur CAP et CAC.....	41
<b>Figure 3.3:</b> Effet de la concentration initiale de phénol sur la capacité d'adsorption du phénol charbon actif CAC/CAP.....	42
<b>Figure 3.4 :</b> Courbes représentant la (a) quantité d'adsorbées, (b) le Rendement d'élimination du phénol sur CAP et CAC en fonction des masses.....	43
<b>Figure 3 .5 :</b> Capacité d'adsorption du phénol sur CAP/CAC en fonction de pH. ....	43
<b>Figure 3. 6 :</b> Cinétiques de pseudo premier ordre (a) : CAC et (b) : CAP.....	45
<b>Figure 3. 6:</b> Cinétiques de pseudo deuxième ordre (a) : CAC, (b) :CAP .....	46
<b>Figuer 3. 8 .</b> isothermes d'adsorption $Q_e=f(C_e)$ pour CAC et CAP.....	47

## Liste des tableaux

<b>Tableau1.1:</b> Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique....	<b>05</b>
<b>Tableau 1.2:</b> Propriétés chimiques et propriétés physiques.....	<b>17</b>
<b>Tableau 1.3 :</b> Les caractéristiques des pneumatiques.....	<b>25</b>
<b>Tableau1.4:</b> Constitution moyenne en masse des pneus.....	<b>26</b>
<b>Tableau 3.1:</b> Les valeurs du point de charge nulle des deux charbons actifs.....	<b>39</b>
<b>Tableau 3 . 2:</b> La surface spécifique.....	<b>39</b>
<b>Tableau 3. 3 :</b> Les caractéristiques physiques du CAP.....	<b>40</b>
<b>Tableau 3. 4:</b> Les constantes et les coefficients de corrélations de premier et second ordre pour le charbon actif commercial CAC et préparée CAP .....	<b>46</b>
<b>Tableau 3.5:</b> Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich et du modèle d'après adsorption du phénol sur CAP avec une agitation 200 tr/min.....	<b>48</b>

# Nomenclature

Symbole	Signification	Unité
<b>V</b>	volume de la solution.	(L).
<b>C<sub>0</sub></b>	concentration de l'adsorption dans la phase liquide.	(mg.l <sup>-1</sup> )
<b>m</b>	masse de l'adsorption dans la phase liquide à l'équilibre.	(mg.l <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>e</sub></b>	quantité de colorant adsorbée à l'équilibre.	(mg/g)
<b>q</b>	quantité de colorant adsorbée à l'instant t .	(mg/g)
<b>k<sub>1</sub></b>	constante cinétique de la réaction chimique du premier ordre.	(l.min <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>2</sub></b>	constante cinétique de la réaction chimique du deuxième ordre.	(l.min <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>e</sub></b>	quantité de colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.	(mg.g <sup>-1</sup> )
<b>X</b>	masse de l'adsorbat adsorbés.	(mg)
<b>K<sub>L</sub></b>	constant de Langmuir.	(l/mg)
<b>CAP</b>	charbon actif (pneu).	
<b>CAC</b>	charbon actif commercial.	
<b>PZC</b>	Le pH de point de charge nulle.	
<b>H</b>	Humidité.	(%)
<b>T</b>	température.	(°C)
<b>R</b>	rendement.	(%)
<b>P</b>	Densité apparente.	( g /cm <sup>3</sup> )
<b>ε</b>	Porosité.	(%)
<b>ASTM</b>	Standards élaborés par l'American Society for Testing Material	

# Introduction général

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Il est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. 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]. Les polluants qui altèrent la qualité des eaux sont divers et diversifiés notamment le phénol largement employé dans plusieurs domaines. Sa toxicité remarquablement élevée à inciter les services chargés de la protection de l'environnement à normaliser sa concentration dans l'eau afin de réduire ses impacts sur l'homme et l'environnement.

Les phénols sont des composés organiques aromatiques de grand intérêt environnemental, leur détermination a augmenté au cours des dernières années en raison de leur toxicité. Les composés phénoliques sont souvent issus de divers procédés de fabrication tels que les produits pharmaceutiques, les raffineries de pétrole, usines de coke, et les plantes de résine phénolique [2- 4]. Ils émettent une odeur et un goût désagréables à une concentration de  $5\mu\text{g.L}^{-1}$  et sont toxiques pour la vie aquatique, les plantes et les humains [5].

L'ingestion des phénols dont la concentration varie entre 10 et 240 mg L<sup>-1</sup> pendant de longues périodes provoque une irritation de la bouche, troubles de la vision, et la diarrhée [6]. La concentration maximale admissible de phénol dans l'eau potable est de  $1\mu\text{g.L}^{-1}$  selon OMS (L'Organisation Mondiale de la Santé) [7]. En conséquence, diverses études ont été effectuées pour l'élimination des composés phénoliques avant d'être rejetées au milieu récepteur [8, 9, 10].

Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. Les méthodes classiques pour l'élimination des polluants phénoliques des solutions aqueuses peuvent être divisées en trois grandes catégories: physique, chimique et biologique [11]. Les techniques les plus souvent utilisées sont : l'extraction par solvant, l'adsorption, la filtration, la précipitation, la coagulation, échange d'ions, des techniques destructrices telles que l'ozonation et de l'oxydation chimique [12-14]. L'adsorption est l'une des techniques largement utilisées pour l'élimination des polluants à partir des phases gazeuses et liquides en utilisant le charbon actif.

L'utilisation du charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour l'adsorbant le plus efficace grâce à sa forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique, mais le coût du traitement pour l'obtenir est élevé, ce qui rend ce dernier non

concurrentiel du point de vue économique. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles [15,16] tel que des zéolithes naturelles, les cendres volcaniques et surtout des argiles [17,18], écailles de cacao [16 ], les déchets de grignons d'olives et les noyaux de dattes [19,20] etc.

Ce travail est présenté de la manière suivante :

- ✓ **Le premier chapitre** : consiste une étude bibliographique sur charbon actif, méthodes de préparation à partir d'un procureur synthétique en particulier le pneu, quelques définitions sur le phénol et enfin des notions générales sur l'adsorption.
- ✓ **Le deuxième chapitre** : consiste à une application de notre charbon actif préparé par activation chimique sur un polluant organique le phénol.
- ✓ **Le troisième chapitre** : une conclusion générale dans laquelle, on résume l'ensemble des résultats et interprétations obtenus.

## **Chapitre 1**

# Étude biographique

## **1. 1. Adsorption**

### **1 .1. 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 [21, 22, 23].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur [24]. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [21, 22, 23].

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases: gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges [24].

Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [25].

### **1. 1. 2 Classification des phénomènes d'absorption**

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [26].

#### **1. 1. 2 . 1 Adsorption physique (ou physisorption)**

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface [21].

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [27]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbé) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [28]. La physisorption est rapide et réversible. Généralement limité par les phénomènes de diffusion [29]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court [22] [30].

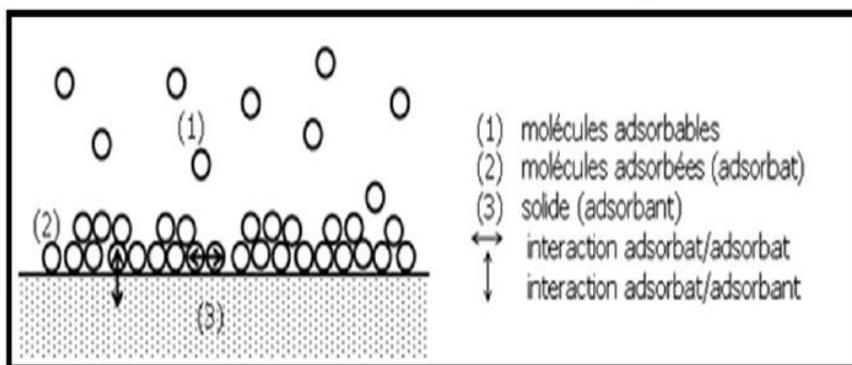


Figure 1.1 : Schéma de l'adsorption physique [31]

### 2. 1. 2. 2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dite chimisorption est un phénomène irréversible (fixation irréversible de l'adsorbé sur des sites d'adsorption très spécifiques) [32 ; 33]. due à une liaison chimique forte de type covalente plus permanente ou ioniques entre l'adsorbé et la surface de l'adsorbant, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées [32]. Elle est aussi favorisée à température élevée [33; 34]. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption [35]

**Tableau1.1:** Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	10 à 100 Kcal/mol
Nature de Liaison	Physique: Vander waals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couche formée	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules

### 2. 1. 3. Cinétique et mécanisme d'adsorption

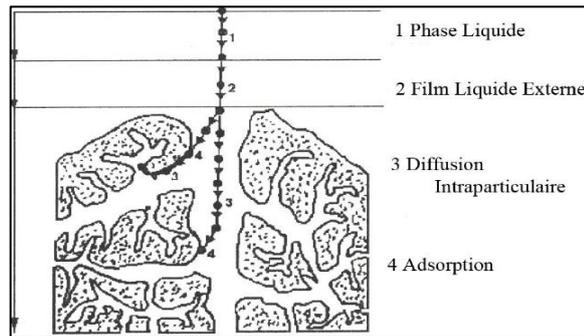
Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) [36].

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu. Elles ont montré que l'adsorption

des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux L'équilibre est atteint en quelques minutes [37].

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support.

Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure I. 2 fait intervenir les étapes suivantes :



**Figure 1. 2** : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux;

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusions, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

- 1/ Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- 2/ Transfert de la couche limite vers la surface adsorbante (diffusion externe);
- 3/ Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores);
- 4/ Fixation, complexations ou précipitation des solutés [38 ; 39]

Le calcul de la constante d'adsorption ( $k_{ad}$ ) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple, celui de Lagergren :

$$\frac{dQ}{dt} = k_{ad}(Q_e - Q_t) \quad (1.1)$$

Avec :

$Q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

$Q_t$  : Capacité D'adsorption à l'instant t.

$k_{ads}$ : Constante de vitesse d'adsorption du substrat.

$\alpha$  : Ordre de la réaction.

Dans le cas où  $\alpha = 1$  (cas le plus fréquent) une linéarisation peut conduire à la détermination de la constante  $K_{ad}$  à condition que les valeurs expérimentales soient vérifiées. Après intégration l'équation 1 devient :

$$\frac{dQ_e}{Q_e - Q_t} = k_{ad} \cdot dt \rightarrow \text{Ln} k_{ad} (Q_e - Q_t)^\alpha = -k_{ad} \cdot t + \text{Ln} Q_e \quad \text{Eq (1.2)}$$

$k_{ads}$  : est déterminée graphiquement en représentant  $\text{Ln} (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps.

## **2. 1. 4 Les facteurs influençant l'adsorption**

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

### **2. 1. 4. 1. Les caractéristiques de d'adsorbant :**

#### **A. Surface spécifique**

La surface spécifique est définie comme étant la surface par unité de masse, exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$  [40]. Elle est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [41]. Pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [40].

#### **B. La taille de particules**

En effet, plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

### **2. 1. 4. 2. Les caractéristiques de l'adsorbat**

#### **A. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée**

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués [42].

### **B. Solubilité**

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue [43].

### **C. Orientation des molécules**

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide. [44]

### **D. Concentration**

Pour les faibles concentrations de produit a dissous, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich [44].

## **2. 1. 4. 3. Les paramètres physico-chimiques du milieu**

### **A. Influence de la température**

Suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. L'adsorption physique est généralement exothermique. La chimisorption est endothermique [41].

### **Influence du pH**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles [45].

### **B. Influence du pKa**

La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [44].

### **C. Vitesse d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption [41].

**2. 1. 5. Isothermes d'adsorption**

Une isotherme d'adsorption est la variation  $Q_e = f(C_e)$  de la quantité  $Q$  adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre  $C$  du composé adsorbable, à une température donnée [46]. La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre [47]. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc.) [48 ;49]. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide [46].

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [48 ;49]:

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (1.3)$$

Sachant que :

$Q$  : Capacité d'adsorption du support ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C_0$  : Concentration initiale du substrat ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_t$  : Concentration du substrat ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) à l'instant  $t$  du processus d'adsorption.

$V$  : Volume de la solution (L).

$m$  : Masse du support (g) [50].

**1. 1. 5. 1. Classification des isothermes d'adsorption**

On distingue deux types de classifications :

**A. Classification de Giles**

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et collaborateur [50 ; 51] en quatre types principaux nommées :

Les isothermes de Types **S (Sigmoïde)**, Les isothermes de type **L (Langmuir)**, Les isothermes de type **H (haute affinité)** et Les isothermes de type **C (partition Constante)** [50 ;51].

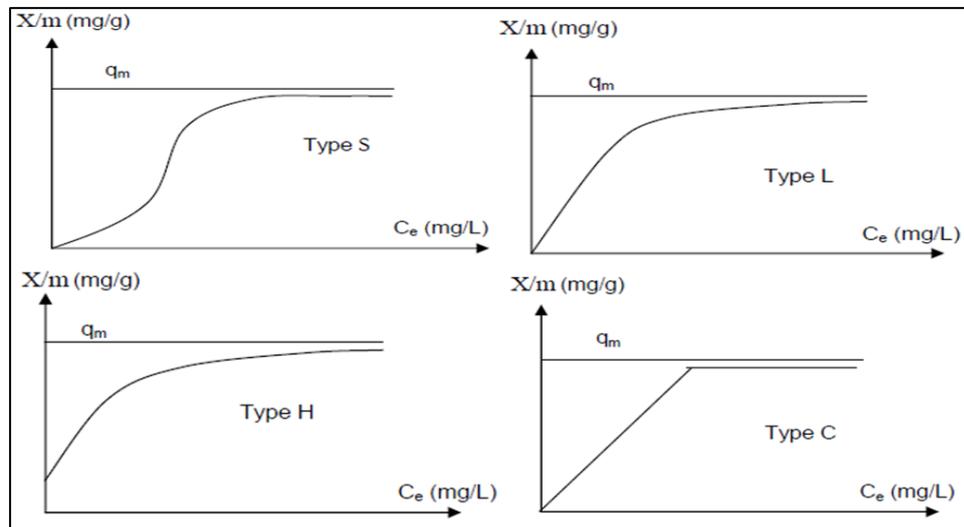


Figure 1. 3 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [52].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [52] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface.
- Les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

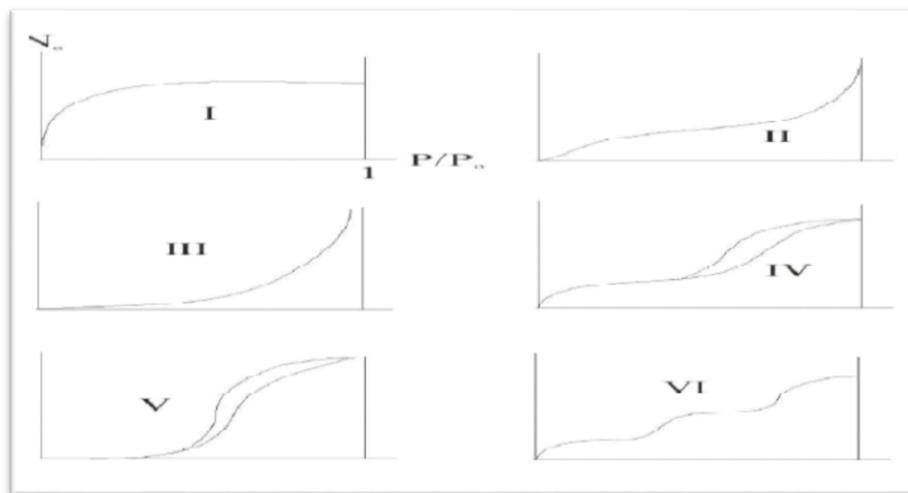
### B. Classification de l'IUPAC [53]

Six types d'isothermes sont répertoriés par IUPAC. Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant.

- **L'isotherme de type I:** elle correspond à l'adsorption sur des solides microporeux (diamètre <2 nm) ou ne présentant aucune porosité. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbé et l'adsorbant.
- **L'isotherme de type II:** elle est caractéristique de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses (dont le diamètre moyen est supérieur à 20 nm) ou macroporeux. Le remplissage de micropores (formation de la monocouche) est suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe.

- **L'isotherme type III** : plus rare, dérive du précédent (le plus souvent pour des échantillons macroporeux). Les multicouches sont formées dès les basses pressions du fait des fortes interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes.
- **L'isotherme de type IV** : pour les échantillons méso-poreux ( $2\text{nm} < \text{rayons de pores} < 50\text{ nm}$ ). Il y a formation de monocouches et de multicouches. Elles présentent une boucle d'hystérésis généralement associée au remplissage des méso-pores par condensation capillaire.
- **Les isothermes de type V** : pour les échantillons méso-poreux, reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats, les multicouches sont formées dès les basses pressions.
- **Les isothermes de type VI** : présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène (hautement uniforme).

La figure (1.4) représente les différents types d'isothermes de la classification IUPAC



**Figure 1.4** : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [54].

Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer .Emmett- Teller (BET)

### 2. 1. 5. 2. L'isotherme de Langmuir

L'équation (1.4) est connue sous le nom de l'équation de Langmuir, qui la proposa en 1915 et Etabli en 1918, Une fois les valeurs de  $q_e$  et  $C_e$  déterminées expérimentalement, cette équation permet l'accès aux valeurs de  $K_L$  et  $q_m$ , paramètres

caractéristiques du modèle de Langmuir [55] ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes :

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche;
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption)[56].

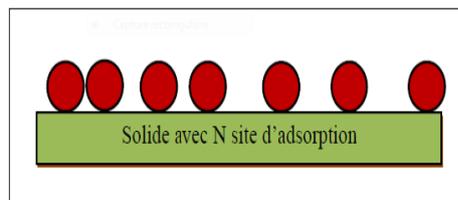


Figure 1.5 : Model d'adsorption de Langmuir [57].

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [58 ; 59]:

$$q_e = q_m \frac{K_l C_e}{1 + K_l C_e} \quad (1.4)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$q_m$  : représente la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$K_l$  : Constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L)

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante:

$$\frac{1}{Q_e} = \left( \frac{1}{Q_m K} \times \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{Q_m} \quad (1.5).$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m.K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$  ; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $q_m$  et  $K$  [55].

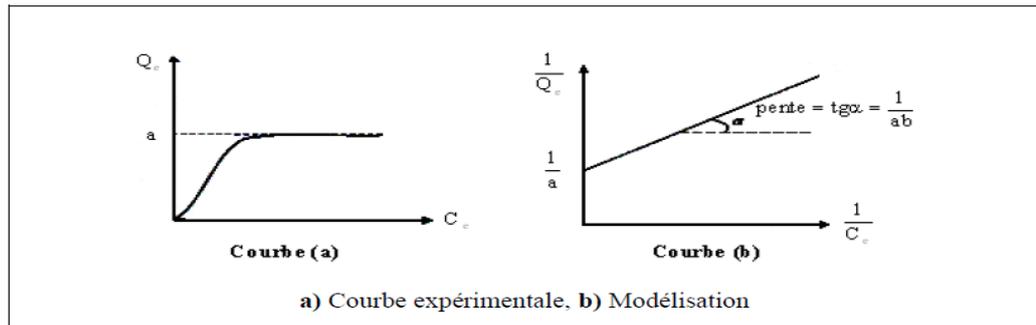


Figure 1.6 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est déterminée en calculant le rapport [60 ; 61] en fonction de la constante de Langmuir comme est présentés ci-dessous :

$$RL = 1 / (1 + K_L C_e) \quad (1.6)$$

$C_0$ : constante initiale du surfactant (g/L).

$K_L$  : constante de Langmuir.

### 2.1.5.3 Isotherme de Freundlich

En 1926, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (figure 1.7). [62]. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [59]. Les vitesses d'adsorption et de désorption varient avec l'énergie d'adsorption des sites et plusieurs couches sont possibles. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète [63].

Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique. Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante :

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (1.7)$$

**C**: Concentration des polluants sur le solide (mg/l).

**K** : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbat.

**n** : Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface.

A partir d'une série de points expérimentaux, les constantes K et n sont déterminées par linéarisation de l'équation [69] suivante

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_F + n \text{ log } C_e \quad (1.8)$$

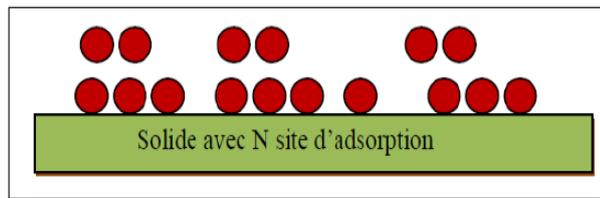


Figure 1. 7: Modèle d’adsorption de multicouches [57].

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l’intensité de l’adsorption.  $K_F$  est une constante qui est relative à la capacité d’adsorption. C’est souvent exprimé en mg/l et  $q_e$  en mg/g, l’unité de  $K_F$  est  $mg^{(1-n)} \cdot L^n/g$ [64].

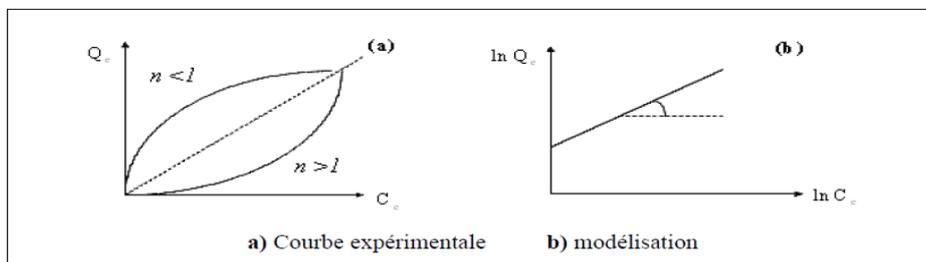


Figure 1.8 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.

**2. 1. 5. 4 Modèle de BET (Brunaue, Emmett, Teller)**

Ce modèle plus récent, admet la formation de multicouches d’adsorbat, et rend compte également du phénomène de saturation. Il fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration  $C_s$  de saturation. Il est représenté par l’équation suivante

$$\frac{Q_t}{Q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K_B + 1) \frac{C}{C_q}\right]} \quad (1.9)$$

La forme linéaire de cette équation est donnée par l’équation ci dessous:

$$\frac{Q_t}{Q(C_0 - C)} = \frac{1}{Q_m K} + \frac{K - 1}{Q_m K} \left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (1.10)$$

L’isotherme B.E.T. a peu d’applications en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces d’adsorption des charbons par l’azote gazeux.

C'est en construisant un tel graphique qu'on découvrira lequel des isothermes convient le mieux au phénomène étudié : la démarche est donc purement empirique [65].

Avec :

**C** : Concentration au temps  $t$  (mg /l).

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale (mg/l).

**q<sub>t</sub>** : Capacité adsorbée au temps  $t$  en (mg/g).

**q<sub>m</sub>** : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg /g).

**K<sub>B</sub>** : Constante de BET.

## **2. 1. 6 Domaine d'application de l'adsorption**

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants:

- Séchage.
- Traitement des huiles.
- Traitement des gaz.
- Industrie textile.
- Décoloration et traitement des eaux [ 66].

## **2. 2 Phénol**

### **2. 2. 1 Définition**

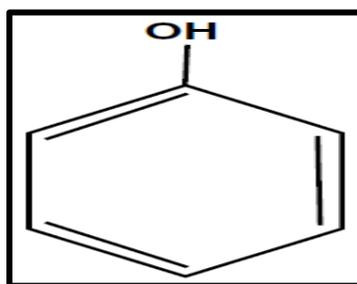
Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels. Le rejet des eaux chargées en phénol conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé.

Ce composé aromatique a été, pour la première fois, isolé du goudron de houille en 1834 par le chimiste allemand Runge [67]. Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires. Il est utilisé dans la synthèse des résines, plus tard il est devenu un objet de nombreuses études et plusieurs applications. Il intervient dans plusieurs procédés de fabrication de divers composés: sous produit de raffinage de pétrole, produits pharmaceutiques, colorants,... [68].

Le phénol est un composé organique aromatique composé de noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle (–OH). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a

des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. le groupement hydroxyle est lié à un atome de carbone du cycle benzénique (voir figure II-1). Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols. Rappelons, que chez les alcools le groupe OH est lié à un atome de carbone saturé. Les phénols dérivés du toluène sont appelés crésols [69]. Le phénol est présent dans de nombreux végétaux.

A l'heure actuelle le phénol est généralement préparé par le procédé Hock qui consiste à oxyder l'isopropylbenzène par le dioxygène de l'air. Le sous-produit de la réaction est la propanone qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant. Par la suite, le phénol est séparé de l'acétone [68].



**Figure 1.9:** Structure moléculaire du phénol

## **1. 2. 2 Classification des phénols**

Le terme composé phénolique englobe une grande variété de substances possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques, substitués par un ou plusieurs groupements hydroxyles et / ou méthoxyles [70]. Cette définition présente une dizaine de familles de phénols. Nous limitons notre classification à 2 groupes principaux.

### **1 .2 .2 .1 Les phénols simples**

Les phénols simples englobent toutes les molécules hydroxylées diversement substituées de noyau du phénol, par exemple : le phénol, les chlorophénols, les alkylphénols,

### **1 .2 .2 .2 Les polyphénols**

Chimiquement, les polyphénols sont des composés phénoliques à haut poids moléculaires. Ils se composent d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant un ou plusieurs groupements hydroxyles et autres constituants [71].

Le polyphénol se présente comme un composé de base, constituant plusieurs produits synthétiques simples possédant une fonction alcool supplémentaire comme l'hydroquinone, catéchol et sous forme de polyphénols polymériques comme les colorants, les plastiques et les résines à base de bisphénol.

**1 .2. 3 Propriétés du phénol**

**1 .2. 3 .1 Propriétés physicochimiques**

Le phénol est un composé cristallin à température ambiante. Il peut aussi avoir la forme d'aiguilles incolores. En présence d'impuretés ou sous l'influence de l'humidité, de la lumière, de l'air et de certains catalyseurs, comme le cuivre et le fer, ce produit peut se teinter en jaune, brun ou rouge. Il est soluble dans l'eau à raison de 8,7 % en poids à 25°C et en toutes proportions à 66°C. Il est également très soluble dans des nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol et l'oxyde de diméthyle[72 ]. Dans (le tableau 1.2) sont regroupées certaines propriétés du phénol.

**Tableau 1.2:** Propriétés chimiques et propriétés physiques [73]

<b>Propriétés chimiques</b>	
Formule brute	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
Masse molaire	94,1112
Pka	10
<b>Propriétés physiques</b>	
T° fusion	43°C
T° ébullition	182°C
Solubilité à 20°C	97,g. l <sup>-1</sup>
Masse volumique	1,073 g.cm <sup>-3</sup>

**1 .2. 3 .2 Propriétés oxydantes**

L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous O<sub>2</sub>. Elle conduit à la formation de radicaux phénoxyles qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent

colorés, dont la structure est mal définie (voir figure II-2). C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air.

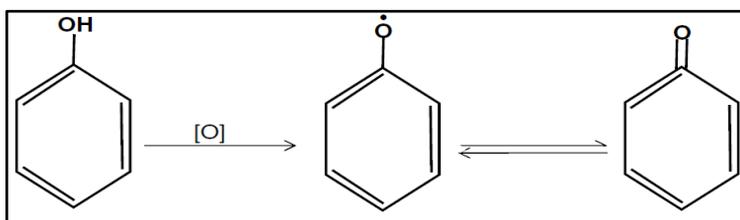


Figure 1.10: Effet oxydant de l'air sur le phénol.

Parfois, le phénol attaque certains métaux contenus en solution comme le plomb, le zinc, l'aluminium et aussi certains plastiques comme le polyéthylène.

### 1.2.3.3 Propriétés acido-basiques

En solution, le phénol forme un acide très faible. Par contre son acidité est plus forte que ceux des alcools (pKa à 25°C du couple phénol/phénolate est de l'ordre de 9,9). Le phénol peut perdre un ion hydrogène et l'ion phénolate (phénoxyde) se stabilise dans la solution.

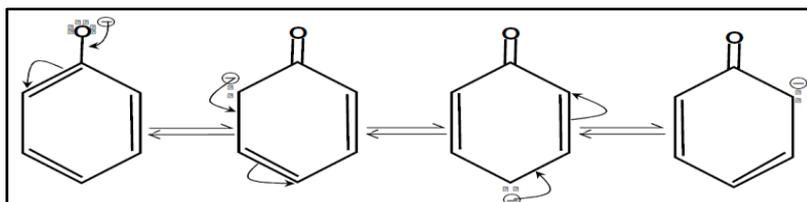


Figure 1.11: Stabilité de résonance de l'ion phénolate [73].

### 1.2.3.4. Propriété photochromique UV

Le phénol absorbe dans l'ultraviolet, il possède une bande d'absorption centrée à 270 nm. Ses solutions sont incolores [74].

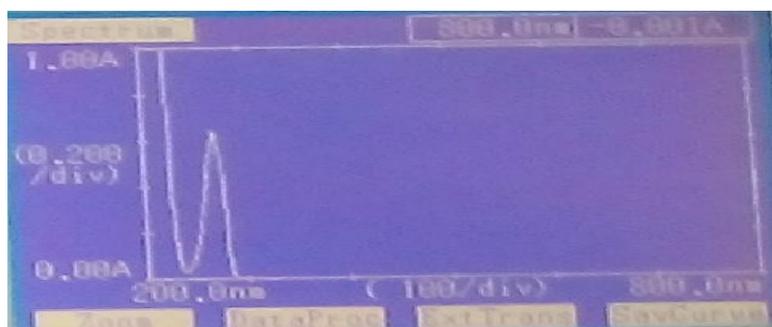


Figure 1.12: Spectre UV du phénol.

### **1 .2. 4 Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité**

Le rejet du phénol dans la nature, sans traitement et sans contrôle peut modifier les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources précieuses. La faune et la flore sont les principales cibles de ces effluents. Le phénol est un produit répandu et nuisible à la vie aquatique. Il est très toxique dans l'eau, polluant du sol et conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé [68].

#### **1 .2. 4 . 1 Impact sur les eaux**

Dans l'eau, le phénol forme des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité, sa solubilité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau. Ce dernier est susceptible d'atteindre les sources d'eau potable en aval des rejets. Le phénol donne un goût désagréable même à faibles concentrations et des odeurs dans l'eau potable. Il peut avoir aussi des effets négatifs sur les différents processus biologiques et ce par accumulation. La bioaccumulation du phénol a été étudié.

#### **1.2. 4 .2 Impact sur tous les organismes vivants**

Le phénol est un produit dangereux pour tous les organismes vivants :

- Pour l'homme : le phénol est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition. Le foie, les poumons et la muqueuse gastro-intestinale sont les principaux sites de métabolisation du phénol. Ce polluant est essentiellement éliminé par voie urinaire.

La gravité de l'intoxication cutanée dépend du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration du phénol et de la successibilité individuelle du sujet. Les symptômes apparaissant très rapidement à savoir : maux de tête, faiblesse musculaire, troubles de la vision, respiration rapide et irrégulière.

- Pour l'animal : le phénol réduit l'activité enzymatique,

**1.2.4.3 Impact sur le sol**

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. Comme le phénol est soluble dans l'eau et modérément volatil, il est très mobile dans les sols. Par conséquent, le phénol peut être lessivé facilement des sols et ainsi contaminé la nappe phréatique.

Le phénol a tendance à se biodégrader rapidement dans le sol et dans les sédiments. Les microorganismes aérobie autant qu'anaérobie peuvent utiliser le phénol comme substrat de croissance, bien que la décomposition dans les conditions aérobie soit plus rapide.

Dans les plantes, malgré que le phénol est absorbé par les racines, il ne s'achemine pas vers les pousses mais joue un rôle dans la résistance aux dommages des plantes causés par les insectes. Ce phénomène peut être justifié par la métabolisation in vivo du phénol en composés moins mobiles [75].

**1.2.4.4 Impact sur l'atmosphère**

. Le phénol est classé comme un composé organique volatil (COV) qui peut potentiellement contribuer à la formation d'ozone troposphérique et du smog photochimique [68].

**1.2.5 Utilisations**

Le phénol est un produit largement employé dans l'industrie, on le rencontre dans :

- L'industrie des matières plastiques.
- L'industrie des fibres synthétiques.
- L'industrie pétrolière.
- L'industrie pharmaceutique.
- L'industrie des détergents.
- L'industrie des pesticides.
- L'industrie des colorants et des additifs pour huiles [76].

**1. 3 Charbons actifs****2. 3. 1. Généralité sur le charbon actif**

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallines élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur [77].

**3. 3. 2. Les différentes formes du charbon actif**

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit sous forme de Fibres, soit en Grains, soit en Poudre.

**1. 3. 2. 1. Charbon actif en poudre (CAP)**

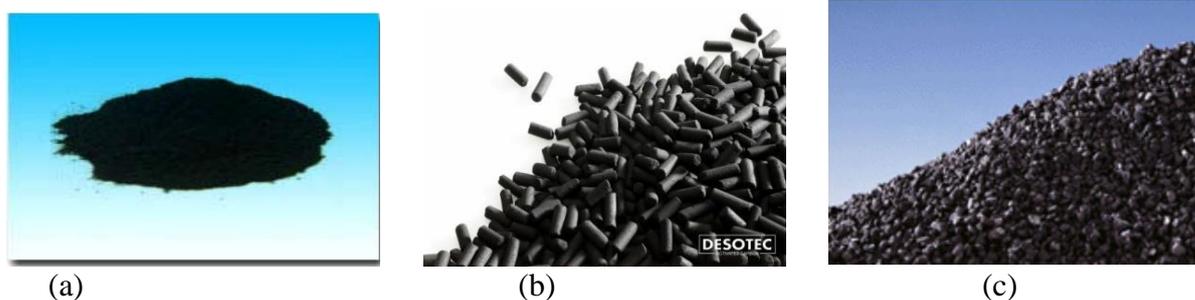
Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains (Figure 1.13), 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP.

**1. 3. 2. 2. Charbon actif granulé (CAG)**

Le CAG peut être soit en forme granulée (Figure 1.14) soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [78]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm).

**1.3.2.3. Le charbon actif extrudé**

Le charbon actif extrudé est forme cylindrique (Figure 1.15) avec des diamètres entre (0.8 – 5 mm). Il est principalement utilisé pour des applications en phase à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [79].



**Figure 1.13** : l'aspect du charbon actif en poudre(a), granulé (b), Extrudé (c).

### 1 3. 3 Préparation de charbon active

#### 1. 3 .3. 1 La pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 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 restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont :

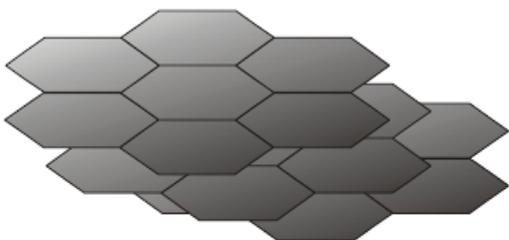
- La vitesse du chauffage du four ;
- La température finale de pyrolyse ;
- Le temps de résidence dans le four;
- La nature du matériau du départ.

Le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire.

#### 1.3 .3. 2. L'activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les

feuillet aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon



**Figure 1.14 :** Modèle de l'USB.



**Figure 1.15 :** Représentation de la microstructure d'un charbon actif.

Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

**1. 3. 3. 2. 1. L'activation physique** consiste en une oxydation à haute température (750-1000°C) du carbonisat par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

**1. 3. 3. 2. 2. L'activation chimique** est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que  $H_3PO_4$  favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus. La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [80].

### **1. 3. 4. Caractéristiques des adsorbants**

Les capacités d'adsorption particulière élevées des adsorbants sont liées à leur :

- **Porosité** : La classification de l'UPAC définit trois types de porosité :
  - Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores
  - Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés méso-pores
  - Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores
- **Surface spécifique** : Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $m^2/g$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspond à un adsorbat donné [81].

## **1. 4. Le pneu**

### **1. 4. 1 Introduction**

De tout temps, les déchets synthétiques (pneus) sont considérés comme des produits polluants et sont considérés comme un problème écologique qui se pose avec acuité. Ces derniers représentent de par leur volume et leur durée de vie une source d'inquiétude environnementale importante dans le monde entier, puisque les mêmes propriétés qui les rendent si utiles à l'homme, font également que leur retraitement soit très difficile, ils sont presque immunisés contre la dégradation biologique [82].

Le stockage et l'élimination des pneumatiques usagés sont devenus des préoccupations graves pour l'environnement à travers le monde. Des centaines de millions de pneus hors d'usage, sont générés et cumulés dans les États-Unis et de nombreux autres pays à travers le monde, chaque année.

Depuis 2004, chaque année, l'Algérie importe en moyenne 49,62 milliers de tonnes de pneumatiques en caoutchouc, selon l'Agence Nationale de Promotion du Commerce Extérieur. Sachant que chaque pneu neuf vendu génère un pneu usagé, et tenant compte de la perte de masse due à l'usure du pneu une fois usé, on se retrouve avec environ 45,65 milliers de tonnes de pneus usagés, chaque année [83,85].

**1. 4. 2 Définition du Pneu**

Les pneus étaient fabriqués en caoutchouc naturel mais le développement de l’industrie chimique a autorisé la première synthèse de caoutchouc en 1909. Actuellement des centaines de composants entrent dans la formulation du caoutchouc utilisée pour fabriquer les pneumatiques : accélérateurs, antioxydants, antiozone, charges, agents de vulcanisation, pigments, plastifiants, agents de renforcements et résines. Un pneumatique est composé de différentes couches de caoutchoucs naturels et synthétiques, qui présentent chacun des propriétés particulières [86].

Si on effectue une coupe, d’un pneumatique de type radial, dans le sens transversal (Figure 1. 16), sa complexité, par le nombre de constituants, apparaît avec beaucoup de netteté, on distingue alors :



**Figure.1.16** : Coupe transversale d’un pneu Michelin [87]

Il reste ensuite à réaliser les sculptures et à vulcaniser l’ensemble pour rendre cet assemblage parfaitement solidaire.

Les caractéristiques des pneumatiques pour véhicule léger et poids lourds, sont présentées dans le tableau 1.4.

**Tableau 1.4** : Les caractéristiques des pneumatiques [88].

Caractéristiques	(VL)	(PL)
Poids moyen1.	7 kg	50 kg
Densité moyenne	0,2 entier	0,4 décheté
Diamètre intérieur	0,30 m	0,55 à 0,66 m
Diamètre extérieur	0,60 m	1,10 à 1,20 m
Nombre de pneus /m3	20	3

**1. 4. 3 Principaux constituants d'un pneu**

La composition d'un pneu varie peu entre les pneus de tourisme et les pneus de poids lourds (Tableau 1.5) à l'exception de la nature chimique des élastomères (NR utilisé en majorité dans les pneus poids lourds). Cependant, il faut savoir que la composition réelle des pneus est largement gardée secrète par les manufacturiers, rendant par là même, leurs recyclages plus difficiles.

Le tableau 1. 5 donne les différents constituants d'un pneu pour véhicule léger en Europe.

**Tableau1.5:** Constitution moyenne en masse des pneus.

<b>Matériaux</b>	<b>Pneu Tourisme</b>	<b>Pneu poids lourd</b>
Elastomère	47%	43%
Noir de carbone	21,5%	21%
Acier	16,5%	27%
Textile	5,5%	-
Oxyde de Zinc	1%	2%
Soufre	1%	1%
Autres	7,5%	6%

**1. 4. 4 Valorisation du pneu**

Les plus grandes voies de valorisation que ce soit pour les déchets de pneumatiques ou pour les déchets de caoutchoucs industriels sont la valorisation énergétique et la valorisation matière, qui constituent de nouvelles perspectives et qui peuvent constituer une solution efficace aux problèmes cités préalablement.

- **Le réemploi** : rechapage, revente d'occasion, réutilisation en ensilage par les agriculteurs.
- **La valorisation énergétique** : le caoutchouc à un pouvoir calorifique élevé. Les déchets de pneus peuvent donc servir de combustible de qualité dans les cimenteries et chaudières industrielles.

- **La valorisation en matière** : broyage en poudre pour une utilisation en revêtement de sol.
- **La valorisation en travaux publics** : le broyage de pneus utilisés comme : remblais, confortement de digue et le recyclage sous forme de déchiquetés, granulats dans les applications du type enrobés ect [89].

## **Chapitre 2 :**

# Matériels et méthodes expérimentales

## **2. 1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur le charbon actif à base de déchet synthétique « pneu » et l'influence des principaux paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, les concentrations initiales du polluant, la masse de l'adsorbant et le pH sur l'élimination du phénol à partir de processus d'adsorption.

## **2. 2. Matériels et appareillage**

### **2. 2. 1. Matériels utilisés**

Les dispositifs expérimentaux sont:

- Bécher
- Erlenmeyer
- Ballon à fond plat
- Eprouvette graduée
- Fiole jaugée
- Pipette graduée
- Verre de montre
- Entonnoir
- Pissette
- Spatule
- Papier filtre type Wattman

### **2. 2. 2. Appareillage**

- Une balance analytique
- Four tubulaire programmable
- Une étuve type

- Un spectrophotomètre UV visible (voir Figure 2.1 ) : l'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est Proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché comme le montre la loi de Beer–Lambert

$$D_0 = \log I/I_0 = \epsilon l c \quad (2. 1).$$

$D_0$  : Densité optique.

$I$  et  $I_0$  : Intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence.

$l$  : épaisseur de la cellule de référence (cm).

$c$  : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mole/l).

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mole cm)[90].



**Figure 2 .1:** Spectrophotomètre UV visible.

- Un pH-mètre
- Un agitateur à thermocouple

### 2. 3. Les produits utilisés

- Charbon active a base de Déchet Synthétique (pneu) CAP
- Charbon active commercial CAC
- Phénol
- Acide phosphorique  $H_3PO_4$  (85%)

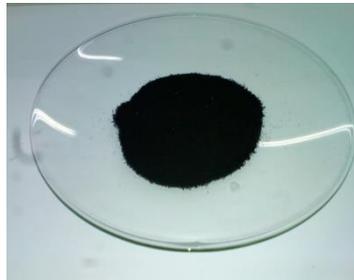
- Hydroxyde de sodium Na OH (0,1N)
- Acide Chlorhydrique H Cl pureté (37%, 0.1N)

## 2. 4. Le charbon active préparée

### 2. 4. 1. Préparation d'un charbon actif par activation chimique

#### A. Echantillonnage

Le précurseur à été abondamment lavé à l'eau distillée, puis mis à l'étuve à 105°C pendant 24 heures puis broyé jusqu'à l'obtention des particules de diamètre 300  $\mu\text{m}$ . Le broyat retenu et conserver à l'abri dans des flacons fermés hermétiquement.



**Figure 2. 2** : déchet synthétique D = 300  $\mu\text{m}$ .

#### B. Imprégnation

L'échantillon est traité chimiquement avec l'acide phosphorique. 1 g de broyat a été mixé avec 2 ml de solution d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%). L'imprégnation est réalisée pour des poudres de diamètre  $d = 300 \mu\text{m}$

La porosité dépend de la nature du précurseur, celle de l'adjuvante chimique et de son taux d'imprégnation. Cette dernière est réalisée des poudres particules de diamètre cité précédemment pendant un temps de 2 heures.



**Figure 2.3** : Dispositif d'imprégnation du précurseur (pneu) de  $D = 300 \mu\text{m}$ ,

$$t = 2 \text{ H}, T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$$

### C. Activation

Le mélange ainsi obtenue soumis à une montée de température jusqu'à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  sous flux de gaz inerte avec un débit de  $20 \text{ L/h}$ .

Enfin, le charbon est lavé à l'aide d'un soxhlet puis filtré, ensuite séché dans une étuve à  $120^\circ\text{C}$  durant deux heures. [20]

A partir de cette partie on a note le charbon active préparée a base de déchet synthétique par CAP

## 2.4.2. Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif préparé

### 2.4.2.1. Caractérisation texturale

#### A. Le pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est d'utiliser la méthode de dérive du pH (qui consiste à placer  $50 \text{ ml}$  de solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

0,1 mol/L en flacons fermés, le pH initial des solutions a été varié entre 2 et 11 par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 mol/L). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0.05g d'échantillon de matériau. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. Le  $pH_{pzc}$  est le point où la courbe pH final en fonction du pH initial intercepte la ligne  $pH_{final}$  égal au  $pH_{initial}$  [91].

### B. Surface spécifique par la méthode de BET

La structure poreuse des charbons actifs est déterminée par différentes méthodes d'adsorption physique [92]. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, y compris la surface des pores ouverts. La surface spécifique élevée des charbons actifs (de 200 à 2000  $m^2.g^{-1}$ ) provient de la structure microporeuse très développée de ces charbons. Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) [94]. Cette méthode repose sur les phénomènes d'adsorption résultant de l'attraction de molécules de gaz à la surface du solide. Le phénomène d'adsorption atteint rapidement un équilibre, mais dans le cas des charbons actifs (solides microporeux), cet équilibre peut se prolonger sur des temps très longs car la taille des micropores est du même ordre de grandeur que celui des molécules de gaz [94]. Tous ces paramètres peuvent être déterminés à partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'un gaz sur ce solide.

#### 2. 4. 3. Mesure de la densité apparente

Dans une éprouvette graduée, une masse de CAP occupera un volume  $V_a$ . La densité apparente peut être calculée au moyen de l'équation suivante:

$$\rho = \frac{m}{V_a} \quad (\text{g/cm}^2) \quad (2. 2).$$

#### 2. 4. 4. Mesure de la porosité

Pour mesurer cette grandeur, il suffit de mettre dans une éprouvette de 10 ml, une masse de CAP  $m_1$  équivalente à un volume de  $V_1$  de 1ml en suite d'ajouter du méthanol jusqu'à atteindre un volume  $V_2$  de 2 ml correspondant à une masse totale. La porosité est calculée au moyen de la formule suivante [95]

$$\varepsilon = \frac{\frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{méthanol}}} - V_2}{V_1} \quad (2. 3)$$

#### 2. 4. 5. Le rendement de synthèse des CAP

Le rendement de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu ( $m_1$ ) à celui du déchet synthétique brut ( $m_0$ ) [96]:

$$R(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (2. 4)$$

#### 2. 4. 6. Taux d'humidité

Nous avons placé une masse ( $m_0$ ) du charbon dans l'étuve à 105 °C, nous pesons la masse dans des temps jusqu'à une stabilisation de masse ( $m_f$ ). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante [97]:

$$H (\%) = (m_0 - m_f / m_0) \times 100 \quad (2. 5)$$

Où :

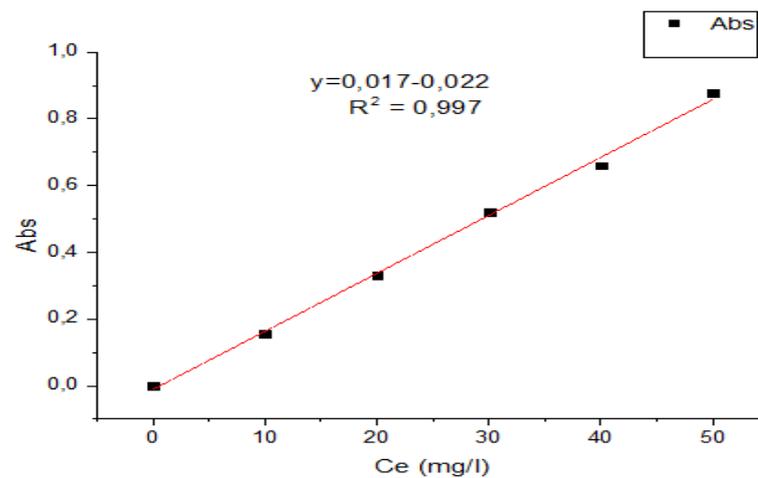
M1: la masse initiale du CA utilisée en (g).

M2: La masse du creuset rempli après séchage en (g).

M3: La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

### 2. 5. Préparation de la solution mère de phénol

La solution mère du phénol est préparée à raison de 50 mg/l dans l'eau distillée (pH= 6,07 ; T= 25 C° et conductivité = 3.6  $\mu$ S). Des dilutions successives sont réalisées (10; 20; 30; 40 ; 50 mg/l), afin d'établir le courbe d'étalonnage l'absorbance en fonction de la concentration en phénol.



**Figure 2. 4:** Courbe d'étalonnage du phénol testé

La concentration résiduelle du phénol est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible à  $\lambda=270$  nm. L'étalonnage est répété avant chaque série d'essai.

## 2. 6. Les cinétiques d'adsorption

Cette étude permet de suivre les variations de concentration de polluant en fonction du temps de contact. Le temps de saturation (ou équilibre) correspondant aux charbons est donc déterminé. Il s'agit du temps à partir duquel la concentration n'évolue plus. Cela est obtenu en traçant le rendement d'adsorption en fonction du temps  $t$ .

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant un même protocole expérimental. La détermination du temps correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour chaque adsorbant. La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou en multicouches.

L'étude de l'effet de contact est effectuée pour une masse d'adsorbant de 0,05 g et au pH égal à 5,87, température est de 25°C. Une concentration du phénol de 50 mg/l, et agitées à 200tr/min.

Des prélèvements sont effectués à différents intervalles de temps (5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 60 ; 120 ; 240 ; 360).



**Figure 2.5 :** Les prélèvements effectués au cours du temps.

La manipulation s'achève lorsqu'un équilibre est atteint. Celui-ci correspond à une concentration constante du composé organique en solution, soit à l'échelle de l'essai après une durée de 6 heures.

Les isothermes et la cinétique d'adsorption ont été étudiées pour avoir une information précise sur l'efficacité d'adsorption.

La capacité d'adsorption du phénol a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$qt = (C_0 - C_e) \times \frac{v}{m} \quad (2.6)$$

$qt$  : La quantité adsorbée à l'instant  $t$  (min) (mg/g).

$c_0$  : La concentration initiale en colorant (mg/l).

$c_e$  : La concentration en colorant à l'instant  $t$  (mg/l).

$v$  : Le volume de la solution (ml).

$m$  : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

Ou encore par la détermination du taux d'élimination du phénol, noté  $R$  et exprimé en pourcentage(%) [98].

### 2.6.1. Les rendements d'élimination du phénol

L'évolution du rendement d'élimination du phénol à l'équilibre est suivie la concentration :

$$R\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad (2.7)$$

Où :

$C_0$  : Concentration initiale du composé organique testé (mg/l).

$C_r$  : Concentration résiduelle du composé organique testé à l'équilibre (mg/l)[99].

## 2. 7. Influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption

L'étude de l'adsorption de phénol charbon active en poudre, implique de toute Pour étudier l'équilibre et la cinétique d'adsorption à une température constante 25°C, on va suivre la méthodologie suivante :

- 1) la masse initiale de charbon active.
- 2) la concentration initiale du polluant.
- 3) pH du milieu.

Pour étudier l'équilibre et la cinétique d'adsorption (à une température constante 25°C pour les trois effets premiers), on va suivre la méthodologie suivante :

### 2. 7. 1. Influence de la masse initiale de l'adsorbant

Les essais ont été réalisés par agitation de 50 ml de solution du phénol, avec différentes masses de charbon actif (0,02 ; 0,03 ; 0,06 ; 0,09 ; 0,12 ; 0,15), sous une agitation constante de 200 tr/min, pendant 1h, et au pH égal à 5.87 à température 25 °C en protégeant les échantillons contre les effets de la lumière.

### 2. 7. 2. Influence de la concentration initiale

Par contre, l'effet de concentration initiale est effectué à différentes concentrations du phénol (25, 50, 100 mg/l). La masse de l'adsorbant est de 0,05g, pH égal à 6, sous une agitation constante de 200 tr/min, à temps de 1 h et température 25 °C.

### 2. 7. 3. Influence du pH du milieu

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Des échantillon de charbon actif de masses toutes égales à 0,05 g ont été mélangés avec des volume de 50 ml de solution de phénol a 50 ml/l dans des bouteilles .le

pH des solution à été ajuste pour des valeurs suivantes : 2, 4, 6, 8, 10 et 12 en ajoutant soit quelques gouttes de solution concentration de HCl ou NaOH 0,1 M. Les mélanges ont été ensuite agites pendant 1 h , température 25 °C et sous une agitation constante de 200 tr /min.

Les solutions du phénol ont été séparées de l'adsorbant par les papiers filtres. Les concentrations résiduelles du phénol ont été déterminé par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon  $\lambda = 270 \text{ nm}$ .

## 2. 8. Les isothermes d'adsorption

Tracer une isotherme d'adsorption nécessite la détermination de la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre à une température donnée. Plusieurs méthodes d'obtention de l'isotherme d'adsorption ont été mises à jour.

L'exploitation des isothermes d'adsorption de charbon actif sont décrites par les lois de Freundlich et de Langmuir.

- Isotherme de Freundlich :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (2. 8)$$

Avec :

$q_e$  : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

$K_F$  : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

$n$  : paramètre énergétique de Freundlich, c-à-d l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

$C_e$  : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide

- Isotherme de Langmuir :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2. 9)$$

Avec :

$q_m$  : représente la capacité maximale d'adsorption.

$K_L$  : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption [99].

**CONCLUSION**

Ce chapitre nous a permis de passer en revue les principales méthodes analytiques adoptées au cours de notre travail. Les caractéristiques du phénol testé ainsi que leur milieu de dilution ont été décrit. De même, nous avons présenté les principales caractéristiques de **déchets synthétiques (pneu)**.

Les diverses méthodes de dosage du phénol apparaissent également dans ce chapitre. Les différentes étapes des essais d'adsorption sont enfin présentées

## Chapitre 3

# Résultats et discussions

**INTRODUCTION**

Dans le présent chapitre, nous proposons d'examiner le pouvoir de rétention et la cinétique d'adsorption des différents adsorbants (charbon actif commercial, charbon actif pneu) vis-à-vis du phénol en vue de son élimination. Nous avons été amenés à évaluer les différents paramètres relatifs aux isothermes de Freundlich et de Langmuir, ceux décrivant les cinétiques d'adsorption, ainsi que l'influence de certains paramètres à savoir la concentration initiale de polluant, l'effet de la masse, et enfin l'effet du pH.

**3.1. Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif préparé**

**3.1.1. Caractérisation texturale**

**a/ Titration de masse**

Le point de charge nulle est le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre.

Le charbon actif préparé à base de déchet synthétique a un caractère acide (pH=6,20). À l'inverse du charbon actif commercial est de caractère basique (8,36).

**Tableau 3.1:** Les valeurs du point de charge nulle des deux charbons actifs.

Les échantillons	CAC	CAP
$pH_{PZC}$	8,36	6,20

**b/ La surface spécifique**

Le tableau ci-dessous englobe les valeurs de la surface spécifique calculée par la méthode de BET, du volume poreux, méso, et microporeux pour le charbon actif préparé à base de pneu à 550°C.

Tableau 3.2 : La surface spécifique [100].

Surface spécifique BET	Volume poreux total (v poreux total)	Volume microporeux (v micropore)	V micro poreux /v poreux	Volume mésoporeux (v méso)	V méso/v poreux
550	770	0,544	0,018	0,519	95,40

3. 1. 2. Les caractéristiques physique du CAP

Tableau 3.3: Les caractéristiques physique du CAP

paramètres	Charbon actif(CAP)
Densité [g/cm <sup>2</sup> ]	0,20
Porosité	0,50063
Rendement [%]	88,11
Humidité [%]	0,047

3. 2. Cinétique d’adsorption

Les essais de la cinétique d’adsorption sont réalisés à l’aide d’un secoueur sur le quel sont places plusieurs flacons de capacité de 250 ml. L’objectif étant de déterminer les temps de pseudo d’équilibre adsorbant -adsorbat

Dans le cadré de cette étude, les courbes cinétiques sont présentes sous fourme de quantité adsorbée en fonction du temps  $q=f(t)$

Les cinétiques d’adsorption du phénol pour une teneur initiale en phénol égale à 50mg/l et pour une masse constante de l’adsorbant (0,05g) et au pH 6, à la température de 25<sup>0</sup>C. Le suivi de la teneur résiduelle en phénol a été effectué en fonction du temps d’agitation (360 min).

D’après, le tableau 2 (voir annexe) (la figure 3.1) représentée ci-dessous, nous pouvons remarque deux étapes :

- Premier étape : est rapide et corresponde a un transfert de l’adsorbat de la phase liquide a la surface de l’adsorbant au temps de 10 minutes. Ce phénomène constate pendent quelque minutes de la réaction,
- Deuxième étape : plus lente .cette zone corresponde à l’établissement d’un état de pseudo-équilibre entre la vitesse d’adsorption et de désorption

On remarque pour les deux charbons, une augmentation de la quantité adsorbée jusqu’à l’obtention de saturation correspondant à un temps de 60 min de l’ordre de 41 ,411

mg/g et 40,176 mg/g respectivement pour le CAC et le CAP. La valeur maximale des rendements correspondants à est de 82,823 % et 80,117 %.

Toutes les expériences d'adsorption seront faites pour un temps de contact adsorbant-adsorbat de 1 heure.

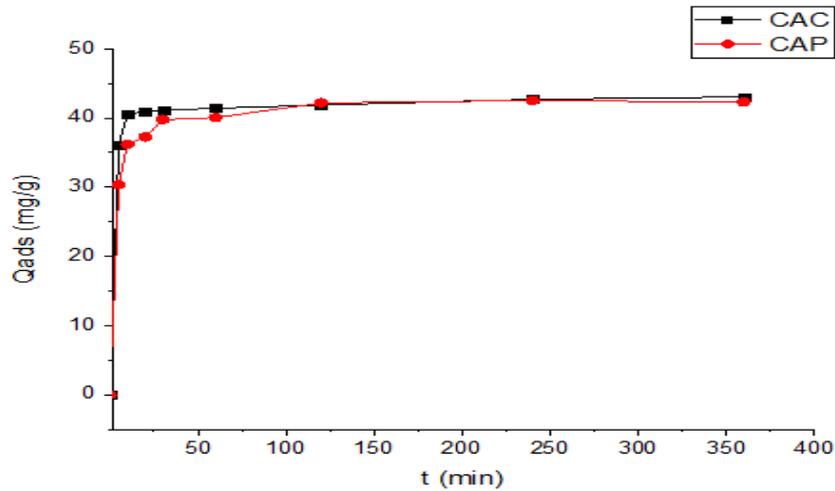


Figure 3.1: cinétique d'adsorption  $Q=f(t)$  du phénol sur CAP et CAC.

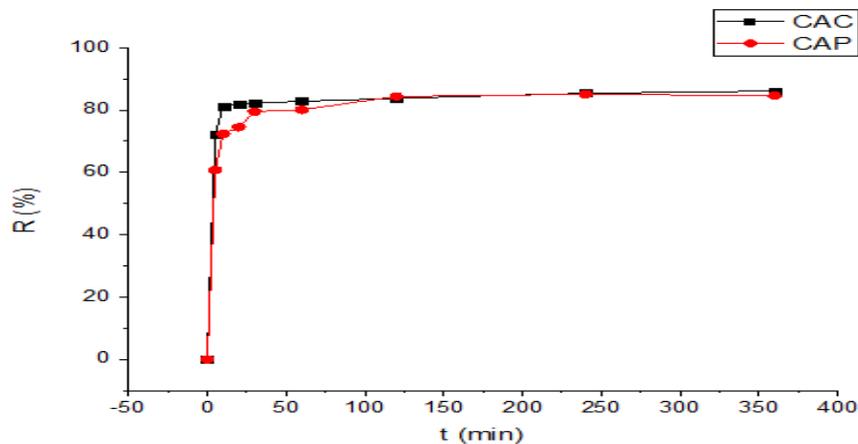


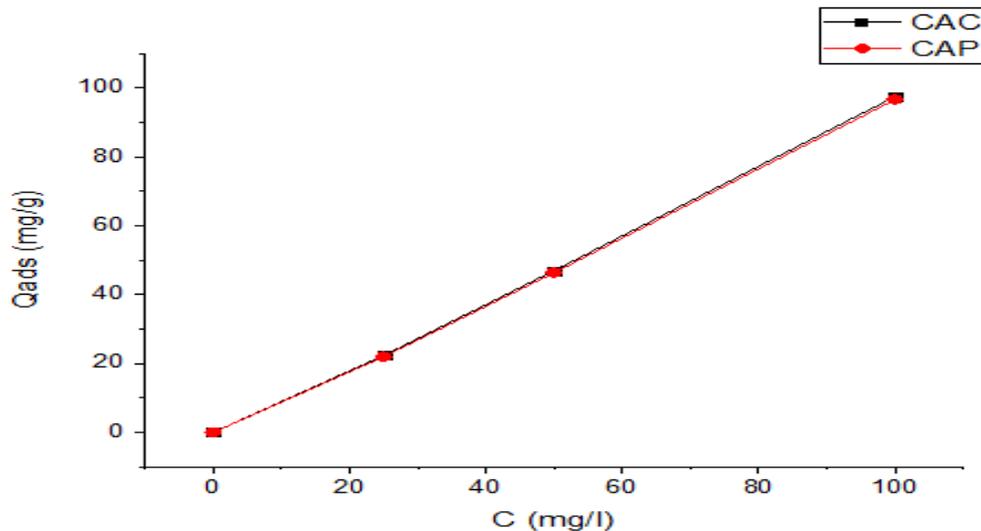
Figure 3.2: Rendement d'élimination  $R=f(t)$  du phénol sur CAP et CAC

### 3. 3. Influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption

#### 3. 3. 1. Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption

L'effet de concentration initiale est effectué à différentes concentrations du phénol (25, 50, 100 mg/l). La masse d'adsorbant  $m = 0,05g$ , temps =  $60min$ , pH égal à 6 et température  $25\text{ }^{\circ}C$ .

Selon les résultats présentés sur la (Figure 3. 3.) et le tableau 3 (voir annexe), nous pouvons constater que la capacité d'adsorption du phénol par les deux adsorbants CAC et CAP augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du phénol. L'augmentation de la concentration provoque l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion moléculaire du phénol en solution dans la surface de l'adsorbant.



**Figure 3.3:** Effet de la concentration initiale de phénol sur la capacité d'adsorption du phénol charbon actif CAC/CAP

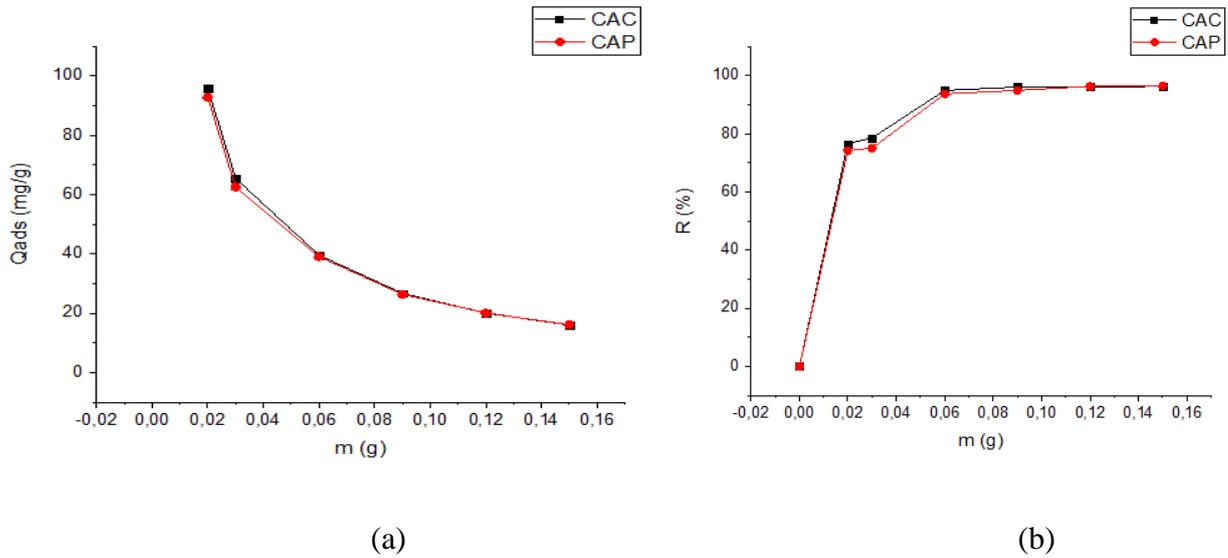
### 3. 3. 2. Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption.

L'effet de masse initiale est effectué à différentes masses de charbon actif variant entre 0,02 et 0,15g et de concentrations du phénol 50 mg/l, temps =  $t_{eq}$ , pH égal à 6 et température 25 °C.

D'après les tableaux 3 (voir annexe) et la figure (3.4), qui montrent les résultats obtenus pour chaque prélèvement et la variation du rendement d'élimination du phénol en fonction de la masse des adsorbants, nous remarquons que :

Le maximum d'efficacité est obtenu par le charbon actif CAC qui est de l'ordre de 96.35% et le charbon actif préparé CAP est de 96.74 % pour une masse de 0.15g. Nous constatons qu'en augmentant la dose de charbon actif, quantité d'adsorbée du phénol diminue jusqu'au 16.05 et 16.07 mg/g respectivement pour les CAC et CAP. Cette

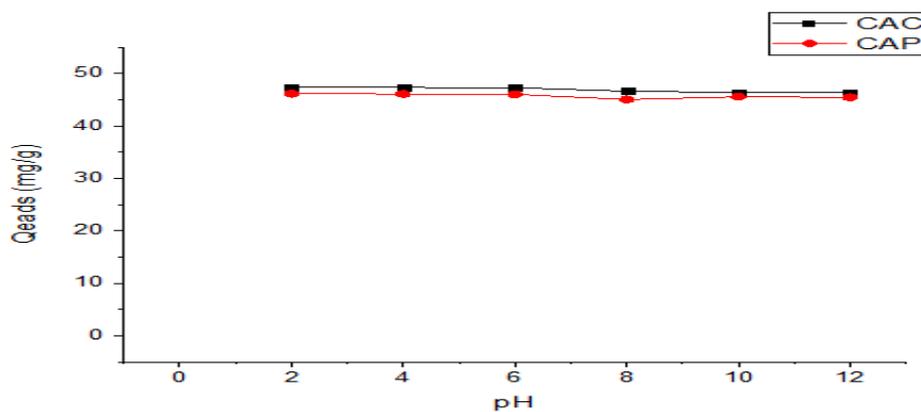
diminution peut être expliquée par une disponibilité en nombre de liaison actifs sur la surface d'adsorbant.



**Figure 3.4 :** Courbes représentant la (a) quantité d'adsorbées, (b) le Rendement d'élimination du phénol sur CAP et CAC en fonction des masses

### 3. 3. 3. Effet de pH sur la capacité de l'adsorption

L'effet de pH est effectué à échantillon de charbon actif de masses toutes égales à 0,05 g avec des volumes de 50 ml de solution de phénol a 50 mg/l. Le pH des solutions à été ajuste pour des valeurs suivantes : 2, 4, 6, 8, 10, et 12. Temps = 60min, pH égal à 6 et température 25 °C.



**Figure 3.5** Capacité d'adsorption du phénol sur CAP/CAC en fonction de pH

En général, on remarque que le pH n'a aucun effet sur l'adsorption du phénol sur nos charbons actifs. Les résultats de la variation du taux d'adsorption du phénol en fonction du pH sont représentés graphiquement dans les figures (3.5).

### 3.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

#### 3.4.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [101]. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Avec:

$q_e$ : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg /g).

$t$ : le temps de contact (min).

$K_1$ : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>).

L'intégration de l'équation (3. 2) donne.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3.2)$$

Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau (3. 4) les figures (3.5 ) et (3. 6) au dessous

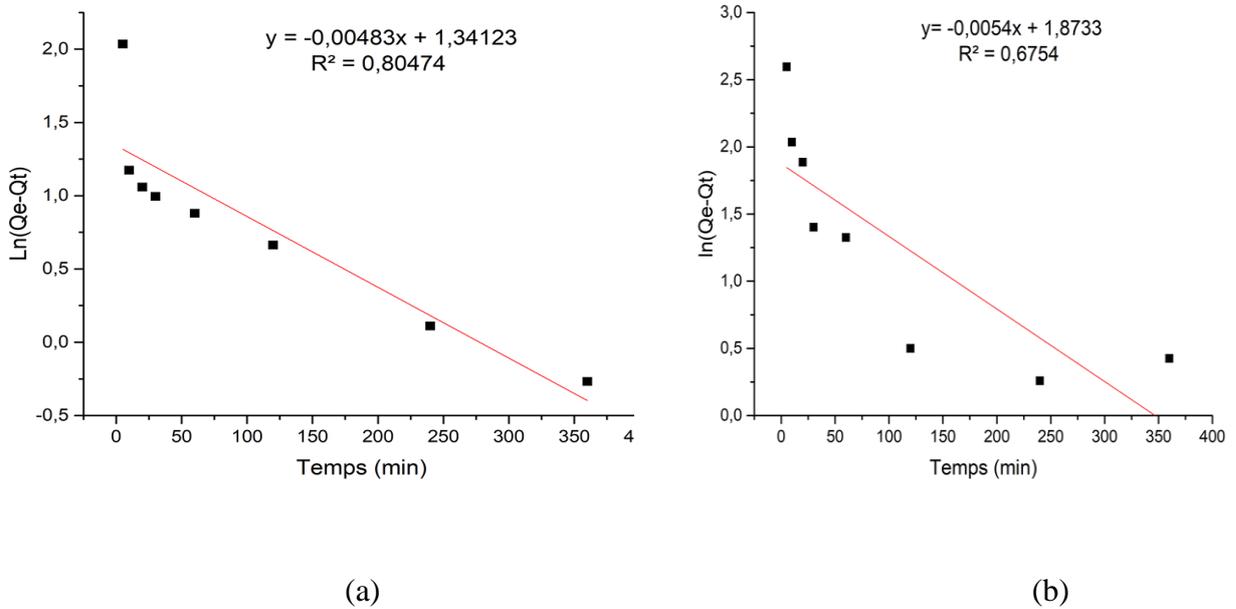


Figure 3. 6 : Cinétiques de pseudo premier ordre (a) : CAC et (b) : CAP

### 3. 4. 2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre (eq 3. 3) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites [102] d'énergie faible.

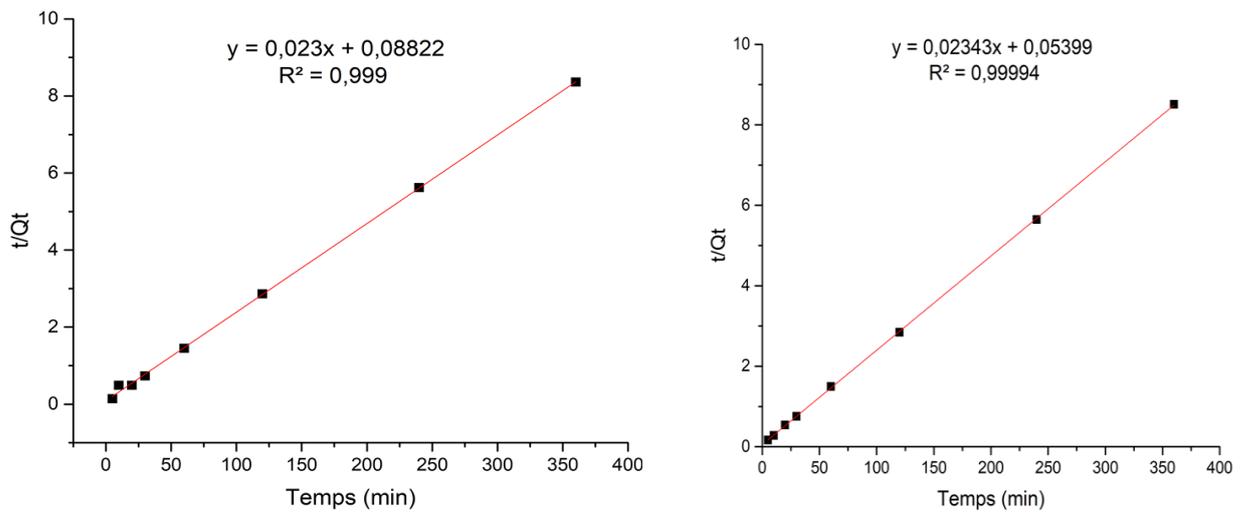
$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3. 3)$$

L'intégration de l'équation (3. 3) donne

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (3. 4)$$

**k<sub>2</sub>**: Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g.mol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

**q<sub>e</sub>**: quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).



(a)

(b)

Figure 3. 7 : Cinétiques de pseudo deuxième ordre (a) : CAC, (b) :CAP.

Tableau 3. 4: Les constantes et les coefficients de corrélations de premier et second ordre pour le charbon actif commercial CAC et préparée CAP

Concentration n mg/l	Charbon active	Pseudo-ordre 1			Pseudo-ordre 2		
		Qe (mg/g)	K <sub>1</sub> (L . mn <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Qe (mg/g)	K <sub>2</sub> (L . mn <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
50	CAP	44,700	0,0054	0,6754	18,521	0,0234	0,999
	CAC	43,01	0,043	0,8047	11,36	0,023	0,999

Nous pouvons constater que les cinétique d’adsorption sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-ordre 2 et suit le model de Freundlich avec de coefficient de corrélation tous égale à 0,999 pour une concentration de 50 mg/L

3. 5. Modélisation des isothermes d’adsorption du phénol sur Charbon active

Les isothermes d’adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l’identification du type d’adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir, Freundlich et , elle sont permis de calculer la capacité maximale d’adsorption ainsi que les paramètres d’adsorption.

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant une masse de l’adsorbant 0,50 g dans des solutions du phénol à même concentrations de 50 mg/l. L’adsorbant et l’adsorbât ont été mis en contact pendant 1 heures sous une agitation de 200tr/min. Après détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d’une part l’évolution de  $\ln q_t$  en fonction de  $\ln C_e$  selon le modèle de Freundlich et d’autre part, l’évolution de  $C_e / q_t$  en fonction de  $C_e$  selon le modèle de Langmuir et l’évolution de  $q_t$  en fonction de  $\ln$ . Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (3 .5) et (3. 6) au dessous.

Les résultats pour les deux charbons actif sont représentés sous forme des courbas voir figures ci-dessous et tableur (4)

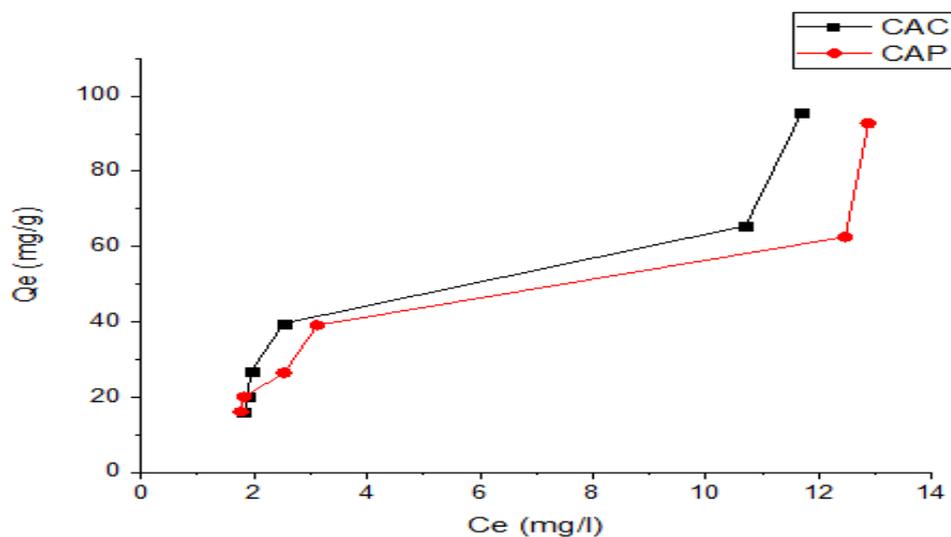


Figure 3. 8 isothermes d’adsorption  $Q_e=f(C_e)$  pour CAC et CAP

L’examen les deux courbe pour les deux charbons actifs CAC et CAP sur le phénol montre que l’allure de ces isothermes est du type L.

L'allure de la courbe montre une forte augmentation des polluants sur les deux charbons actifs en fonction de la concentration du phénol jusqu'à l'atteindre d'un palier, au-delà l'adsorption devient constante. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à partir d'une certaine quantité de phénol fixe, les sites de l'adsorbant vont être saturés.

**Tableau 3. 5:** Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich et du modèle d'après l'adsorption du phénol sur CAP avec une agitation de 200 tr/min.

Charbon active	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{max}$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
CAC	333,33	0,036	0,806	14,18	0,727	0,871
CAP	250	1	0,855	13,27	0,705	0,703

## **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif de cette étude consiste premièrement, la préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet synthétique (pneu) à fin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux, et comparaison avec charbon actif commercial. Deuxième étape c'est l'application de ces adsorbants dans l'adsorption du phénol dans les rejets des eaux usées des rejets des industries.

Cette étude a montré qu'on peut valoriser un charbon actif préparé à partir de déchet synthétique (pneu) possédant une surface spécifique de l'ordre de  $770 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

Pour l'activation chimique du charbon actif préparé, les résultats montrent une faible acidité de(CAP) par contre, le charbon commercial est fortement basique.

Point de vue expérimental, la cinétique d'adsorption des charbons actifs montre qu'un temps de 60 min est suffisant pour atteindre le pseudo-équilibre.

La cinétique d'adsorption montre aussi que le processus de l'élimination du phénol pour les deux charbons est presque le même, est rapide.

L'isotherme d'adsorption du phénol est liée relativement aux pH acides pour un rendement respectivement de 92.70 et 90.94 % respectivement pour les deux charbons (CAC, CAP).

La modélisation de l'isotherme de Langmuir et Freundlich on été employé pour d'écrire les résultats expérimentaux de cette étude et montre que le modèle de Langmuir réponds le mieux pour le CAP alors que le modèle de Freundlich est le plus représentatif pour le CAC.

# Annexe

1. Tableaux de récapitulation de la courbe d'étalonnage du phénol

Cc (mg/l)	5	10	20	30	40	50
Abs	0,157	0,33	0,52	0,66	0,877	0,157

2. Tableaux de récapitulation de la cinétique d'adsorption de CAC /CAP

t (min)	CAC			CAP		
	C (mg/l)	Q (mg/g) CAC	R%	C (mg/l)	Q (mg/g) CAC	R%
0	0	0	0	0	0	0
5	13,823	36,176	72,352	19,588	30,411	60,823
10	9,411	40,588	81,176	13,823	36,176	72,352
20	9,058	40,941	81,882	12,764	37,235	74,470
30	8,882	41,117	82,235	10,235	39,764	79,529
60	8,588	41,411	82,823	9,941	40,058	80,117
120	8,117	41,882	83,764	7,823	42,176	84,352
240	7,294	42,705	85,411	7,470	42,529	85,058
360	6,941	43,058	86,117	7,705	42,294	84,588

3. Tableaux de récapitulation de l'effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption

		<b>Q (mg/g)</b>		
		25	50	10
<b>CAC</b>	<b>Ct</b>	1,764	4,588	6,235
	<b>Qt</b>	23,235	45,411	93,764
	<b>R%</b>	92,941	90,823	93,764
<b>CAP</b>	<b>Ct</b>	3,176	7,411	12,705
	<b>Qt</b>	21,823	42,588	87,294
	<b>R%</b>	87,294	85,176	87,294

4. Tableaux de récapitulation de l'effet de la masse sur la cinétique d'adsorption

		<b>m (g)</b>	<b>0</b>	<b>0,02</b>	<b>0,03</b>	<b>0,06</b>	<b>0,09</b>	<b>0,12</b>	<b>0,15</b>
<b>CAC</b>	<b>Ct</b>	0	11,705	10,705	2,5294	1,941	1,882	1,823	
	<b>Q (mg/g)</b>	0	95,735	65,490	39,558	26,699	20,049	16,058	
	<b>R%</b>	0	76,588	78,588	94,941	96,117	96,235	96,352	
<b>CAP</b>	<b>Ct</b>	0	12,882	12,470	3,117	2,529	1,823	1,764	
	<b>Q (mg/g)</b>	0	92,794	62,549	39,068	26,372	20,073	16,078	
	<b>R%</b>	0	74,235	75,058	93,764	94,941	96,352	96,470	

5. Tableaux de récapitulation de l'effet du pH sur la cinétique d'adsorption

	pH	2	4	6	8	10	12
CAC		2,588	2,6470	2,705	3,352	3,588	3,647
	Q (mg/g)	47,411	47,352	47,294	46,647	46,411	46,352
	R%	94,823	94,705	94,588	93,294	92,823	92,705
CAP		3,823	3,882	3,941	4,941	4,411	4,529
	Q (mg/g)	46,176	46,117	46,058	45,058	45,588	45,470
	R%	92,352	92,235	92,117	90,117	91,176	90,941

6. Tableaux de récapitulation de l'isotherme d'adsorption

CAC	Ce mg/l	0	11,705	10,705	2,5294	1,941	1,882	1,823
	Q (mg/g)	0	95,735	65,490	39,558	26,699	20,049	16,058
CAP	Ce mg/l	0	12,882	12,470	3,117	2,529	1,823	1,764
	Q (mg/g)	0	92,794	62,549	39,068	26,372	20,073	16,078

## Référence

---

- [1]: M. Auta, B.H. Hameed .Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352–361.
- [2] : Uddin M. T., Islam M. S., Abedin M. Z., *J. Eng. Appl. Sci.* 2(2) (2007) 11-1.
- [3]: Ahmaruzzaman M., *Colloid Interface Sci.* 143 (2008) 48-67.
- [4] : Yamasaki H., Makihatal Y., Fukunaga K., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*83 (2008) 991-997.
- [5]: Okasha A. Y., Ibrahim G. H., *EJEAF Che.* 9 (4) (2010) 796-807.
- [6] Kumar S. D., Subbaiah V. M., Reddy A. S., Krishnaiah A., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 972-981.
- [7] : Kumaran P., Paruchuri Y. L., *Water Res.* 31 (1996) 11-22.
- [8] : Li Z., Burt T., Bowman R.S., *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3756-3760.
- [9]: Yapar S., Klahre P., Klumpp E., *Turkish. J. Eng. Env. Sci.* 28 (2004) 4-48.
- [10] :Akçay M., *J. Colloid Interf. Sci.* 280 (2004) 299-304.
- [11]: Hao O. J., Kim H., Chiang P. C., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30 (2000) 449-505.
- [12] :M. Idrissi., Y. Miyah., M. Chaouch., A. El Ouali Lalami., S. Lairini., V. Nenov., F. Zerrouq., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2309-231.
- [13] : Roostaei N., Tezel H., *J. Environ. Manage.* 70 (2) (2004) 157-164.
- [14] : Hameed B. H., Rahman A. A., *J. Hazard Mater.* 160 (2008) 576-581.
- [15] : Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M., et Adrian, D. D. (1999). A Review of potentially low-cost sorbent for heavy metals. *Water Res.* 33 : 2469-2479.
- [16] : Fiset J. F., Ben Cheikh R., et Tyagi R. D. (2000). Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur les sciures et les écorces de bois. *Rev. Sci. Eau*, 13(3) : 323-347.
- [17] : James K. (1986). Pesticides in soil and water. In W.D. Guenzi. Soil Science Society of America, Madison WI.
- [18] : Paradas E.G, Sanchez M.V., Cicciana M.S., Sanchez J.C, Perez M.F. (1993). *Chem. Technol. Biotechnol.*, 56, 67.
- [19] : Kula I., Ugurlu M., Karaoglu H., et Celik A. (2008). Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Bioresource Technol.* 99 : 492-501.

## Référence

---

- [20] : Bouchenafa-Saib N., Gronge P., Verhasselt P., Addoun F., Dubois V. (2005). Effect of oxidant treatment of date pits active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzène. *Applied catalysis A: General*. 286: 167-174.
- [21] : Desjardins R. Le traitement des eaux 2ème édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal , (1990).
- [22] : El Azzouzi M., Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état. (1999).
- [23] : Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., *J. Chemosphere*, **48**, 1081–1088, (2002)
- [24] : S. Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras-Algérie, 2013.
- [25] : V.K. Gupt, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [26] : B. M. Groy, techniques de l'ingénieur, spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible 1978.
- [27] : B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.
- [28] : B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994.
- [29] : M. Djabbar, Argile de Maghnia : Purification et adsorption des polluants, Thèse de Doctorat, Université d'Oran-Algérie, 2014.
- [30] El Madani M., Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état (2004).
- [31] : D. R. Browing, *Methodes Spectroscopique*, Edition Masson cie. (1974).
- [32] : S. Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras-Algérie, 2013.
- [33] : Mekaoui M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état. (2001).
- [34] : Rachidi M. H. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA. (1994).
- [35] : N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate calcium hydroxyapatite et charbon actif, Diplôme de Magister, université Mouloud Mameeri Tizi ouzo-Algérie, 2012.

## Référence

---

- [36] :Lauwerys R. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3e édition, Masson, Paris. (1990).
- [37] :G.Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Diplôme de Magister, Université Farhat Abbas Sétif- Algérie, 2014.
- [38] :S. Bouranene, P. Fievet, A. Szymczyk, Investigating nanofiltration of multi-ionic solutions using the steric, electric and dielectric exclusion model, Chem. Eng. Sci. 64 (2009) 3789-3798.
- [39] : S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, M. Cherifi, Valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes, Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen. (2007) 187 – 192.
- [40] : R.J.NEWCORNBE, R.M. Wrichett, J. MWILSON, A. Adenaro; manipulation de chimie physique,traduction française par S.Coubert, 1964.
- [41] :Krupka. KM.,. Understanding variation in partition coefficient, kd, Values. Enviromental protection Agency. (1999).
- [42] : El M'rabet M., Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, aguadir, (2002).
- [43] : Gao J. P., Maguhn J., Spitzauer P., J. Water Research, 32, 1662-1672, (1998).
- [44] :Suzuki, M. 1990. Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam.
- [45] : E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg -Tunis ,2011.
- [46] : N.Bouanimba ,Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine-Algérie,2009.
- [47] :Cooney, D.O., 1999. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- [48] :Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2002).
- [49] :Monarrez I. M., Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse d'octrat, institue agronomique Paris – Grignon (2004).

## Référence

---

- [50] : S.HADDOUM, S.SELATNIA, Biosorption du plomb sur une biomasse (*Pleurotus Mutilus*), mémoire de magistère, école nationale supérieure polytechnique, 2005, p 28.
- [51] : A.BOUCIF, ALLAM, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, 2008, pp 13-14.
- [52] : GILES C H., SMITH D., (1974). *Colloid Interf, Sci*, Vol 47, p755-765.
- [53] : M. L.Sekirifax;étude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux de dattes, application au traitement d'effluent aqueux, thèse de doctorat Université Badji MokhtarAnnaba, 2012.
- [54] : M.Ziati; Adsorption et électro-sorption de l'arsenic (III) surcharbon à base de noyaux de dattes activéthermiquement et chimiquement; thèse de doctorat,Université Badji MokhtarAnnaba, 2012.
- [55] :F.Bouzza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Diplôme de Magister, Université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen-Algérie, 2012.
- [56] : Weber W.J., Mc Ginlet P., KTZ L. E. (1991). Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport, *Water Research*, 25 (1991), 499-528.
- [57] : S.Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras-Algérie, 2013.
- [58] Dipa G., Krishna G. B., *J. Applied Clay Science*, 20, 295-300, (2002).
- [59] Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., *J. African journal of science and technology*, 2, 1-7, (2001).
- [60] : .M.Dogan; M.Alkan; Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite; *journal of colloid and interface science*; 267(2003) 32-41.
- [61] :.F.A.Al-Rub; M.Kandah; N.Al-Dabaybeh; Nickel removal from aqueous solutions using sheep manure wastes; *Engineering in life science*;2(2002)111-116.
- [62] : Demirbas A., Sari A., Isildak O., *J. hazardous Materials B*, 135, 226-231, (2006).
- [63] :Hinderso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, N. 2001. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 46: 788-791.
- [64]:O.Hamdaoui,*J. Hazard;Materials*;135(2006)264-273.
- [65] :E. Labbe, F. Bedioui, S. Devynck, *J. Electroanal. Chem* 1989 ; 274- 279.
- [66] :F. Edeline , L'«épuration physico-chimique des eaux» Théorie et technologie TEC et

## Référence

---

- [67] : A. Pichard, M. Bisson, R. Diderich, G. Lacroix, J.P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud et C. Villey, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Phénol, <http://www.ineris.fr>.
- [68] : M. Ehtash, “Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants”, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, France (2011).
- [69] : A. William Johnson . Invitation à la chimie organique‘ Deboech 1ère édition 2003
- [70] : B. Charriere, “Les composés phénoliques marqueur s de la matière organique terrestre dans deux écosystème marins : le delta du Rhône et le pro delta de la Têt”, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, Université de Perpignan, France (1991).
- [71] : L.A. Pacheco Palencia, “Chemical characterization, bioactive properties and pigments stability of polyphenolics in ACAI (Euterpe Oleracea Mart)”, PhD Thesis, Texas A&M University, U.S.A (2009).
- [72] :A. Pichard, M. Bisson, R. Diderich, G. Lacroix, J.P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud et C. Villey, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Phénol, <http://www.ineris.fr>
- [73] : Phenol, <http://en.wikipedia.org/wiki/Phenol> mars (2015).
- [74] : S.MOUSSAOUI, Valorisation des palmes sèches du palmier dattier dans le traitement des eaux contaminées par phénol, mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2012, p,2.
- [75] : F.Berne, J.Cordonnier, Industrial water treatment, Paris Edition Technip 1995
- [76] : L. YOUCEF, S.ACHOUR. Etude de l'élimination des fluorures des eux de boisson par adsorption sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 03, Université de Biskra, 2004.
- [77] :Coulson J.M., Richardson J.F. (1979). Chemical Engineering, vol 3 2nd Edition, (1979).
- [78] :Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat.
- [79] : H.A.SLASLI, 2002, Modélisation de l'adsorption par les charbon active microporeux :approches théorique et expérimentale, thèse de doctorat de Neuchâtel
- [80] : T. Wigmans ; Carbon, 27, 13, (1989).
- [81] :R.Perrin,S.J.pierre;chimie industrielle;2ème édition,199

## Référence

---

- [82] :Williams, P.T., Bottrill, R.P. “Sulfur-polycyclic aromatic hydrocarbons in tyre pyrolysis oil”, *Fuel*, V. 74, Issue 5, (1995), 736-742.
- [83] : D.S., Bearing capacity and settlement of tire reinforced sands. *Geotextile and Geomembranes* 22 (5) (2004), 439–453.
- [84] : Huang, B., Li, G., Pang, S.S., Eggers, J., Investigation into waste tire rubber- filled concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering, ASCE* 16 (3) (2004), 187–194
- [85] : J. Y. Wu, M Tsai, Feasibility study of a soil-based rubberized CLSM, *Waste Management* 29 (2009) 636–642.
- [86] : Echt, A., *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*; Bureau internationale du travail, Directeur Jeanne Mager Stellman: Genève, 2000, Volume 3.
- [87] : Michelin France-Pneu : pneumatique, pneus auto voiture, 4x4, moto [en ligne]. <http://www.michelin.fr/michelinfr/index.jsp> (consulté le 15 janvier 2005)
- [88] : N.T. Long, *Le Pneusol : recherches -réalisation –perspective*, Thèse de doctorat préparée au LCPC, présentée à l'INSA Lyon, 1993.
- [89] : Sakada, F., « Etude de la dégradation contrôlée de polydiènes : Application au recyclage des déchets pneumatiques », Thèse doctorat, Université de Maine (2010).
- [90] : S.MOUSSAOUI, Valorisation des palmes sèches du palmier dattier dans le traitement des eaux contaminées par phénol, mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2012, p,2.
- [91] : Jin Y. and Row K.H. (2005). Adsorption Isotherm of Ibuprofen with Molecular Imprinted Polyme, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol.22, No.2, pp.264 -267.
- [92] : Z. RYU, J. ZHENG, M. WANG, B. ZHANG (2000), Nitrogen Adsorption Studies of PAN-Based Activated Carbon Fibers Prepared by Different Activation Methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, 230, 312 – 319
- [93] : S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. J. TELLER (1938), Adsorption of Gases in Multimolecular Layers *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 – 319
- [94] : J. J. FREEMAN, J. B. TOMLINSON, K. S. W. SING, C. R. THEECHARIS (1993), Adsorption of nitrogen and water vapour by activated Kevlar® chars. *Carbon* 31, 865 – 869
- [95] : KANOURI Rima et LABIDE Abdelhamid, Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, mémoire master université Kasdi Merbah Ouargla, 201 3, p,14.
- [96] : CHENINE Mouad, Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant), mémoire master, université kasdi merbah ouargla, Pg 18.

## Référence

---

[97] : S. Bouranene, Le Charbon Actif, document HYDROSID, Société Algérienne de Traitement des eaux, Annaba. Algérie. (2002).

[98] : Chaheb Naima, L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt, mémoire en master, Université Mohamed Khider – Biskra, pg 22.

[99] : Madani Med amine, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants( charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), mémoire master, Université Mohamed Khaider – Biskra , pg (39 ; 40).

[101] : Z. Chennouf-Abdellatif, B. Cheknane , F. Zermane, E.M. Gaigneaux A.B. Hadj Sadok , O. Mohammedi and N. Bouchenafa-Saib Preparation of activated carbon based on synthetic and agricultural wastes: application to the adsorption of methyl orange

[101] : J. Baliti ,A.Asnaoui,S.Abouarnadasse,L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering(IJIRAE),Université Moly Ismail Meknes,2014.

[102] : A.Aarfane, A.Salhi, M.El Krati,S.Tahiri,M.Monkade, E.K.Lhadi, M. Bensitel,Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers,Rapport bibliographique ,Université de Maroc,2014.