

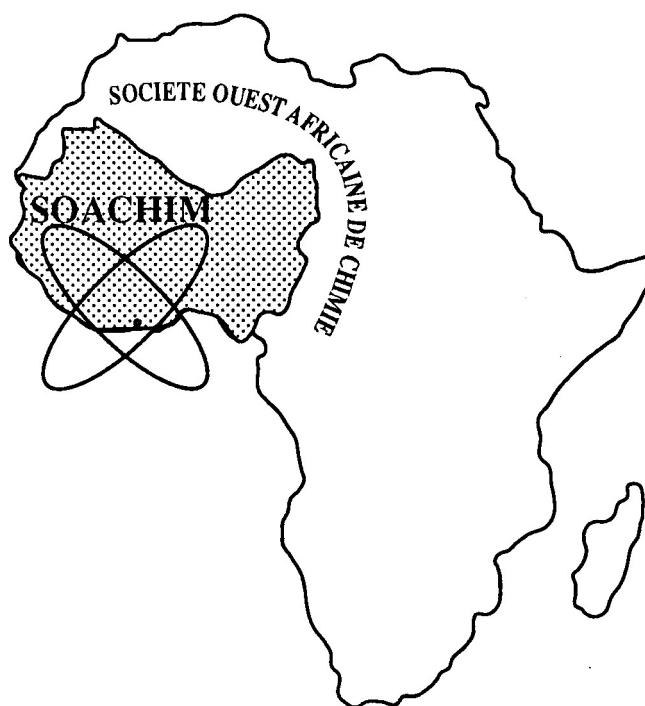
Etude d'adsorption du phénol, du 4-chlorophénol et du 4-nitrophénol sur deux charbons actifs préparés à partir des tourteaux de karité (CA-K) et des graines de coton (CA-C) : étude cinétique

Ibrahim Tchakala, Mande Seyf-Laye Alfa-Sika, Diyakadola Dihéénane Bafai, Tomkouani Kodom, Moctar L. Bawa, Gbandi Djaneye-Boundjou

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2019), 047 : 40 - 51

24^{ème} Année, Juin 2019



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

Site Web: <http://www.soachim.org>

Etude d'adsorption du phénol, du 4-chlorophénol et du 4-nitrophénol sur deux charbons actifs préparés à partir des tourteaux de karité (CA-K) et des graines de coton (CA-C) : étude cinétique

Ibrahim Tchakala^{1*}, Mande Seyf-Laye Alfa-Sika², Diyakadola Dihéénane Bafai³, Tomkouani Kodom¹, Moctar L. Bawa¹, Gbandi Djaneye-Boundjou¹

¹Laboratoire de chimie de l'Eau, Faculté Des Sciences, Université de Lomé, BP : 1515 Lomé TOGO

²Faculté des Sciences et Techniques, Université de Kara, Togo BP 404 Tel : +228 26610266

³Laboratoire de Gestion, Traitement et Valorisation de déchets, Université de Lomé, 1515 Lomé

(Reçu le 02/03/2019 – Accepté après corrections le 05/07/ 2019)

Résumé : Le présent travail consiste à l'utilisation des charbons actifs (CAK) et (CAC) pour l'élimination du phénol et quelques dérivés. Les charbons actifs CA-K et CA-C présentent respectivement les caractéristiques suivantes : les surfaces BET sont égales à 1148 m².g⁻¹ et 584 m².g⁻¹, les volumes poreux de 0,607 cm³.g⁻¹ et 0,298 cm³.g⁻¹. Ces charbons actifs sont essentiellement microporeux avec le volume de micropores représentant plus de 70% du volume total des pores. L'étude menée en "méthode batch" a permis de déterminer les temps de contact dont les valeurs varient selon le charbon actif et selon le type de composé. Une étude systématique a permis d'évaluer l'influence de la masse des charbons actifs et du pH initial de la solution sur la capacité d'adsorption de ces polluants. L'établissement des isothermes d'adsorption a montré que l'adsorption de ces polluants est bien décrite par les modèles à l'équilibre de Langmuir et de Freundlich. Il ressort de cette étude que les charbons actifs CA-K et CA-C sont capables de retenir les polluants phénoliques. Avec les capacités maximales d'adsorption comprises entre 17,8 mg/g et 26,9 mg/g, les charbons actifs CAK et CAC peuvent être utilisés pour l'élimination des composés phénoliques contenus dans les eaux.

Mots clés : modèle cinétique, charbons actifs, phénol et dérivés, isothermes d'adsorption.

Adsorption study of phenol, 4-chlorophenol and 4-nitrophenol onto activated carbons prepared from the Shea cake (CA-K) and cottonseed cake (CA-C): kinetic study

Abstract : Activated carbons prepared from Shea cake (CA-K) and cotton cake (CA-C) were investigated for removal of phenol and some derivatives. The two activated carbons were prepared by chemical activation using phosphoric acid as activation agent. Chemical characteristics of these activated carbons was monitored by Bohem titration and the method of Lopez-Ramon et al. while surface areas of the samples were determined by nitrogen adsorption/desorption isotherm measurement. The removal of phenolic compound was studied using batch reactor. Activated carbons CA-K and CA-C have the following characteristics: BET surface and the pore volumes are respectively 1148 m²/g and 0.607 cm³/g for CA-K, 584 m²/g and 0.298 cm³/g for CA-C. The two activated carbons are microporous activated carbon with micropores volume representing more than 70% of the total pore volume. The nature of the activated carbon and the pollutants are the key factors influencing the contact time. The study of adsorption isotherms showed that the adsorption of phenolic compound is well described by the kinetic models of Langmuir and Freundlich. According to the maximum adsorption capacities between 17.8 mg / g and 26.9 mg / g, the activated carbons CA-K and CA-C can be used for the removal of phenolic compounds from water.

Keywords: kinetic model, charcoal CAK CAC, phenolic compound, adsorption isotherms.

* Auteur de correspondance : Tel : (+228) 23 20 24 30, Email : ibrahimtchakala@gmail.com

1. Introduction

Le problème de la pollution de l'eau est un grand défi de notre temps. En raison de la croissance démographique rapide, la demande en eau est plus élevée chaque jour. L'utilisation accrue des ressources en eaux s'accompagne inévitablement d'un rejet massif d'eaux usées contenant de grandes quantités de contaminants organiques qui représentent un risque sérieux pour la santé publique et l'environnement. Le rejet des eaux usées chargées en substances polluantes, dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable est un motif de préoccupation croissant, compte tenu des effets indésirables qu'elles peuvent engendrer sur l'environnement et sur la santé [1]. En effet, de nombreux composés organiques, non biodégradables, se retrouvent en faible concentration dans les cours d'eau et les nappes souterraines [2,3]. Ils traversent même les stations d'épuration sans être dégradés, ils résistent à l'autoépuration et représentent un risque pour l'environnement [4]. En raison de leur toxicité, de leur persistance, de leur bioaccumulation, ils sont de nature à engendrer des nuisances même lorsqu'elles sont rejetées en très faibles quantités [5]. Le phénol est aisément absorbé par voie percutanée et digestive, les vapeurs phénoliques passant facilement dans la circulation pulmonaire. Après absorption d'une dose sublétales, la plus grande partie du phénol est oxydée ou transformée en sulfo- et glucuroconjugués ou autres, puis excrétée par l'urine sous cette forme conjuguée. Une petite fraction est excrétée sous forme libre. Les effets toxiques du phénol sont directement liés à la concentration de phénol libre dans le sang [6]. Par ailleurs, en vue de préserver la qualité de notre environnement ainsi que la santé publique, les réglementations se rapportant au traitement de l'eau destinée à la consommation sont de plus en plus draconiennes, tout particulièrement en ce concerne la présence de résidus issus de pesticides (0,1µg/L maximum), du phénol ou des dérivés phénoliques (0,5mg/L) [1,7]. Il s'avère donc indispensable de traiter les eaux résiduaires contenant ces polluants phénoliques. Il existe de nombreuses méthodes disponibles pour le traitement du phénol et de ses

dérivés. C'est le cas par exemple de l'adsorption sur charbon actif [8–10], photocatalyse [11,12], précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), l'osmose inverse, l'incinération, traitement aérobie et anaérobie. Mais parmi ces méthodes, l'adsorption sur charbon actif a été utilisée intensivement due à l'efficacité et à la grande capacité d'adsorption de ce matériau [13,14]. La présente étude a pour but de caractériser les performances des charbons actifs CA-K et CA-C préparés respectivement à partir de tourteaux de karité et des tourteaux de graines de coton vis-à-vis de l'adsorption du phénol, du para Nitrophénol (4-NP) et para Chlorophénol (4-CP) contenus dans une solution aqueuse. Les influences du temps de contact, du pH initial de la solution et du dosage en charbon actif sur l'adsorption de ces polluants ont été étudiées, et les isothermes d'adsorption à l'équilibre ont été établies.

2. Matériel et Méthodes




2.1. Préparation et caractérisation des charbons actifs CA-K et CA-C

Les charbons actifs CA-K et CA-C sont préparés respectivement à partir de tourteaux de karité et des tourteaux de coton selon le protocole suivant. Des tourteaux broyés à une taille de particules inférieure ou égale à 0,8 mm sont trempés pendant 6 h dans une solution d'acide phosphorique de concentration égale à 40 % pour un rapport massique d'imprégnation égal à 1,5 ; puis carbonisés à 450 °C pendant 2 h [15]. Les caractéristiques chimiques (fonctions chimiques de surface, pH au point de charges nulles) des charbons CA-K et CA-C ont été déterminées respectivement à partir des méthodes de Boehm [16,17] et de Lopez-Ramon [18]. Leurs textures sont déterminées par adsorption d'azote à 77 K lors de nos travaux antérieurs [10].

2.2 Phénol et ses dérivés

Cette étude porte sur le phénol, le 4-chlorophénol (4-CP), et le 4-nitrophénol (4-NP).

Tableau I : Propriétés physico-chimiques du phénol, du 4-CP et du 4-NP

Polluant	Phénol	4-CP	4-NP
Fournisseur	Fulka	Sigma-Aldrich	Fulka
Pureté (%)	99,5	99	99,7
Formule brute	C ₆ H ₆ O	C ₆ H ₅ ClO	C ₆ H ₅ NO ₃
Masse Moléculaire g.mol ⁻¹	94,11	128,56	139,11
Structure Chimique			

Le dosage du phénol et 4-Chlorophénol est réalisé par condensation en milieu basique de l'ion phénolate sur la 4-amino antipyrine en présence d'un oxydant, l'hexacyanoferrate (III) de potassium (ferricyanure de potassium). La mesure du complexe coloré formé est effectuée à la longueur d'onde de 510 nm. Par contre le 4-nitrophénol (4-NP) étant coloré, sa mesure est effectuée directement à partir d'un spectrophotomètre type Shimadzu à la longueur d'onde de 400 nm.

2.3. Dispositif expérimental d'adsorption en batch

Les expériences d'adsorption du phénol, du 4-Chlorophénol et du 4-Nitrophénol par les charbons actifs CA-K et CA-C sont réalisées en « méthode batch » dans des erlenmeyers de 100 mL, à température ambiante (30 ± 2 °C) et à une vitesse d'agitation de 300 tours/minute. Les effets du temps de contact et de la masse de charbon actif ont été étudiés. Après un temps de contact suffisamment long pour atteindre un équilibre, les solutions sont filtrées sur papier filtre (Double Rings Filter Paper) et la solution aqueuse est analysée pour déterminer la concentration résiduelle en polluants. La capacité maximale d'adsorption à l'équilibre Q_e (mg/g) des polluants a été calculée selon l'équation (1)

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Où C_0 et C_e (mg/L) représentent respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre dans la solution, V le volume de la solution et m la masse de charbon actif sec utilisé.

2.4. Influence du temps de contact

La procédure expérimentale suivie consiste à mettre en contact 1 g de charbon actif en poudre dans une série de fioles identiques contenant chacune 100 mL de solution synthétique de polluant à une concentration initiale C_0 égale 30 mg/L. L'ensemble est maintenu en agitation constante à température ambiante. A intervalles de temps réguliers, le contenu de l'une des fioles est vidé, filtré et la solution analysée, et ainsi de suite jusqu'à la dernière fiole. Le pourcentage en polluants sorbés à chaque instant A_t (%) a été calculé selon l'équation (2) :

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Où C_t (mg/L) représente la concentration en solution à l'instant t (min).

2.5. Influence du pH de la solution

Cette étude consiste à suivre les effets du pH sur les différents paramètres de l'adsorption. A cet effet, nous avons introduit dans plusieurs erlenmeyers une même masse (0,3g) de charbon actif, un même volume (100 mL) de solution de polluant de même concentration ($C_0 = 30$ mg/L) mais dont les pH sont variables (pH variant de 2 à 12). Parallèlement des solutions témoins de polluant sont préparées dans les mêmes conditions que la première série mais ne contenant pas de charbon actif. L'ensemble est agité dans les mêmes conditions pendant une durée supérieure au temps d'équilibre. A l'équilibre, les solutions sont filtrées et la concentration résiduelle des polluants mesurée en solution.

2.6. Influence du dosage en charbon actif

La méthode consiste à introduire dans plusieurs erlenmeyers des masses variables de charbon actif, un même volume (100 mL) d'eau synthétique de polluant. L'ensemble est agité dans les mêmes conditions pendant une durée supérieure au temps d'équilibre. A l'équilibre, les solutions sont filtrées et la concentration résiduelle des polluants mesurée en solution.

3. Résultats

3.1. Caractérisation des charbons actifs CA-K et CA-C

Nos travaux précédents [15] ont révélé que les charbons actifs CA-K et CA-C présentent les pH de charge nulle (pH_{PZC}) légèrement acide (6,7 pour CA-K et 5,4 pour CA-C). Le dosage par la méthode de Boehm révèle que les fonctions chimiques de surfaces acides sont plus nombreuses (6,2 meq/g pour CA-K et 7,5 meq/g pour CA-C) que basiques (1,2 meq/g for CA-K and 0,95 meq/g for CA-C). Ce fort caractère acide est dû principalement aux fonctions Lactone (40% environ) et phénol (45% environ). Les paramètres structuraux calculés à partir des isothermes d'adsorption de l'azote sont contenus dans le tableau II. Ce résultat révèle que le charbon actif CA-K possède une surface spécifique sensiblement égale à deux fois celle du charbon actif CA-C et un volume poreux également deux fois plus grand que celui de CA-C. Par ailleurs, les deux charbons actifs sont essentiellement microporeux avec des volumes microporeux représentant plus de 70% du volume poreux total. Leurs volumes poreux sont presque proportionnels à leurs surfaces BET. Cette proportionnalité établie entre le volume poreux

et la surface spécifique des charbons actifs permet d'expliquer pourquoi la répartition des diamètres de pores est comparable pour les deux charbons actifs. Ces deux charbons actifs ont des diamètres moyens de pores relativement petits, presque à la limite de la microporosité.

3.2. Influence du temps de contact

La Figure 1 présente l'évolution des pourcentages d'adsorption de ces polluants en fonction du temps à 30° C. Le résultat montre que l'adsorption est rapide durant les premières minutes, puis une adsorption plus lente est observée, dont la vitesse décroît à partir de la 20^{ème} minute environ. Les temps d'équilibre obtenus varient selon le charbon actif utilisé. Pour le charbon actif CA-K l'équilibre est atteint au bout de 120 min environ contre 100 min environ pour le charbon actif CA-C quel que soit le polluant considéré. Ces temps d'équilibre correspondent à l'élimination presque de la totalité des polluants à part le phénol ou l'élimination par CA-C reste autour de 87%.

3.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du phénol, du 4-NP et du 4-CP a été examinée en utilisant les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-

second ordre dont les équations sont respectivement :

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (4)$$

Avec q_e et q (mg/g) représentant les quantités de polluants adsorbés respectivement à l'équilibre et à un temps t , et k_1 (min^{-1}) et k_2 ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$) constantes cinétiques de la réaction d'adsorption. Les tracés de $\ln(q_e - q)$ et de t/q en fonction du temps t donnent des droites (figures non représentées).

Les constantes cinétiques sont regroupées dans le tableau III. Les valeurs des coefficients de corrélation r_1^2 et r_2^2 des deux modèles cinétiques sont supérieures à 0,95. Malgré ces valeurs très élevées, les valeurs de $q_{e,\text{exp}}$ déterminées expérimentalement dans les essais à l'équilibre ne sont pas en accord avec celles de $q_{e1\text{th}}$ déterminées avec le modèle de pseudo premier ordre, sauf pour l'adsorption du 4-NP ou les valeurs de q_e expérimentales et calculées sont sensiblement égales. Par contre, mis à part le 4-NP, les valeurs de $q_{e,\text{exp}}$ déterminées expérimentalement dans les essais à l'équilibre sont plus proches de celles de $q_{e2\text{th}}$ déterminées avec le modèle de pseudo second.

Tableau II : Caractéristiques texturales des charbons actifs CA-K et CA-C

Caractéristiques	CA-K	CA-C
Surface spécifique (S_{BET}) m^2/g	1148	584
Surface micropore (S_{mic}) m^2/g	1005	528
Surface externe (S_{ex}) m^2/g	143	56
Volume poreux total (V_p) $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0,607	0,298
Volume microporeux $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0,435	0,223
Volume mésoporeux $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0,172	0,075
Diamètre moyen de pores d'adsorption par BET Å	21,16	20,37

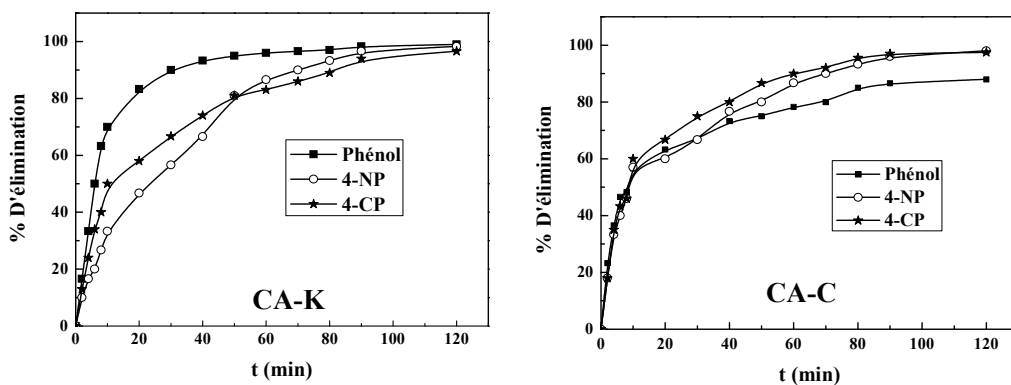


Figure 1 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du phénol, 4-NP, et 4-CP par les charbons actifs CA-K et CA-C ($m_{\text{CA}} = 0,3 \text{ g}$, $V = 100 \text{ mL}$, $C = 30 \text{ mg/L}$)

Tableau III : Constantes cinétiques du pseudo premier et pseudo-second ordre pour l'adsorption des composés 4-NP, 4-CP et phénol par les charbons CA-K et CA-C

Charbons	Polluants	Cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre			Cinétique du pseudo 2 nd ordre			q _{e, exp} (mg/g)
		q _{e1, th} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	r ₁ ²	q _{e, cal} (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	r ₂ ²	
CA-K	4-NP	9,97	0,035	0,986	12,67	0,003	0,986	9,83
	4-CP	8,58	0,038	0,985	10,52	0,006	0,985	9,66
	Phénol	7,69	0,079	0,994	8,90	0,037	0,950	9,66
CA-C	4-NP	9,57	0,031	0,970	10,52	0,008	0,990	9,83
	4-CP	7,72	0,039	0,962	9,70	0,009	0,995	9,91
	Phénol	5,51	0,032	0,933	8,51	0,020	0,997	8,66

3.4. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être étudié en utilisant le modèle de diffusion intra particule dont l'équation s'exprime par :

$$q = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (5)$$

Avec k_i la constante de la diffusion intra particule. La représentation graphique q en fonction de t^{1/2} (figure 2) donne une courbe qui présente une multilinéarité indiquant l'existence de trois étapes. La première légèrement concave entre 0 à 4 min pour le CA-K et 0 à 9 min pour CA-C, caractérise le phénomène de diffusion à la surface externe de ces charbons actifs (adsorption instantanée). La deuxième partie linéaire entre 4 à 70 min pour CA-K et 9 à 80 min pour CA-C, correspond à l'étape où l'adsorption est contrôlée par le phénomène de diffusion intra particule (adsorption graduelle). La troisième un plateau au-delà de 70 min et 80 min respectivement correspond à l'équilibre d'adsorption [19]. Les constantes k_i sont déduites des pentes de droites des parties linéaires de ces courbes (figure 3). Ces parties linéaires sont représentatives du phénomène de diffusion intra particule. Par ailleurs nous avons calculé les coefficients de diffusion des pores D à la température de 30°C en utilisant l'équation (6).

$$t_{1/2} = 0,03 \cdot \frac{r_0^2}{D} \quad (6)$$

Avec t_{1/2} le temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en seconde, r₀ le diamètre des grains de l'adsorbant en cm et D le coefficient de diffusion intra-particule (cm² s⁻¹).

Les valeurs de k_i, des coefficients de diffusion des pores D, ainsi que des coefficients de corrélation sont consignées dans le tableau IV. Les valeurs des constantes de diffusion intra particule k_i sont comprises entre 0,732 mg/g.min^{1/2} et 1,182 mg/g.min^{1/2} pour CA-K et entre 0,656 mg/g.min^{1/2} et 0,732 mg/g.min^{1/2} pour CA-C. Par contre les coefficients de diffusion des pores D sont compris entre 1,01.10⁻⁸ cm²/s et 3,07.10⁻⁸ cm²/s pour CA-K et entre 2,10.10⁻⁸ cm²/s et 2,22.10⁻⁸ cm²/s. Ces valeurs de k_i indiquent que la diffusion intra particule est une étape déterminante dans l'adsorption du phénol et ses dérivés à la fois sur CA-K que sur CA-C. Cependant l'effet de couche de frontière de CA-K s'est avéré plus grand que celui de CA-C. De même, les coefficients de diffusion des pores D ont des valeurs légèrement supérieures à 10⁻⁸ cm²/s. Ce qui indique que le processus est gouverné par la diffusion des pores [20], mais elle n'est pas la seule étape limitante du phénomène d'adsorption.

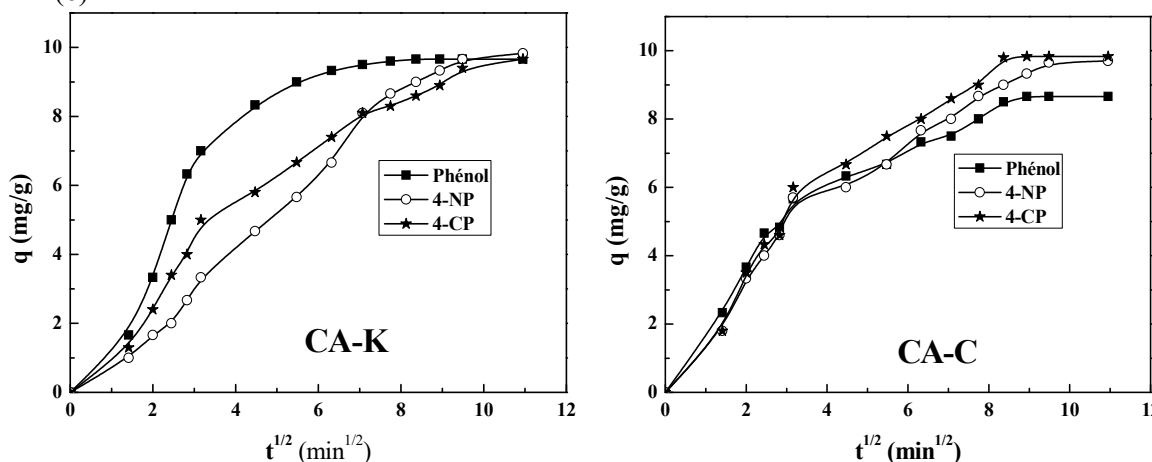


Figure 2 : Modèle cinétique de la diffusion intra particule du phénol, du 4-NP et 4-CP sur les charbons actifs CA-K et CA-C

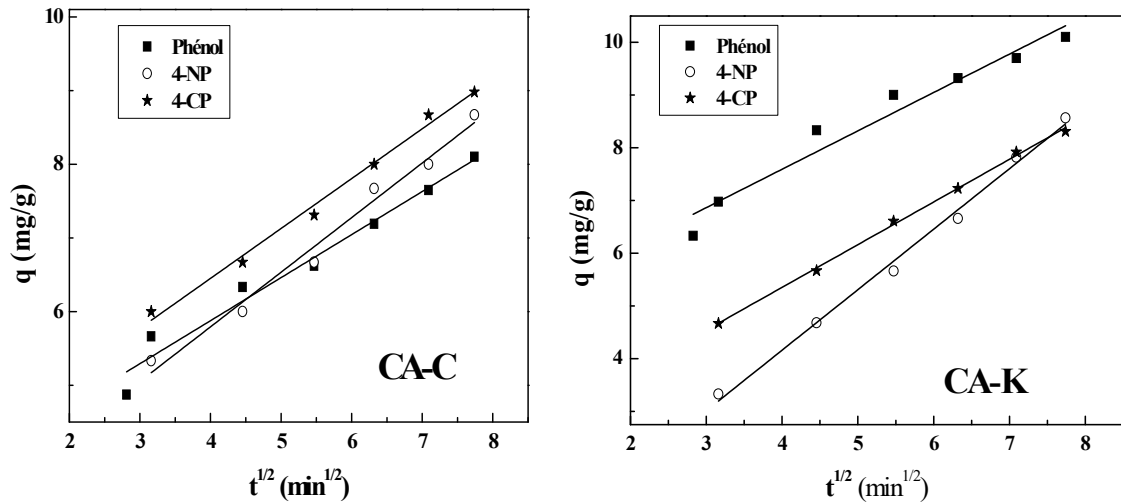


Figure 3 : Modèle cinétique de la diffusion intra particule du phénol sur les charbons actifs CA-K et CA-C (tranche linéaire)

Tableau IV : Constantes de diffusion intra particule et coefficient de diffusion des pores

Polluants	Diffusion intra particules			Coefficients de diffusion des pores	
	ki (mg/g.min ^{1/2})	C	R ²	D (cm ² /s)	
CA-K	Phénol	0,742	4,625	0,920	3,07.10 ⁻⁸
	4-NP	1,182	-0,579	0,988	1,01.10 ⁻⁸
	4-CP	0,826	2,067	0,994	1,67.10 ⁻⁸
CA-C	Phénol	0,656	3,027	0,930	2,22.10 ⁻⁸
	4-NP	0,732	2,871	0,989	2,22.10 ⁻⁸
	4-CP	0,676	3,752	0,993	2,16.10 ⁻⁸

3.5. Influence de la masse de charbon actif

La figure 4 présente l'évolution des pourcentages d'élimination de ces polluants en fonction de la masse des charbons actifs utilisés dans les essais d'adsorption. De manière logique et comme déjà rapporté par de très nombreux auteurs, on constate que les pourcentages d'adsorption augmentent avec la masse de charbon actif utilisée, allant ici jusqu'à l'élimination presque totale de ces polluants. En effet, pour le charbon actif CA-K nous avons une élimination presque totale de 4-NP pour une masse de 0,3 g contre une masse de 0,35g pour 4-CP et 0,4g pour le phénol. Par contre pour le charbon actif CA-C, les masses pour l'élimination totale de 4-NP et 4-CP sont respectivement égales à 0,30 et 0,35 contre 0,7g pour une élimination de 97% du phénol.

3.6 Influence du pH

La figure 5 présente l'évolution de l'élimination des polluants en fonction du pH. Les résultats expérimentaux montrent que les pourcentages d'élimination des polluants par les charbons actifs CA-K et CA-C dépendent du pH de la solution. Les variations du pourcentage d'élimination du phénol et du 4-CP sont similaires. En effet les pourcentages d'élimination du phénol et du 4-CP par les charbons actifs CA-K et CA-C augmentent respectivement de 66% à 92% et de 77% à 86% lorsque le pH passe de 2 à 6, puis se stabilisent pratiquement lorsque le pH augmente de 6 à 8. En fin, ces pourcentages décroissent respectivement jusqu'à 70% et 74% lorsque le pH croît de nouveau de 8 à 12. Par contre pour le 4-NP nous remarquons que lorsque le pH croît de 2 à 6 les pourcentages d'élimination décroissent de 98% à 87% pour CA-K et de 96% à 87% pour CA-C, puis se stabilisent presque également entre 6 et 8. En fin les pourcentages d'élimination décroissent de 87% à 72% lorsque le pH évolue de 8 à 12.

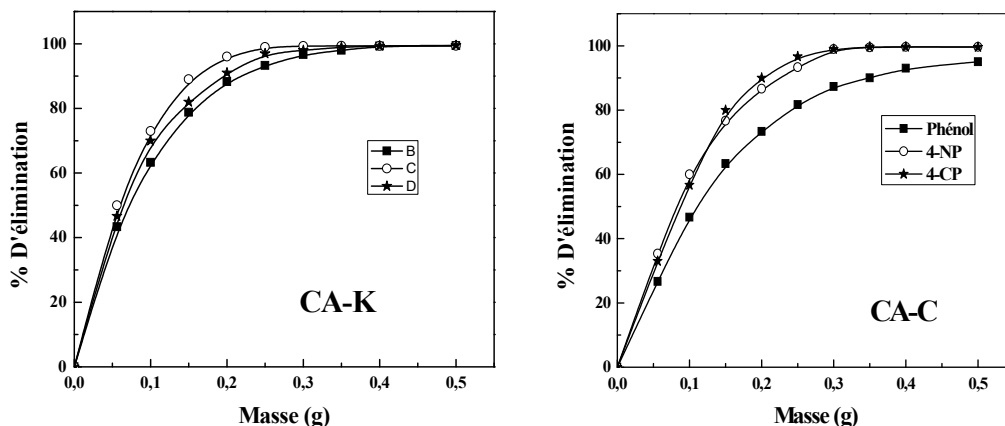


Figure 4 : Influence de la masse du charbon actif sur l'élimination du Phénol, du 4-NP et 4-CP par les charbons actifs CA-K et CA-C (C = 30 mg/L, V = 100 mL, pH libre)

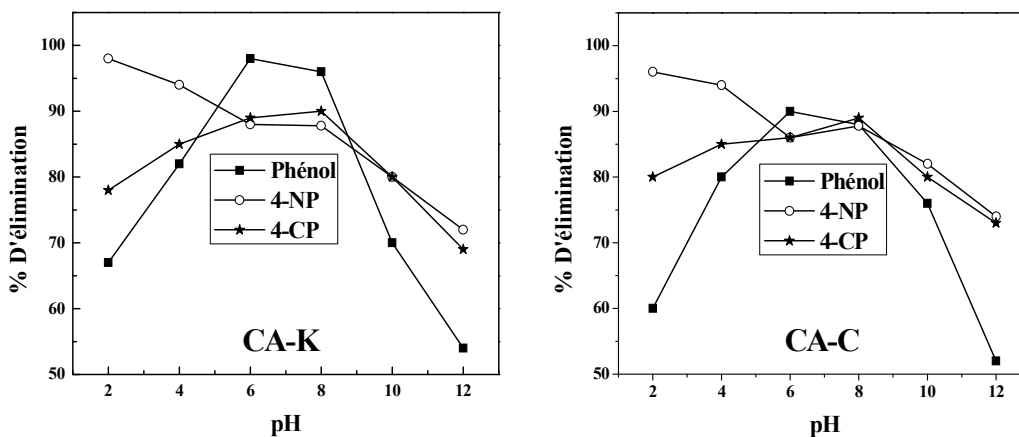


Figure 5 : Influence du pH sur l'élimination du phénol, du 4-NP et 4-CP par les charbons actifs CA-K et CA-C (C = 30 mg/L, V = 100 mL, mCA = 0,3 g)

3.7. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont obtenues par la représentation à l'équilibre de Q_e (teneur en polluants sorbés) en fonction de C_e (concentration en solution). Le résultat obtenu expérimentalement (Figure 6) montre que la forme des isothermes d'adsorption est de type Langmuir mais se rapprochent du type Freundlich. En effets, les isothermes de Langmuir et Freundlich sont utilisés pour décrire la nature des équilibres d'isothermes d'adsorption. Le modèle de Langmuir est le plus souvent utilisé dans le cas de l'adsorption des polluants en solution. L'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation (7) [21] :

$$Q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{7}$$

Avec Q_e la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g), Q_0 la capacité d'adsorption à la saturation (mg/g), C_e la

concentration de l'adsorbant à l'équilibre et K_L la constante de Langmuir.

La forme linéaire du modèle de Langmuir est donnée par l'équation (8) :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{(1 + K_L C_e) \cdot C_e}{Q_0 K_L C_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{C_e}{Q_0} \tag{8}$$

Par ailleurs l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur de séparation (R_L), qui est donné par l'équation (9) [19,22,23] :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \tag{9}$$

Avec C_0 est la concentration initiale de l'adsorbant en mg/L, K_L est la constante de Langmuir

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich (équation 10) [24] qui ne repose sur aucune théorie particulière :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

Avec K_F désigne la capacité d'adsorption (mg/g), C_e la concentration de l'adsorbé à l'équilibre et $1/n$ une constante indiquant l'intensité de l'adsorption. La linéarisation de l'équation de Freundlich (10) permet de déterminer les paramètres K_F et $1/n$:

Les principaux paramètres caractérisant les modèles de Langmuir et Freundlich pour le phénol, le para-Nitrophénol (4-NP) et le para-Chlorophénol (4-CP) sont résumés dans le tableau V.

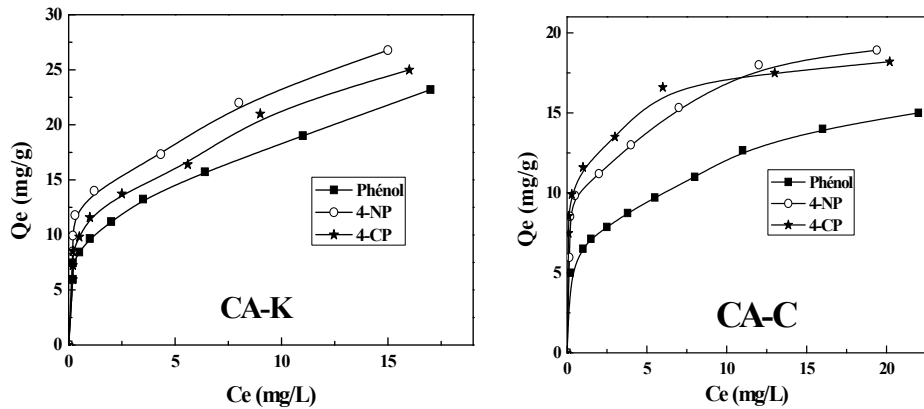


Figure 6 : Isothermes d'adsorption du phénol, du 4-NP et du 4-CP sur les charbons actifs CA-K et CA-C (C = 30 mg /L, V = 100 mL, pH libre)

Tableau V : Valeurs des paramètres d'adsorption Q_0 , K_L , n et K_F pour le phénol, 4-NP et 4-CP

Charbons actifs	Polluants	Freundlich			Langmuir			Facteur de Séparation
		n	K_F (mg/g)	r^2	Q_0 (mg/g)	K_L	r^2	R_L
CA-K	Phénol	4,12	10,14	0,970	23,80	0,66	0,960	0,047
	4-NP	4,65	14,14	0,977	26,67	1,68	0,985	0,019
	4-CP	4,09	11,77	0,970	25,82	0,68	0,965	0,047
CA-C	Phénol	3,39	5,99	0,980	15,97	0,38	0,990	0,078
	4-NP	5,78	10,90	0,971	19,25	1,10	0,988	0,029
	4-CP	6,80	11,81	0,985	18,35	1,05	0,999	0,031

Les résultats du tableau V suggèrent que l'adsorption du phénol et ses dérivés peut être décrite indifféremment ou presque par les isothermes de Freundlich, (coefficient de corrélation $r^2 > 0,97$), et de Langmuir ($r^2 > 0,96$). Les valeurs de K_F sont comprises entre 5,99 mg/g et 14,14 mg/g, celle de K_L comprises entre 0,38 et 1,68, et de Q_0 entre 15,97 mg/g et 26,67 mg/g. De même les valeurs n de l'intensité d'adsorption sont comprises entre 3,39 et 6,80 et celles du facteur de séparation R_L entre 0,019 et 0,078.

3.8. Détermination de la chaleur d'adsorption du phénol, du 4-NP et du 4-CP

L'adsorption du phénol et ses dérivés est réalisée à une température presque constante de $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans ces conditions nous pouvons appliquer la loi de Clausius-Clapeyron équation (12) [25] :

$$\frac{d}{dT}(\ln C_0) = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} \Rightarrow \ln C_0 = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT} \quad (12)$$

A partir des valeurs des capacités maximales d'adsorption Q_0 on détermine les valeurs respectives de C_0 des concentrations de polluant correspondant respectivement aux capacités maximales d'adsorption (tableau VI). On déduit les valeurs de ΔH_{ads} (tableau VI) par la relation (13) :

$$\Delta H_{\text{ads}} = RT \ln C_0 \quad (13)$$

Les énergies d'adsorption sont comprise entre -23,013 KJ/mol et -20,914 KJ/mol. L'adsorption du phénol et ses dérivés par les charbons actifs CA-K et CA-C est exothermique ($\Delta H_{\text{ads}} < 0$). Ces mêmes valeurs de ΔH_{ads} (faibles, inférieures à 100 KJ/mol) permettent de conclure que l'adsorption du phénol et

ses dérivés par les deux charbons actifs est d'ordre physique.

4. Discussions

4.1. Influence du temps de contact

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent l'existence de deux tendances au cours du temps. Une première tendance rapide entre 0 et 30 min. Les abattements par CA-K atteignent 57%, 68% et 90% respectivement pour la 4-NP, 4-CP et phénol après 30 min de contact. Par contre pour CA-C les abattements atteignent 68%, 75% et 67% respectivement pour 4-NP, 4-CP et phénol. Une deuxième tendance lente après 30 min de contact. L'abattement ralentit graduellement jusqu'à l'équilibre. Cela peut s'expliquer par la baisse des gradients de concentration au fur et à mesure de l'adsorption qui a une incidence directe sur la cinétique. En effet nous avons obtenu des temps d'équilibre qui varient selon le charbon actif utilisé. Pour le phénol les temps d'équilibre d'adsorption sont de 70 min (CA-K) et de 100 min (CA-C) contre 60 min d'après les travaux réalisés par Mourad K. et al [26] pour l'adsorption du phénol sur charbon actif. Par contre pour le 4-NP et 4-CP les temps d'équilibres sont similaires et ont pour valeurs respectives de 120 min environ pour le charbon actif CA-K et de 100 min environ pour le charbon actif CA-C. Nous remarquons que pour le charbon actif CA-K, le temps d'équilibre est passé de 80 min pour le phénol à 120 min pour le 4-CP et 4-NP. Par contre pour le charbon actif CA-C ce temps est resté toujours égal à 100 min. Les temps d'équilibre correspondent à l'élimination de presque 100 % du polluant à part pour le CA-C ou l'élimination du

phénol est de 87%. Par ailleurs l'extension de ce temps jusqu'au-delà de 160 min ne conduit à aucune amélioration du pourcentage d'élimination du phénol par CA-C. Alinnor I.J. et Nwachukwu M.A. ont obtenu un temps d'équilibre égal à 2 heures pour l'adsorption du para-nitrophénol [27] sur de la cendre. Par contre d'autres groupes de chercheurs ont obtenu des temps d'équilibre beaucoup plus grands pour l'adsorption du phénol ou de certains de ses dérivés sur charbon actif. C'est le cas par exemple de Sofia A. et al [5], et Hawaiah IM et Bassim HH [28] qui ont trouvé un temps d'équilibre de 24 heures respectivement pour l'adsorption du phénol et dichlorophénols sur de l'Argile et pour l'adsorption du phénol sur du charbon actif.

Par ailleurs, le modèle cinétique du pseudo-second ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption du phénol et du 4-CP sur les deux charbons actifs. Cette tendance a été observée par Koumanova et al [13] pour l'adsorption du phénol et dichloro-phénols sur du charbon actif. Par contre le modèle cinétique du pseudo premier ordre permet d'expliquer mieux l'adsorption du 4-NP sur les deux charbons actifs. Ce résultat est similaire à celui d'Alinnor I.J. et Nwachukwu M.A. [27] pour l'adsorption de para-nitrophénol par les cendres. De même, les valeurs de k_i trouvées (0,656 mg/g.min^{1/2} à 1,182 mg/g.min^{1/2}) indiquent que la diffusion intra particules est une étape déterminante dans l'adsorption du phénol et ses dérivés sur les charbons actifs CA-K et CA-C [29,30]. Les coefficients de diffusion des pores D calculés (1,00.10⁻⁸ cm²/s à 2,22. 10⁻⁸ cm²/s) pour tous les cas considérés ont des valeurs supérieures ou égales à 10⁻⁸ cm²/s. Ce qui indique que le processus est gouverné par la diffusion des pores [31].

Tableau VI : Valeurs des énergies d'adsorption

Charbons actifs	Polluants	Q ₀ (mg/g)	C ₀ (mol/L)	ΔH _{ads} (KJ/mol)
CA-K	Phénol	23,80	1,830.10 ⁻⁴	-21,679
	4-NP	26,67	1,078.10 ⁻⁴	-23,013
	4-CP	25,82	1,345.10 ⁻⁴	-22,455
CA-C	Phénol	15,97	2,480.10 ⁻⁴	-20,914
	4-NP	19,25	1,387.10 ⁻⁴	-22,378
	4-CP	18,35	1,570.10 ⁻⁴	-22,0658

4.2. Influence du pH

Le pH initial du milieu d'adsorption constitue un des paramètres les plus importants affectant le processus d'adsorption. Il s'avère donc

indispensable de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH. En effet, le phénol peut prendre deux formes : sa forme initiale non chargée et une forme anionique (phénolate) pour un pH > pKa. La répulsion entre la couche de la surface du charbon

actif et l'anion entraîne une diminution de l'adsorption. Dans ce cas, les interactions de type électrostatique prennent une importance particulière [32,33]. C'est ce qui justifie la décroissance des pourcentages d'adsorption du phénol et ses dérivés (4-NP et 4-CP) lorsque le pH évolue au-delà de 9. Par contre en milieu très acide, les protons s'adsorbent sur les sites carbonyles rivalisant ainsi avec le phénol et ses dérivés [32,34-37]. Ce phénomène explique la décroissance des pourcentages d'adsorption du 4-CP et du phénol. Par contre pour le 4-NP nous remarquons qu'à pH faible, il y'a une augmentation du pourcentage d'élimination. Cela peut être attribué probablement à la présence du groupe nitro (-NO₂). En effet à faibles valeurs de pH, le caractère attracteur du groupement-NO₂ du nitrobenzène devient beaucoup plus fort expliquant ainsi sa forte adsorption en milieu acide. Alinnor I.J. et Nwachukwu M.A. [27] d'une part, Muthanna J. Hamed et al. [38] d'autre part ont obtenu des résultats similaires par adsorption du para-nitrophénol respectivement sur les cendres et sur du charbon actif.

4.3. Influence de la masse du charbon actif

Nous constatons que les pourcentages d'élimination augmentent à mesure que la masse du charbon actif augmente, jusqu'à une élimination presque totale du phénol, du 4-NP et 4-CP. Cela peut être attribué à la plus grande superficie spécifique des charbons actifs et une disponibilité accrue des sites d'adsorption résultant de l'augmentation de la masse des charbons. Les charbons actifs CA-K et CA-C ont la même efficacité pour l'élimination du 4-NP et du 4-CP puisqu'il faut la même masse (respectivement 0,3 g/L et 0,35 g/L) pour l'élimination de presque la totalité de ces polluants. Par contre pour l'élimination du phénol le charbon actif CA-K paraît un peu plus efficace que le charbon actif CA-C. En effet pour l'élimination de presque la totalité du phénol il faut utiliser des masses plus grandes de CA-C par rapport à CA-K.

4.4 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que les isothermes d'adsorption du phénol, du 4-NP et du 4-CP sur les deux charbons actifs sont de type L (Langmuir), mais se rapprochent également de l'isotherme de type H (Freundlich) d'après la classification de Gilles [39].

Ces types d'isothermes sont caractéristiques d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé, les pores sont de dimension trop faible pour permettre la formation d'une couche supplémentaire. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. Ce résultat est en accord avec la structure microporeuse des charbons actifs CA-K et CA-C. Il ressort également de ces résultats, que la présence des groupes attracteurs d'électrons (-Cl, -NO₂) a augmenté les capacités d'adsorption des charbons actifs CA-K et CA-C. En effet, en considérant :

- Le charbon actif CA-K, la capacité maximale d'adsorption passe de 23,31 mg/g pour le phénol à 26,67 mg/g et 25,82 mg/g respectivement pour 4-NP et 4-CP.

- Le charbon actif CA-C, la capacité maximale d'adsorption passe de 15,82 mg/g pour le phénol à 19,25 mg/g et 18,35 mg/g respectivement pour 4-NP et 4-CP.

Cela s'explique par le fait que la présence des groupes attracteurs d'électrons (-Cl, -NO₂) diminue la densité électronique du noyau aromatique [32,40]; ce qui favorise ainsi l'adsorption des composés 4-NP et 4-CP par rapport au phénol. La même tendance des capacités maximales d'adsorption a été rapportée par Sofia et al [5] par adsorption du phénol (14,5 mg/g) et Chlorophénol (48,7 mg/g) sur de l'argile, par Tahani et al [41] (13 mg/g pour le phénol et 29,2 mg/g pour le 2,6 dichloro-phénol) et également par Lu Q. et Sorial G.A. [40] pour l'adsorption du phénol sur du charbon actif.

Par ailleurs, les valeurs élevées des coefficients de corrélation ($r^2 > 0,9$) indiquent que l'adsorption du phénol, du 4-NP et du 4-CP sur les charbons actifs CA-K et CA-C obéit à la fois aux isothermes d'adsorption de Freundlich et de Langmuir. Les valeurs de K_F du 4-NP et du phénol (14,14 mg/g et 10,2 mg/g) pour CA-K sont respectivement plus élevées que celles pour CA-C (10,9 mg/g et 5,99 mg/g). Ce qui indique une plus grande affinité du 4-NP et du phénol pour le charbon actif CA-K que pour le charbon actif CA-C. Par contre, les valeurs de K_F (11,77 mg/g pour CA-K) et (9,8 mg/L pour CA-C) de 4-CP sont sensiblement égales. Ce qui indique que les deux charbons actifs ont des affinités très proches vis-à-vis de 4-CP. Pour tous les composés phénoliques étudiés, les valeurs des intensités d'adsorption (n) trouvées pour les deux charbons actifs satisfont à la condition d'hétérogénéité c'est-à-dire $1 < n < 10$ [36]. De même les valeurs du facteur de séparation R_L comprises entre 0,019 et 0,047 pour CA-K et entre 0,029 et 0,079 pour CA-C montrent que les systèmes d'adsorption du phénol, du 4-NP et

4-CP sur les charbons actifs CA-K et CA-C sont favorables [28].

5. Conclusion

Il ressort de cette étude que les charbons actifs CA-K et CA-C préparés peuvent éliminer des composés phénoliques des solutions aqueuses. Les résultats expérimentaux montrent que la cinétique d'adsorption est du pseudo deuxième ordre pour le phénol, et le para-Chlorophénol (4-CP), et du premier ordre pour le para-Nitrophénol (4-NP). La diffusion intra particules est une étape déterminante dans l'adsorption du phénol et ses dérivés sur les charbons actifs CA-K que sur CA-C. Les capacités maximales d'adsorption du 4-NP et du 4-CP se sont avérées plus importantes que pour le phénol. Les isothermes d'adsorption du phénol et de ses dérivés sont de types L mais se rapprochent également du type H. Le taux d'adsorption dépend du pH de la solution ; il est plus faible à pH élevé et à pH fort pour le phénol et ses dérivés, sauf pour le 4-NP pour lequel ce taux s'avère également important à faible pH.

6. References bibliographiques

- [1] H. MESSROUK, Y. TOUIL, M.H. MAHAMMED, Analyse quantitative des composés phénoliques dans les effluents industriels de la ville de Ouargla, (2014).
- [2] C. Manole Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), PhD Thesis, INPT, 2007.
- [3] C. Andriantsiferana, C. Creanga-Manole, H. Delmas, A.-M. Wilhelm, Adsorption Competitive du Phenol et de l'Acide Phydroxy Benzoïque sur Charbon Actif, (2005).
- [4] E. Fardet Lemaire, Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C6 sur la zéolithe ZSM-5: influence de la transition de phase monoclinique-orthorhombique du matériau poreux sur le processus d'adsorption, PhD Thesis, Dijon, 2004.
- [5] S. Arellano-Cárdenas, T. Gallardo-Velázquez, G. Osorio-Revilla, M. López-Cortéz, B. Gómez-Perea, Adsorption of phenol and dichlorophenols from aqueous solutions by porous clay heterostructure (PCH), *J. Mex. Chem. Soc.* 49 (2005) 287–291.
- [6] M.T. Uddin, M.S. Islam, M.Z. Abedin, Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2 (2007) 11–17.
- [7] I. Tchakala, T. Kodom, M.S.-L. Alfa-Sika, M.L. Bawa, G. Djaneye-Boundjou, Traitement d'une eau naturelle polluée par adsorption sur du charbon actif (CAK) préparé à partir de tourteaux de karité, *Déchets Sci. Tech.* (2016). doi:10.4267/dechets-sciences-techniques.3497.
- [8] S. Wang, Z.H. Zhu, Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption, *Dyes Pigments.* 75 (2007) 306–314.
- [9] Y.S. Al-Degs, M.I. El-Barghouthi, A.H. El-Sheikh, G.M. Walker, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes Pigments.* 77 (2008) 16–23.
- [10] T. Ibrahim, B.L. Moctar, K. Tomkouani, D.-B. Gbandi, D.K. Victor, N. Phinthè, Kinetics of the adsorption of anionic and cationic dyes in aqueous solution by low-cost activated carbons prepared from sea cake and cotton cake, *Am Chem Sci J.* 4 (2014) 38–57.
- [11] T. Kodom, A. Dougna, I. Tchakala, M.-E.D. Gnazou, G. Djaneye-Boundjou, M.L. Bawa, TiO₂ PC500 coated on non woven paper with SiO₂ as a binder-assisted photocatalytic degradation of Reactive Black 5 in aqueous solution, *J. Water Resour. Prot.* 5 (2013) 1227.
- [12] G. Djaneye-Boundjou, E. Amouzou, T. Kodom, I. Tchakala, K. Anodi, L.M. Bawa, Photocatalytic Degradation of Orange II Using Mesoporous TiO₂ (P25) and Fenton Reactive (Fe²⁺/H₂O₂), *Int. J. Environ. Sci. Manag. Eng. Res.* 1 (2012) 91–96.
- [13] B. Koumanova, P. Peeva-Antova, Z. Yaneva, Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions on activated carbon-kinetic study, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 40 (2005) 213–218.
- [14] R. Qadeer, A.H. Rehan, A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions, *Turk. J. Chem.* 26 (2002) 357–362.
- [15] I. Tchakala, L.M. Bawa, G. Djaneye-Boundjou, K.S. Doni, P. Nambo, Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H 3 PO 4) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 6 (2012) 461–478.
- [16] M. Baudu, G. GUIBAUD, D. RAVEAU, P. LAFRANCE, Prévion de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs, *Water Qual Res J Can.* 36 (2001) 631–657.
- [17] H.P. Boehm, Chemical identification of surface groups, in: *Adv. Catal.*, Elsevier, 1966: pp. 179–274.
- [18] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon.* 37 (1999) 1215–1221.
- [19] T.W. Weber, R.K. Chakravorti, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE J.* 20 (1974) 228–238.
- [20] L. Lei, X. Li, X. Zhang, Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2008) 359–366.
- [21] I. Langmuir, THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND

- PLATINUM., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004.
- [22] V. Srihari, D. Ashutosh, Adsorption of phenol from aqueous media by an agro-waste (*Hemidesmus indicus*) based activated carbon., *Appl. Ecol. Environ. Res.* 7 (2009) 13–23.
- [23] H.I. Maarof, B.H. Hameed, A.L. Ahmad, Adsorption isotherms for phenol onto activated carbon, *ASEAN J. Chem. Eng.* 4 (2004) 70–76.
- [24] H. Freundlich, H.S. Hatfield, *Colloid and capillary chemistry*, Methuen And Co. Ltd; London, 1926.
- [25] J. Avom, J.K. Mbadcam, M.R.L. Matip, P. Germain, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, *Afr. J. Sci. Technol.* 2 (2001).
- [26] G. Houcine, O. Abdelmottaleb, Transformation du grignon d'olive Tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique, *Récents Progrès En Génie Procédés.* (2005).
- [27] I.J. Alinnor, M.A. Nwachukwu, A study on removal characteristics of para-nitrophenol from aqueous solution by fly ash, *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.* 3 (2011) 32–36.
- [28] H.I. Maarof, B.H. Hameed, A.L. Ahmad, Adsorption isotherms for phenol onto activated carbon, *ASEAN J. Chem. Eng.* 4 (2004) 70–76.
- [29] B.H. Hameed, A.A. Ahmad, N. Aziz, Adsorption of reactive dye on palm-oil industry waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination.* 247 (2009) 551–560.
- [30] J. Acharya, J.N. Sahu, B.K. Sahoo, C.R. Mohanty, B.C. Meikap, Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 25–39.
- [31] N.A.S. Chebira, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, (n.d.).
- [32] A. Dabrowski, M. Jaroniec, Excess adsorption isotherms for solid-liquid systems and their analysis to determine the surface phase capacity, *Adv. Colloid Interface Sci.* 31 (1990) 155–223.
- [33] G. Müller, C.J. Radke, J.M. Prausnitz, Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part I. Single-solute systems, *J. Colloid Interface Sci.* 103 (1985) 466–483.
- [34] M.T. Uddin, M.S. Islam, M.Z. Abedin, Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2 (2007) 11–17.
- [35] X. Liu, N.G. Pinto, Ideal adsorbed phase model for adsorption of phenolic compounds on activated carbon, *Carbon.* 35 (1997) 1387–1397.
- [36] N. Khalid, S. Ahmad, A. Toheed, J. Ahmed, Potential of rice husks for antimony removal, *Appl. Radiat. Isot.* 52 (2000) 31–38.
- [37] B.K. Singh, N.M. Misra, N.S. Rawat, Sorption characteristics of phenols on fly ash and impregnated fly ash, *Indian J. Environ. Health.* 36 (1994) 1–7.
- [38] M.J. Ahmed, S.K. Theydan, Adsorptive removal of p-nitrophenol on microporous activated carbon by FeCl₃ activation: equilibrium and kinetics studies, *Desalination Water Treat.* 55 (2015) 522–531. doi:10.1080/19443994.2014.920731.
- [39] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 755–765.
- [40] Q. Lu, G.A. Sorial, Adsorption of phenolics on activated carbon—impact of pore size and molecular oxygen, *Chemosphere.* 55 (2004) 671–679.
- [41] A. Tahani, M. Karroua, M. El Farissi, P. Levitz, H. Van Damme, F. Bergaya, L. Margulies, Adsorption of phenol and its chlorine derivatives on PILCS and organo-PILCS, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 96 (1999) 464–469.

