

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : **GENIE DES PROCEDES**

Spécialité : **Génie des Procédés Industriels**

Par : **M^{me} KHOUKHI Loubna**

Sujet

*Etude de l'adsorption de la
Paranitroaniline sur un charbon
activé par voie chimique*

Soutenu publiquement, le 06/01/2015, devant le jury composé de:

M^{me} F.BENTAHAR
M^{me} Z. BENDJAMA
M^{me} F. KAOUAH
M^{me} L. TOUMI

Professeur à l'USTHB
Professeur à l'USTHB
Professeur à l'USTHB
Professeur à l'USTHB

Président
Directrice de mémoire
Examinatrice
Examinatrice

Résumé

Ce travail concerne l'étude de l'élimination de la para-nitroaniline en solutions aqueuses par adsorption sur un charbon actif préparé à partir de noyaux d'abricot traités à l'acide orthophosphorique.

L'élaboration et la caractérisation du charbon traité et d'un autre issu du même précurseur mais non traité nous ont permis de montrer que leurs propriétés sont étroitement liées aux conditions opératoires du traitement chimique appliqué et de la carbonisation du précurseur.

L'étude paramétrique de l'adsorption de la PNA par le CA met en évidence la dépendance de l'efficacité de ce procédé des paramètres opératoires (temps de contact, concentration initiale en polluant, vitesse d'agitation, température et pH initial de la solution à traiter).

L'effet de différents paramètres sur les performances d'adsorption de la para-nitroaniline par le charbon élaboré a été étudié. Une comparaison de l'adsorption de notre polluant sur les trois charbons (traité, non traité et un charbon commercial) a été également entreprise.

L'exploitation des résultats de l'étude cinétique nous a permis d'évaluer l'ordre de la réaction ainsi que les coefficients et constantes correspondants au transfert de masse interne.

Un programme basé sur la méthode des moindres carrés a été élaboré afin d'établir pour chacun des paramètres considérés (Concentration de charbon actif, vitesse d'agitation, concentration initiale en polluant, Température et pH initiale de la solution à traiter) un modèle permettant de prédire, à n'importe quel temps, les quantités adsorbées. La précision des cinq modèles établis est inférieure à 2%.

Abstract

This work concerns the elimination of para-nitroaniline in aqueous solutions on an activated carbon prepared by apricot stones treated with orthophosphoric acid. The elaboration and characterization of this activated carbon and another one prepared with the same precursor not treated show that the properties of the latter are related to the conditions of the chemical treatment applied and the carbonisation of the precursor.

The influence of yield adsorption on the parameters has been quantified. A comparison of the adsorption process of the pollutant on three carbons (treated, not treated and a commercial carbon) has been taken.

The study of adsorption kinetics enabled use to evaluate the reaction order, the coefficients and constants of the internal mass transfer.

The experimental results allow to predict the evolution of para-nitroaniline adsorbent quantities against time. The precision of the five models is less than 2%.

Remerciements

Je remercie, en premier lieu, le bon Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des sciences de génie des procédés industriels de l'Université des Sciences et de la Technologie « Houari Boumediene » sous la direction de Madame Zoubida BENDJAMA.

Je voudrais remercier Madame Zoubida BENDJAMA, professeur à l'USTHB, pour la confiance qu'elle m'a accordée pendant la réalisation de cette thèse, pour ses conseils et pour ses remarques pertinentes.

J'adresse mes remerciements à Madame F.BENTAHAR, Professeur à l'USTHB, Madame F. KAOUAH, Maître de conférences à l'USTHB ainsi qu'à Madame L. Toumi, Professeur à l'USTHB, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse ainsi que pour le jugement de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers Madame H. Tizi pour ces années de collaboration, pour sa disponibilité et sa patience.

Je teins à remercier particulièrement Madame N. Lalaoui pour son aide et son encouragement.

Mes remerciements s'adressent également à ceux qui ont contribué aux analyses, ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, en particulier : Lamia, Samira, Akila, Nawel, Yesmine....

SOMMAIRE

Introduction	1
---------------------	---

CHAPITRE I : Revue Bibliographique

I.1. POLLUTION PAR LA PARANITROANILINE	3
I.1.1. Paranitroaniline	3
I.1.1.1. Propriétés physiques et chimiques	4
I.1.1.2. Utilisation	4
I.1.1.3. Effets sur la santé et sur l'environnement	4
I.2. GENERALITES SUR L'ADSORPTION	5
I.2.1. Définition	5
I.2.2. Types d'adsorption	6
I.2.3. Mécanisme d'adsorption	7
I.2.4. Facteurs influençant l'adsorption	7
I.2.5. Classification des isothermes d'adsorption	8
I.2.6. Equilibre isotherme d'adsorption	10
I.2.6.1. Modèle de Langmuir	11
I.2.6.2. Modèle de Freundlich	11
I.2.6.3. Modèle de Tempkin	11
I.2.6.4. Modèle de Dubinin - Raduskevich	12
I.2.7. Cinétique d'adsorption	13
I.2.7.1. Transfert de matière interne	13
I.2.7.2. Réaction d'adsorption	15
I.3. GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF	16
I.3.1. Origine des charbons actifs	16
I.3.2. Caractéristiques des charbons actifs	16
I.3.3. Fabrication des charbons actifs	18
I.3.4. Formes du charbon actif	18
I.3.5. Domaine d'utilisation des charbons actifs	19
I.4. TRAVAUX ANTERIEURS	19

CHAPITRE II : Elaboration et caractérisation des charbons

II.1. INTRODUCTION	24
II.2. ELABORATION D'UN CHARBON ACTIF	24
II.2.1. Matériels et méthodes	24
II.2.2. Activation chimique du précurseur	26

II.2.2.1. Effet de la concentration de l'acide	26
II.2.2.2. Effet de la durée de traitement	28
II.2.3. Carbonisation du précurseur.	29
II.2.3.1. Effet de la température de carbonisation.	29
II.2.3.2. Effet de la durée de carbonisation.	30
II.2.4. Conclusion	31
II.3. CARACTERISATION DES CHARBONS	31
II.3.1. Analyse élémentaire	31
II.3.2. Caractéristiques physiques et physico-chimiques	32
II.3.3. Analyse structurale	32
II.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage	40
II.4. CONCLUSION	41

CHAPITRE III : Etude de l'adsorption de la paranitroaniline sur le charbon élaboré

III.1. INTRODUCTION	42
III.2. MATÉRIELS ET MÉTHODES	42
III.2.1. Système étudié	42
III.2.2. Protocole expérimental des essais d'adsorption	42
III.3. IFLUENCE DES PARAMETRES D'ADSORPTION	43
III.3.1. Détermination du temps d'équilibre chimique d'adsorption	43
III.3.2. Influence du pH initial de la solution	45
III.3.3. Influence de la vitesse d'agitation	46
III.3.4. Influence de la concentration initiale de la paranitroaniline	47
III.3.5. Influence de la concentration en adsorbant	48
III.3.6. Influence de la température	49
III.3.7. Conclusion	50
III.4. EQUILIBRE ISOTHERME D'ADSORPTION	51
III.4.1. Type d'isotherme d'adsorption	51
III.4.2. Effet de différents paramètres sur les constantes des modèles considérés	52
III.4.2.1. Concentration initiale en polluant	52
III.4.2.2. Température du milieu	53
III.4.2.3. pH de la solution	54
III.4.3. Représentation graphique des modèles d'isotherme d'adsorption	56
III.4.4. Analyse statistique	57
III.4.5. Equilibre isotherme d'adsorption de la PNA par le CNT, CA et CC	58

III.5. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES D'ADSORPTION	61
III.6. CINETIQUE D'ADSORPTION	63
III.6.1. Présentation des résultats	63
III.6.2. Réaction d'adsorption	66
III.6.3. Transfert de matière interne	71
III.8. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DE LA PARANITROANILINE	80
III.7.1. Théorie	80
Conclusion Générale	89

Liste des symboles

Lettres latines :

- A : Constante de Tempkin.
b : Constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$).
B : Constante de Tempkin.
 C_{ad} : Concentration de l'adsorbant ($g \cdot L^{-1}$).
 C_e : Concentration de la solution, à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$).
 C_0 : Concentration initiale de la solution ($mg \cdot L^{-1}$).
 C_s : Concentration de la solution à l'interface liquide-solide ($mg \cdot L^{-1}$).
 C_t : Concentration de la solution, à l'instant t ($mg \cdot L^{-1}$).
 d_p : Diamètre moyen des particules adsorbantes (m).
D : Coefficient de diffusion intragranulaire ($m^2 \cdot s^{-1}$).
K : Constante de Freundlich.
 K_1 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (s^{-1}).
 K_2 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$).
 K_d : Constante de vitesse de diffusion intragranulaire ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$).
 K_D : Coefficient de distribution.
m : Masse de l'adsorbant (g).
n : Constante de Freundlich.
 q_e : Quantité de polluant adsorbé par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$).
 q_m : Capacité ultime d'adsorption ($mg \cdot g^{-1}$).
 q_t : Quantité de polluant adsorbé par unité de masse d'absorbant, à l'instant t ($mg \cdot g^{-1}$).
 r_0 : Rayon des particules d'adsorbant (m).
R : Constante des gaz parfaits ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).
T : Température (K, °C).
V : Volume (L).
 V_{ag} : Vitesse d'agitation ($tr \cdot mn^{-1}$).
D : Coefficient de diffusion ($cm^2 \cdot s^{-1}$).

Lettres grecques :

- δ : Coefficient d'activité relié à l'énergie d'adsorption ($mol^2 \cdot kJ^{-1}$).
 ξ : Potentiel de Polanyi.
 ΔG_0 : Enthalpie libres standard ($kJ \cdot mol^{-1}$).
 ΔH_0 : Enthalpie standard ($kJ \cdot mol^{-1}$).
 ΔS_0 : Entropie standard ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).
 λ : Longueur d'onde (nm).
 ρ_{app} : Masse volumique apparente ($g \cdot cm^{-3}$).

Abréviations

- PNA : Paranitroaniline.
CA : Charbon activé à l'acide orthophosphorique.
CC : Charbon commercial.
CNT : Charbon non traité.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Synonymes de la paranitroaniline

Tableau I.2 : Propriétés physiques et chimiques de la paranitroaniline

Tableau I.3 : Différences entre la chimisorption et la physisorption

Tableau II.1 : Analyse élémentaire des noyaux d'abricot.

Tableau II.2 : Analyse élémentaire des charbons.

Tableau II.3 : Caractéristiques physiques et chimiques des charbons.

Tableau II.6 : Identification des spectres Infra Rouge.

Tableau III.1 : Exploitation de l'isotherme d'adsorption correspondante aux modèles considérés pour différentes concentration en polluant.

Tableau III.2 : Exploitation de l'isotherme d'adsorption correspondante aux modèles considérés pour différentes températures.

Tableau III.3 : Exploitation de l'isotherme d'adsorption correspondante aux modèles considérés pour différents pH.

Tableau III.4 : Calcul des écarts relatifs aux différents modèles.

Tableau III. 5 : Equilibre isotherme d'adsorption de la PNA par le CNT, CA et CC

Tableau III. 6 : Grandeurs thermodynamiques du système étudié.

Tableau III.7 : Représentation des coefficients de corrélation des équations d'ordre I et II en fonction des paramètres étudiés.

Tableau III.8 : Influence des paramètres opératoires étudiés sur la constante de vitesse d'adsorption K_2 .

Tableau III.9 : Influence des paramètres opératoires étudiés sur la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

Tableau III.10 : Coefficient de diffusion intragranulaire.

Tableau III.11 : Valeur de K_2 et q_e en fonction des paramètres étudiés

Tableau III.12 : Valeurs des coefficients $A_i(j)$, $B_i(j)$ et $C_i(j)$.

Tableau III.13 : Précision moyenne des modèles établis.

Liste des figures

Figure I.1 : Etapes du processus d'adsorption sur un matériau poreux.

Figure I.2: Classification des isothermes d'adsorption.

Figure I.3: Représentation schématique de la microstructure du charbon activé.

Figure II.1 : Dispositif expérimental de l'activation chimique.

Figure II.2 : Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction de la concentration en H_3PO_4 .

Figure II.3 : Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps de traitement.

Figure II.4 : Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction de la température de carbonisation

Figure II.5 : Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction de la durée de carbonisation.

Figure II.6 : Analyse par diffraction des rayons X du charbon actif élaboré (CA).

Figure II.7 : Analyse par diffraction des rayons X du charbon commercial (CC).

Figure II.8 : Spectre infrarouge du charbon non traité (CNT).

Figure II.9 : Spectre infrarouge du charbon commercial (CC).

Figure II.10 : Spectre infrarouge du charbon actif élaboré (CA).

Figure II.11 : Spectre infrarouge du charbon élaboré après adsorption

Figure II.11 : visualisation des pores du charbon non traité (CNT).

Figure II.12 : visualisation des pores du charbon élaboré (CA).

Figure II.13 : visualisation des pores du charbon commercial (CC).

Figure III.1: Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps.

Figure III.2: Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction du pH.

Figure III.3 : Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction de la vitesse d'agitation.

Figure III.4 : Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction de la concentration initiale en polluant.

Figure III.5: Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction de la concentration en adsorbant.

Figure III.6: Evolution du rendement d'élimination du polluant en fonction de la température.

Figure III.7 : Isotherme d'adsorption de la paranitroaniline sur le charbon élaboré.

Figure III.8 : Comparaison des différents modèles dans l'adsorption de la paranitroaniline sur le charbon élaboré.

Figure III.9 : Représentation de q_e adsorbé en fonction de C_e pour les trois charbons.

Figure III.10 : Evolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$

Figure III.11 : Evolution du pourcentage d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps pour différents pH.

Figure III.12 : Evolution du pourcentage d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps pour différentes température.

Figure III.13 : Evolution du pourcentage d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps pour différentes quantités du charbon.

Figure III.14: Evolution du pourcentage d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps pour différentes vitesse d'agitation.

Figure III.15: Evolution du pourcentage d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps pour différentes concentration initiale en polluant.

Figure III.16 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation.

Figure III.17 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de la masse.

Figure III.18 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de la concentration initiale en polluant.

Figure III.19 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs du pH.

Figure III.20 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de la température.

Figure III.21 : Evolution de C_t/C_0 en fonction du $(\text{temps})^{1/2}$ pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation.

Figure III.22 : Evolution de C_t/C_0 en fonction du $(\text{temps})^{1/2}$ pour différentes valeurs de la masse de l'adsorbant.

Figure III.23 : Evolution de C_t/C_0 en fonction du $(\text{temps})^{1/2}$ pour différentes valeurs de la concentration initiale du polluant.

Figure III.24 : Evolution de C_t/C_o en fonction du (temps)^{1/2} pour différentes valeurs du pH.

Figure III.25: Evolution de C_t/C_o en fonction du (temps)^{1/2} pour différentes valeurs de la température.

Figure III.26 : Evolution de $\ln [1-F^2 (t)]$ en fonction du temps pour différentes valeurs de la concentration initiale du polluant.

Figure III.27 : Evolution de $\ln [1-F^2 (t)]$ en fonction du temps pour différentes valeurs de la masse de l'adsorbant.

Figure III.28 : Evolution de $\ln [1-F^2 (t)]$ en fonction du temps pour différentes valeurs du pH.

Figure III.29 : Evolution de $\ln [1-F^2 (t)]$ en fonction du temps pour différentes valeurs de la concentration initiale du polluant.

Figure III.30 : Evolution de $\ln [1-F^2 (t)]$ en fonction du temps pour différentes valeurs de la température.

Figure III.31 : Organigramme du programme élaboré.

Figure III.32 : Comparaison des courbes modélisées aux points expérimentaux pour différentes valeurs de la masse d'adsorbant.

Figure III.33 : Comparaison des courbes modélisées aux points expérimentaux pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation.

Figure III.34 : Comparaison des courbes modélisées aux points expérimentaux pour différentes valeurs de la concentration initiale en polluant.

Figure III.35 : Comparaison des courbes modélisées aux points expérimentaux pour différentes valeurs du pH.

Figure III.36 : Comparaison des courbes modélisées aux points expérimentaux pour différentes valeurs de la température.

Introduction
Générale

Introduction générale

La pollution des eaux, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, colorants...) ou agricole (pesticides, engrais...) constitue une source de dégradation de l'environnement et altère la santé de l'homme. En effet, l'importance qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître.

La pollution des eaux par les hydrocarbures entraîne une dégradation de la qualité de l'eau. Les hydrocarbures les plus dangereux sont les aromatiques et les dérivés halogénés.

Afin de réduire cette forme de pollution, différents procédés de traitement des eaux telles que la séparation par membrane [1,2], la biodégradation [3,4], l'adsorption [5,6], la biosorption [7]...etc, ont été faits.

La paranitroaniline, amine aromatique dérivée de l'aniline peu biodégradable [8], a fait l'objet de plusieurs recherches. Sa présence dans l'eau, même en faible quantité, présente un fort impact toxicologique. Dans les eaux destinées à la consommation humaine, sa concentration maximale admissible a été fixée à $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ [9]. Pour son élimination en solution aqueuse, plusieurs techniques de traitement telles que la biodégradation [8], l'oxydation [10,11] et l'extraction [12] sont utilisées. Malheureusement, ces méthodes s'avèrent peu efficaces [8,13]. De ce fait, la purification des eaux contaminées par la paranitroaniline nécessite l'utilisation d'autres méthodes d'élimination.

Une variété d'adsorbants tels que les polymères, les zéolites et le charbon actif ont été également étudiés [14-17].

Dans le cadre de notre travail relatif à l'épuration des eaux chargées de paranitroaniline, nous avons envisagé d'appliquer la technique d'adsorption sur charbon actif.

Les charbons sont très utilisés en médecine et industrie pharmaceutique [18]. Leur production mondiale en 1992 se situe à 500000 tonnes environ [19]. Ils sont actuellement utilisés dans un grand nombre de procédés de purification des eaux. Ils peuvent être préparés à partir d'une variété des pierres de matières premières dures, telles que le charbon à coke, charbons de bois ou de certains polymères [20], caoutchouc [21] et de composés minéraux telles que les argiles [22]. Cependant, le coût de revient élevé de ce type d'adsorbant et un inconvénient que l'on ne peut négliger.

A cet effet, l'élaboration de charbon actif à base de précurseurs ligno-cellulosiques considérés très souvent comme déchet est intéressante car c'est à partir de transformations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base [20,23]. Différentes études ont été consacrées à la production et la caractérisation de charbons activés provenant de matériaux de différentes sources végétales [20, 24-26].

Pour réaliser ce travail, nous nous sommes proposés d'élaborer un charbon actif à base d'un sous produit agricole, en l'occurrence, les noyaux d'abricot, disponible localement et considéré comme déchet, et d'examiner ses performances dans le traitement des eaux polluées par la paranitroaniline.

Ce mémoire de magister comporte trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons des généralités sur le polluant et le charbon actif ; des aspects théoriques sur l'adsorption ainsi qu'une synthèse des travaux publiés antérieurs portant sur l'adsorption des composés organiques par divers matériaux et de l'utilisation des charbons activés issus de matériaux ligno-cellulosiques.

Le deuxième chapitre traitera de l'élaboration de deux charbons élaborés au laboratoire à partir de noyaux d'abricot ; le premier étant non traité et le second traité chimiquement ainsi que la caractérisation de ces deux charbons et d'un charbon commercial.

Dans le dernier chapitre, nous étudierons l'adsorption en batch de la paranitroaniline. Nous présenterons en premier lieu les résultats expérimentaux concernant l'effet des différents paramètres sur les performances d'adsorption de la paranitroaniline par le charbon élaboré. En outre, nous comparerons l'adsorption de notre substance sur les trois charbons (traité, non traité et commercial).

L'exploitation des résultats de l'étude cinétique nous permettra d'évaluer les mécanismes intervenant dans le processus d'adsorption. L'équilibre isotherme d'adsorption sera également étudié. Par ailleurs, nous tenterons d'établir un modèle cinétique de prédiction pour les différents paramètres.

Cette étude se terminera par une conclusion générale qui fera ressortir les principaux résultats obtenus à l'issue de cette thèse.

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1. POLLUTION PAR LA PARANITROANILINE

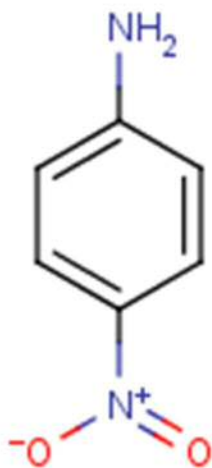
La pollution des eaux par les amines aromatiques, tels que le benzène, le toluène, l'anthracène et le diphényle, constitue une préoccupation majeure dans le domaine de la protection de l'environnement. Cela tient à la diversité et à la dispersion des sources de rejet chargées de ce type de polluant, mais aussi à l'importance quantitative de ces substances ainsi qu'à leur toxicité [27, 28, 29].

Dans le premier volet de ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques de la paranitroaniline (PNA) que nous avons retenue pour la réalisation de ce mémoire de magister. Ses effets sur la santé et l'environnement sont également développés.

Le deuxième volet comportera des généralités et quelques aspects théoriques sur l'adsorption. Des généralités sur le charbon actif feront l'objet du volet qui suit. En dernier lieu, une synthèse de quelques travaux de l'adsorption publiés par de nombreux auteurs sera développée.

I.1.1. Paranitroaniline

La PNA de formule $C_6H_6N_2O_2$ est une poudre jaune ou brune, stable dans les conditions normales de pression et combustible. Sa formule développée est :



Le tableau I.1 rassemble les autres appellations de la PNA.

Tableau I.1 : Synonymes de la paranitroaniline [30].

Nom de la substance	Autres appellations
Para-nitroaniline	1-Amino-4-nitrobenzene 4-Nitraniline Para-Aminonitrobenzène

I.1.1.1. Propriétés physiques et chimiques

Les propriétés physiques et chimiques de la PNA sont regroupées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Propriétés physiques et chimiques de la paranitroaniline [30-34].

Propriétés physiques et chimiques	valeurs
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	138.12
Masse volumique (g.ml ⁻¹)	1.437
Point de fusion (°C)	146-149
Point d'ébullition (°C)	332
Solubilité dans l'eau (mg.ml ⁻¹) : à 21°C	0.8
à 18.5°C	<0.1
Constante de dissociation pKa	1
Point d'inflammabilité (°C)	199
polarité	polaire

I.1.1.2. Utilisation

La PNA est utilisée pour la fabrication de nombreux produits tels que les:

- Antioxydants ;
- Colorants ;
- Pigments ;
- Produits pharmaceutiques ;
- Additifs de l'essence pour éviter le gommage des segments ;
- Teintures ;
- Inhibiteurs de corrosion [32].

Elle est utilisée sous forme diazotée pour conférer aux colorants une résistance au lavage. Elle est également utilisée dans toutes sortes de produits: roues, cylindres, galets de roulement, raccords et garnitures de câble, semelles de chaussures, châssis anti vibration et composites acoustiques [32].

I.1.1.3. Effets sur la santé et sur l'environnement

La PNA peut être émise dans l'environnement lors de sa production, stockage ou transport. C'est un produit très toxique ayant des effets immédiats graves pour la vie et la santé lorsque sa concentration atteint 300 mg.m^{-3} [35,36].

Les appareils de protection respiratoire sont obligatoires quand la concentration de cette amine, dans le milieu de travail, est supérieure à la valeur d'exposition moyenne pondérée (VEMP) 3 mg.m^{-3} [37]. Sa présence dans l'eau présente un effet nocif pour tous les organismes aquatiques ; elle peut, à long terme, causer de grands dommages pour la vie humaine et pour l'environnement [34,38]. Sa présence dans les eaux destinées à la consommation humaine ne doit pas dépasser $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ [39].

Des toxicités chroniques peuvent survenir à la suite d'expositions répétées à de faibles concentrations de produit par inhalation – ingestion - absorption (peau, voies respiratoires et digestives), elles se manifestent par l'apparition de céphalées, vertige, troubles respiratoires, faiblesse, nausées, essoufflement, perte de conscience, vomissements...etc. Des anémies ont été signalées. Malgré sa toxicité, la PNA est non classifiable comme cancérigène pour l'homme [40-42].

I.2. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I.2.1. Définition

L'adsorption peut être définie comme étant l'opération fondamentale de génie chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leurs surfaces externe et interne (surface engendrée par les pores) les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation. [43].

C'est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles : L'adsorbant et l'adsorbat [44,45].

I.2.2. Types d'adsorption

Selon la nature des forces mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, on distingue deux types d'adsorption:

- L'adsorption physique ou physisorption.
- L'adsorption chimique ou chimisorption.

1) Adsorption physique ou physisorption

Elle se traduit par la condensation de molécules sur la surface totale d'un solide. C'est un phénomène qui met en jeu de très faibles interactions entre des entités moléculaires comme des forces d'attraction de Van der Waals ou des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation [21,46,47].

2) Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique met en jeu des forces de nature chimique, responsables des liaisons qui peuvent avoir lieu entre les groupements superficiels du solide et les molécules adsorbées [43, 48].

En réalité il est difficile de distinguer entre la chimisorption et la physisorption car l'adsorption donne lieu aux deux types d'adsorption simultanément dans le cas où le matériau est hétérogène [49, 50].

Dans le Tableau I.3 sont données les principales différences entre ces deux types d'adsorption.

Tableau I.3: Différences entre la chimisorption et la physisorption [46,49].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaison	Forces de Van der Waals	Chimique
Température du processus	Basse	Elevée
Enthalpies d'adsorption (kJ.mol ⁻¹)	5 - 40	40 - 800
Nature de l'adsorption	Réversible	Irréversible
Saturation	Multicouches	Mono-couche
Cinétique d'adsorption	Rapide	Lente
Existence de transfert d'électrons	Transfert d'électron, formation de liaisons entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant	Pas de transfert d'électrons bien qu'une polarisation de l'adsorbât peut se produire
Processus de désorption	Difficile	Facile
Nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique et endothermique	Exothermique

I.2.3. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décrit par cinq étapes successives (figure I.1).

1^{ère} étape : Transport du soluté au sein de la phase liquide vers la couche limite.

2^{ème} étape : Transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe de l'adsorbant.

3^{ème} étape : Diffusion des molécules à travers les macropores.

4^{ème} étape : Diffusion des molécules adsorbées à travers le réseau de micropores.

5^{ème} étape : Adsorption.

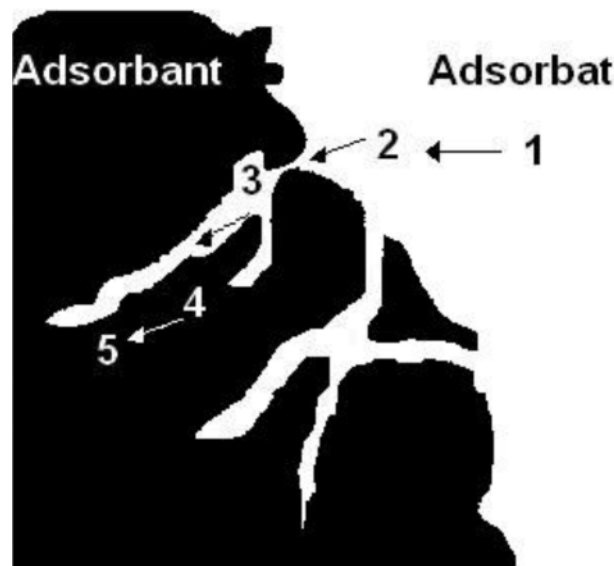


Figure I.1 : Etapes du processus d'adsorption sur un matériau poreux [51].

I.2.4. Facteurs influençant l'adsorption

La fixation d'un soluté sur un solide adsorbant dépend non seulement des paramètres de fonctionnement du procédé, mais aussi de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.

1) Nature de L'adsorbant

Parmi les caractéristiques des adsorbants, nous citerons :

a) Caractéristiques physiques

- La surface spécifique : liée à la granulométrie et à la porosité ;
- La distribution des tailles des pores ;
- La réactivité de la surface [52].

b) Caractéristiques chimiques

- La présence de groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant ;
- La polarité.

2) Nature de l'adsorbât

L'adsorption d'un soluté est fortement liée à :

- La nature du soluté ;
- La polarité ;
- La solubilité ;
- La structure moléculaire ;
- Le point d'ébullition et
- La taille des ions ou molécules peuvent aussi influencer le phénomène d'adsorption [52, 53, 54].

3) Paramètres d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption dépend également des paramètres de fonctionnement du procédé tels que : la température, le pH initial de la solution à traiter, les concentrations du soluté et de l'adsorbant, la vitesse d'agitation et la présence d'autres molécules dans la solution.

I.2.5. Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme représente la quantité d'adsorbat fixé, à température constante, par l'adsorbant en fonction de la concentration résiduelle du soluté en solution. BRUNAUER, EMMET et TELLER, cité par C. E. CHITOUR [55] et M. C. KAY et M. SOTERBURN [56], ont classé les isothermes d'adsorption en cinq types (figure I.2).

Ces types d'isothermes sont observés dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse [56].

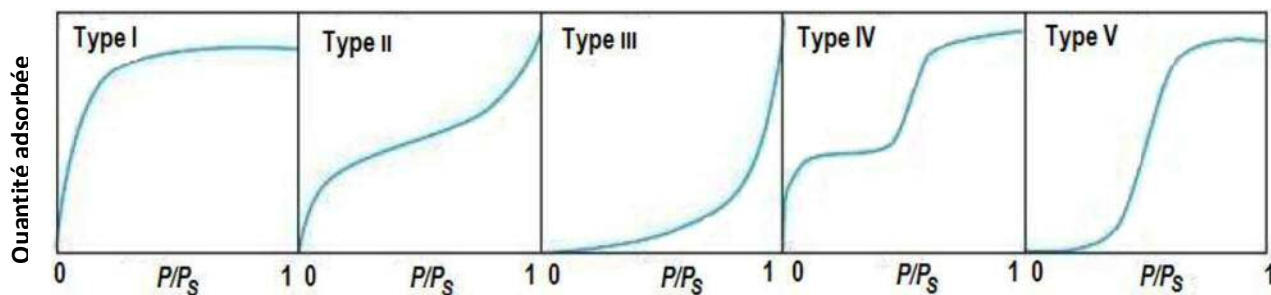


Figure I.2: Classification des isothermes d'adsorption [56].

P : Pression partielle de l'adsorbant en phase fluide.

P_s : Pression partielle de l'adsorbant à la saturation.

Isotherme de type I :

Cette Isotherme est relative à la formation d'une couche monomoléculaire complète adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou microporeux de diamètre inférieur à 25 Å environ.

Isotherme de type II :

C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, elle s'obtient sur les solides non poreux ou ayant des macropores ($d > 500$ Å). Les polycouches n'apparaissent que lorsque la surface est totalement recouverte d'une couche monomoléculaire. Le point d'inflexibilité indique la saturation de la monocouche.

Isotherme de type III:

Ce type d'isotherme indique la formation de couches polymoléculaire dès le début de l'adsorption et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. Elle reflète un manque d'affinité entre le soluté et l'adsorbant. Dans ce cas, l'interaction de l'adsorbant avec une couche adsorbée est plus importante que son interaction avec la surface adsorbante.

Isotherme de type IV :

Elle se manifeste sur des solides dont les diamètres des pores sont compris entre 15 et 1000 Å. Les autres couches démarrent quand la première est totalement formée. Il y a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores et donc remplissage préférentiel de ces derniers.

Isotherme de type V :

Ce type d'isotherme se produit sur des solides ayant des pores de même ordre de diamètre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV. Aux faibles pressions, comme l'isotherme de type III, la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement formée. Ce comportement traduit l'importance des interactions intermoléculaires du soluté ; les interactions entre les molécules de l'adsorbant et le solide dans ces conditions sont faibles.

I.2.6. Equilibre isotherme d'adsorption

Pour décrire les performances d'un système adsorbât-adsorbant, des modèles théoriques et empiriques, décrivant les isothermes des gaz sur des solides, ont été établis. Leur validité a été vérifiée dans le cas du système solide-liquide [57].

Les plus utilisés sont ceux de Langmuir, Freundlich, Tempkin et Dubinin – Raduskevich.

I.2.6.1. Modèle de Langmuir

C'est un modèle conceptuel basé sur des hypothèses simplificatrices:

- L'adsorption se produit sur des sites d'adsorption définis ;
- Chaque site d'adsorption peut fixer une seule molécule ;
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles (absence d'interaction entre molécules de sites adjacents);
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents, il s'agit de « surface d'adsorption homogène ». Ainsi les molécules adsorbées ne forment qu'une seule monocouche.

L'équilibre d'adsorption a donc été défini par Langmuir comme étant un processus dynamique entre les molécules adsorbées et désorbées [58- 60].

Le modèle de Langmuir est donnée par l'expression (I.1) :

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (I.1)$$

Avec :

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹).

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg.L⁻¹).

b : Constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (L.mg⁻¹).

L'équation de Langmuir écrite sous sa forme linéaire (I.2) permet de déduire graphiquement q_m et b .

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

I.2.6.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich [59,61] est un modèle empirique qui permet une représentation de la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites.

Ce modèle, généralement utilisé dans le cas d'un adsorbant ayant une surface hétérogène (sites d'adsorption énergiquement différents), est défini par la relation (I.3).

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.3)$$

Avec :

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre (mg.g^{-1}).

C_e : Concentration de soluté en phase liquide, à l'équilibre (mg.L^{-1}).

K et n sont des constantes expérimentales associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbât vis-à-vis de l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation (I.3) par passage à une échelle logarithmique [équation (I.4)] permet de déterminer graphiquement les constantes de Freundlich (K, n).

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (I.4)$$

I.2.6.3. Modèle de Tempkin

L'isotherme de Tempkin [62-64] est basée sur l'hypothèse que l'énergie de liaison décroît linéairement avec l'augmentation de la saturation de la surface. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer par l'existence de quelques interactions indirectes entre les molécules adsorbées. L'équation (1.5) est la plus couramment utilisée.

$$q_e = \frac{RT}{B} \text{Ln } A C_e \quad (I.5)$$

Avec :

B : Energie d'adsorption liée à la chaleur d'adsorption (j.mol^{-1}).

A : Constante d'équilibre de liaison (L.mg^{-1}) correspondant à l'énergie de liaison maximum.

La représentation graphique de q_e en fonction de $\ln C_e$ donne une droite.

I.2.6.4. Modèle de Dubinin – Raduskevich

Le modèle d'équilibre de Dubinin – Raduskevich [65] est basé sur la théorie du potentiel formulée par Polanyi [65]. Ces deux auteurs ont signalé que la courbe caractéristique d'adsorption est liée à la structure poreuse de l'adsorbant.

Ce modèle, généralement applicable pour distinguer entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique, est défini par l'équation (I.6):

$$\ln q_e = \ln q_0 - \delta \xi^2 \quad (\text{I.6})$$

Avec :

δ : Coefficient d'activité relié à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-1}$).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mol.g^{-1}).

q_0 : Capacité d'adsorption d'une monocouche (mg.g^{-1}).

ξ : Potentiel de Polanyi.

Ce potentiel donné par la relation (I.7) permet d'estimer l'énergie libre moyenne d'adsorption (E) quand l'adsorbat passe de la solution à la surface du solide.

$$\xi = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{I.7})$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits ($\text{j.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

T : Température (K)

C_e : Concentration en soluté à l'équilibre (mol.L^{-1}).

L'exploitation de la droite représentant $\ln q_e$ en fonction de ξ conduit à l'obtention de q_0 et δ .

L'énergie moyenne d'adsorption est calculée à l'aide de la relation (I.8).

$$E = \frac{1}{(2\delta)^{1/2}} \quad (\text{I.8})$$

Une valeur de E inférieure à 8 KJ/mol indique une physisorption et une valeur de E comprise entre 8 et 10 KJ/mol indique une chimisorption [65].

I.2.7. Cinétique d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend essentiellement de la vitesse de transfert. Cette dernière dépend des caractéristiques du système étudié (résistances externe et interne opposées au transfert) [49]. En général, on admet que le processus dynamique d'adsorption en phase liquide ou gazeuse comporte trois étapes :

- Le transfert de masse externe : étape impliquant le transfert de l'adsorbat de la phase liquide à la surface de l'adsorbant;
- Le transfert de masse interne : étape impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant et sa diffusion vers les sites actifs;
- La réaction d'adsorption.

Dans ce qui suit, nous présenterons uniquement les modèles décrivant les deux dernières étapes.

I.2.7.1. Transfert de matière interne

1) Coefficient de diffusion intraparticulaire

La cinétique de pénétration d'un liquide ou d'un gaz dans un milieu poreux a fait l'objet de plusieurs études [66,67]. Les particules de l'adsorbant sont considérées comme des sphères dans les quelles le liquide (ou le gaz) diffuse selon les lois classiques de Fick [relations (I.9) et(I.10)]:

$$J = - D \text{ grad } C \quad (\text{I.9})$$

$$- \text{div } J = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{I.10})$$

Avec :

J : Flux de diffusion de la substance considérée.

D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

C : concentration de la substance qui diffuse à l'intérieur de la sphère au temps t ($\text{g} \cdot \text{cm}^3$).

r : rayon moyen de la particule (mm).

L'application de ces deux équations pour une particule sphérique de rayon r_0 , traitée en coordonnées polaires (diffusion radiale) conduit à l'expression (I.11) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D \cdot r^2 \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{I.11})$$

A diffusivité constante (diffusion fickienne), l'équation différentielle de transfert de matière au sein de la particule solide devient.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{I.12})$$

Moyennant les conditions aux limites initiales ci-dessus :

$r > r_0$	à $t = 0$	$C(r) = C_0$
$0 < r < r_0$	à $t = 0$	$C(r) = 0$
$r = r_0$	à $t \rightarrow \infty$	$C(r) = C_e$

La résolution de l'équation (I.12) donne une fonction $C(r, t)$ dont l'intégration entre $r=0$ et $r=r_0$ conduit à l'expression (I.13):

$$F(t) = \frac{C_t - C_0}{C_\infty - C_0} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-D \cdot \frac{n^2 \pi^2}{r_0^2} \cdot t \right) \quad (\text{I.13})$$

$F(t)$ représente la fraction du polluant adsorbé au temps t .

$F(t) = 0$	pour	$t = 0$
$F(t) = 1$	pour	$t \rightarrow \infty$

L'équation (I.8) est en général utilisée sous sa forme simplifiée [68].

$$F(t) = \left[1 - \exp \left\{ - \frac{D \pi^2 t}{r_0^2} \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.14})$$

La pente de la droite représentant $\ln[1-F^2(t)]$ en fonction de t permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion D .

2) Constante de vitesse de diffusion K_d .

Dans leurs travaux portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif, Weber et Moris [69] ont établi un modèle mathématique (I.15) décrivant la diffusion intraparticulaire en fonction du coefficient de diffusion K_d .

$$\frac{C_t}{C_o} = -K_d t^{\frac{1}{2}} + A \quad (\text{I.15})$$

Où C_t est la concentration résiduelle de la solution au temps t (mg.L^{-1}) ; C_o , la concentration initiale en polluant (mg.L^{-1}) ;

K_d représente la constante de vitesse de diffusion ($\text{min}^{-1/2}$). Elle dépend du coefficient de diffusion D de l'espèce considérée et de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant ; A est une constante due à la résistance du film liquide.

La pente de la droite représentant l'évolution de C_t/C_o en fonction de $t^{1/2}$ donne la constante de vitesse de diffusion K_d .

I.2.7.2. Réaction d'adsorption

La dernière étape qui est la réaction d'adsorption, implique la fixation du soluté sur les sites actifs de la particule solide. Cette étape étant considérée extrêmement rapide, la vitesse globale d'adsorption dépend donc essentiellement des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposées au transfert) [70].

Cette étape est régie par :

- Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence du milieu fluide,
- La concentration du soluté à adsorber,
- La quantité et les caractéristiques de l'adsorbant (porosité, surface spécifique, dimensions des particules) et
- Le nombre de sites actifs.

1) Constante de vitesse d'adsorption K

a) Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Pour une cinétique de pseudo-premier ordre, Lagergren cité par Panday [71] a proposé l'équation (I.16) :

$$\text{Log} \frac{q_e - q_t}{q_e} = - \frac{K_1}{2,3} t \quad (\text{I.16})$$

Avec :

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre (mg.g^{-1}).

q_t : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant, à l'instant t (mg.g^{-1}).

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption d'ordre 1 (s^{-1}).

La constante de vitesse K_1 est déduite de la pente de la droite représentant $\log \left[\frac{q_e - q_t}{q_e} \right]$ en fonction du temps.

b) Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Pour les réactions du second ordre, l'équation (I.17) suggérée par Quek et Coll [58] décrit un plus large ensemble de résultats d'adsorption.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.17})$$

La constante de vitesse d'adsorption d'ordre 2 notée K_2 ($\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant t/q_t en fonction de t [72].

I.3. GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF

I.3.1. Origine des charbons actifs

Le charbon actif peut être fabriquer à partir de tout matériaux riche en carbone ; cette matière première peut être d'origine végétale (bois, coques de noix de coco et de cacahuète, noyaux de fruit et d'olives...etc), minérale (tourbe, lignite, houille, anthracite...etc) ou animale (os) ou encore à partir de résidus pétroliers ou de polymères synthétiques.

I.3.2. Caractéristiques des charbons actifs

Les caractéristiques des charbons actifs telles que la structure poreuse et la nature chimique dépendent des précurseurs utilisés et des modes de traitements appliqués à ces derniers.

1) Structure poreuse d'un charbon activé

Le charbon actif se présente sous forme de plans d'atomes de carbone pouvant contenir quelques hétéro-éléments (hydrogène, oxygène, soufre...). Il ne possède pas

l'arrangement hexagonal du graphite. L'arrangement des plans sous forme de cycles aromatiques se fait de manière irrégulière créant entre les feuillets des interstices appelés pores (figure I.3) qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs [73,74]. Il peut être de nature amorphe, cristalline ou partiellement cristallisée [75].



Figure I.3 : Représentation schématique de la microstructure du charbon actif [76].

Selon la définition de l'IUPAC (L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) [23,75], basé sur la taille des pores, on distingue :

- Les micropores ou nanopores sont caractérisés par un diamètre inférieur à 20 Å. Ce type de pores est responsable de la grande capacité d'adsorption des molécules à faible poids moléculaire.
- Les mésopores ont un diamètre compris entre 20 et 500 Å.
- Les macropores présentent un diamètre supérieur à 500 Å. Ils permettent l'accès des molécules aux mésopores et aux micropores.

Les mésopores et les macropores qui constituent des voies d'accès au soluté indésirable, jouent un rôle important dans la cinétique d'adsorption.

2) Nature chimique de la surface d'un charbon activé

Pour les charbons traités par voie chimique, plusieurs groupes fonctionnels peuvent être introduits [74,77]. Le charbon actif contient généralement dans ces conditions de l'oxygène par suite de son oxydation durant l'activation ou son stockage ; dans ces conditions il devient polaire [78].

I.3.3. Fabrication des charbons actifs

La fabrication des charbons actifs se fait en deux étapes [73] : la carbonisation et l'activation.

1) Carbonisation.

La carbonisation s'effectue entre 600 et 900° C sous atmosphère inerte. Elle permet l'élimination des produits volatils et la formation d'une structure poreuse [79, 80].

2) Activation

L'activation peut être réalisée selon deux procédés distincts: activation physique ou chimique.

L'activation physique réalisée sous l'action d'un oxydant (O₂, H₂O, CO₂...) injecté sous pression (procédé d'oxydation contrôlée) à haute température (900 à 1 000 °C) se traduit par le développement d'un réseau de micropores par suite de l'élimination des résidus de carbonisation contenus dans les micropores [73,81].

L'activation chimique consiste à traiter le précurseur par un agent oxydant (acides minéraux,... etc) à une température située entre 400 et 500 °C. En général, un tel traitement conduit à l'obtention d'un solide microporeux. Le diamètre des pores dépend également des pores existant dans la matière première utilisée [82,83].

Notons également que la nature du précurseur, le mode et les conditions opératoires de fabrication, il est possible d'obtenir une large gamme de matériaux adsorbants, se distinguant par leur texture et leur surface spécifique [84].

I.3.4. Formes du charbon actif

Selon son application, le charbon actif peut être utilisé en poudre, en granules ou en fibres :

1) Charbon actif en poudre :

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie très fine ; la taille des particules est comprise entre 15 et 25 µm. Sa cinétique d'adsorption est très rapide du fait qu'il possède une grande surface externe et une faible profondeur de diffusion.

Ce type de charbon est essentiellement utilisé pour l'adsorption en mode batch. Il est utilisé dans les domaines alimentaire et pharmaceutique. Il sert à la décoloration des huiles, des graisses, des sucres et de nombreux liquides organiques [74,78].

2) Charbon actif en granules :

Les grains du charbon actif en granules sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 mm à 5 mm.

Le charbon sous forme granulaire est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse. Les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption du fait que le charbon actif en grains possède un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Ce type de charbon peut être régénéré ; il présente donc un intérêt économique. Cependant, l'adsorption de certains produits sur les grains du charbon actif est très lente.

3) Charbon actif sous forme de fibres :

Les fibres de charbon actif présentent des diamètres allant de 7 et 15 μm [78]. Ce charbon est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse (traitement de l'air) à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussière.

I.3.5. Domaine d'utilisation des charbons actifs

L'emploi du charbon actif s'est diversifié au cours du temps. Ses applications dans divers domaines sont nombreuses. En particulier, nous citerons:

- Le traitement des eaux potables et résiduaires ;
- La purification des principes actifs dans les industries pharmaceutiques ;
- La purification des produits chimiques, la désulfuration des gaz naturels et des hydrocarbures ;
- Le traitement de l'air pour le purifier, le désodoriser ou encore pour la récupération de produits volatils.

I.4. TRAVAUX ANTERIEURS

L'adsorption sur charbon actif est une technique d'épuration efficace mais fort coûteuse. Dans le but de minimiser le pris de revient de ce type d'adsorbant, de nombreux auteurs utilisent comme précurseurs des déchets ligno-cellulosiques.

De ce fait, dans ce paragraphe seront présentés particulièrement des travaux utilisant ce type de précurseurs. Une synthèse de quelques études traitant de l'adsorption des hydrocarbures aromatiques sera également présentée.

Le mécanisme de transformation des matériaux lignocellulosiques en charbon actif ainsi que l'influence des agents chimiques d'activation sur le développement de la porosité ont été étudiés par plusieurs auteurs. C'est ainsi que L. Mouni et al [85] ont montré que les charbons obtenus par carbonisation de noyaux d'abricot activé à l'acide sulfurique possèdent une bonne aptitude à dépolluer les eaux chargées en Pb (II). En effet, la capacité maximale d'adsorption sur ce matériau est de 21.38 mg.g⁻¹. L'adsorbant issu de ce précurseur est économique et efficace pour l'élimination des ions métalliques en solution.

F. Vinnacanas et al [86] ont modifié deux charbons activés commerciaux NORIT C GRAN et NORIT ROX 0.8 par traitement chimique (HNO₃) et physique pendant 1h. Les charbons présentant des surfaces spécifiques variant de 883 à 1317 m².g⁻¹ et des volumes poreux de 0,33 à 0,40 cm³.g⁻¹, ont été testés dans l'adsorption de trois molécules organiques ((phénol, aniline, nitrobenzène). Il a été observé que la quantité adsorbée est d'autant plus importante que le volume poreux est grand.

M. Molina et F. Rodriguez – Reinoso [87] ont préparé des charbons à grande capacité d'adsorption à partir de noyaux de pêche traités à l'acide ortho phosphorique (100 cm³ de solution H₃PO₄) à différentes concentrations en faisant varier la durée d'imprégnation et le degré d'évaporation ; ils ont remarqué que l'augmentation de la concentration en acide se traduit par un développement du volume poreux et de la surface spécifique. En effet pour une concentration de 85% en masse, l'aire spécifique du charbon élaboré est de 1323 m².g⁻¹ après évaporation totale de l'acide.

M. Molina et F. Reinoso [88] ont montré que les charbons actifs obtenus par carbonisation de deux précurseurs (noyaux d'olive et de pêche) en présence de H₃PO₄, ZnCl₂ et KOH séparément sont essentiellement microporeux. KOH produit seulement un élargissement à une distribution de la dimension du pore plus hétérogène. Les volumes poreux respectifs des charbons activés en présence de ZnCl₂, H₃PO₄ et KOH sont 0.5, 0.6, 0.4 cm³.g⁻¹.

Pour leur part, M. Kobya et al [89] ont quant à eux travaillé avec les noyaux d'abricot traités à l'acide sulfurique et carbonisés à 200 °C pendant 24 h. Le charbon actif obtenu d'aire spécifique égale à 566 m².g⁻¹ a été utilisé pour étudier l'effet du pH sur la fixation d'une série de métaux lourds.

Dong – Su Kim [90] a préparé des charbons actifs à base de noyaux de pêche traités avec H₃PO₄, en faisant varier la concentration de l'acide et la température de carbonisation (200 à 650 °C). Il a constaté que la capacité de ces charbons croît avec l'augmentation de deux paramètres étudiés.

N. Goc. Hoo. Phan et al [91] ont publié une étude réalisée avec les charbons préparés à base de jute et fibre de noix de coco activés par voie physique (CO_2) et chimique (H_3PO_4). Des résultats obtenus, il en ressort que les surfaces spécifiques des charbons activés par voie chimique sont plus importantes que celles des échantillons traités physiquement.

Une étude réalisée par Sentorum-Shalaby et al [92] sur trois espèces de noyaux d'abricot révèle que les charbons préparés dans les mêmes conditions avec ces trois précurseurs, présentent des différences dans leur structure poreuse ; en effet leur porosité et leur surface spécifique, sont d'autant plus développées que la teneur en soufre du précurseur utilisé est faible. L'échantillon de charbon présentant la plus grande surface spécifique ($1092 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a été élaboré à partir des noyaux les moins riches en soufre (0.04%). La surface des autres charbons de teneur en soufre égale à 0.24 et 0.29 % sont de 804 et $824 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement.

Dans cette étude M. Soleimani et T. Kaghazchi [93] ont choisi comme précurseur les coques de noyaux d'abricot pour séparer l'or du mélange or-platine en solution aqueuse. Différents paramètres (concentration en adsorbant, diamètre des particules solides, pH et vitesse d'agitation) ont été étudiés. Un pourcentage de fixation de Au égal à 98% est atteint au bout de 3 heures de contact. La désorption de l'or a été réalisée à température ambiante dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et de solvants organiques (acétone, acétonitrile, méthanol, éthanol et isopropanol).

Une étude réalisée par Ounas et al [94] traite la préparation de charbons actifs à partir de noyaux d'olive activés par voie chimique. Ils ont considéré l'effet de divers paramètres (températures et durées d'activation et de pyrolyse et nature de l'agent chimique de traitement). Les résultats de l'adsorption conduite en batch montrent que KOH est le meilleur agent chimique dans le cas de l'adsorption de molécules de petite taille ; alors que pour les molécules volumineuses, H_3PO_4 est l'agent chimique recommandé.

M. Kazemipour et al [95] ont travaillé avec des sous-produits agricoles (noisette, pistache, amande et abricot) carbonisés dans les conditions optimales ($T=800 \text{ }^\circ\text{C}$, durée = 15 min) pour étudier la fixation de divers métaux (Cu, Zn, Pb et Cd) en solution aqueuse artificielle. Ces mêmes charbons actifs ont été appliqués au traitement d'un rejet industriel contenant les mêmes métaux. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination des métaux présent dans l'effluent industriel est supérieur à celui obtenu avec les solutions aqueuses préparées au laboratoire.

La purification des eaux chargées par les polluants organiques (phenol et p-nitrophénol) a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [96]. La pyrolyse d'une biomasse à 700°C en présence d'un courant de vapeur d'eau a donné un charbon actif dont la capacité d'adsorber le phenol et le nitrophénol est respectivement égale à 152 et $179 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour le nitrophénol.

L'adsorption des méta ortho et para dérivés benzoïques (chlorophénol ; nitroaniline ; acide nitrobenzoic et nitrophénol) en solution aqueuse sur trois charbons commerciaux a fait l'objet de cette étude de D. Marczevska et A. W. Marczewski [97]. La relation entre hétérogénéité du support adsorbant, constante d'équilibre et propriétés du soluté (nombre, caractère et position des groupes fonctionnels) ont été discuté. Il en résulte que pour toute la série étudiée, l'adsorption dépend de plusieurs facteurs à savoir : la solubilité, l'acidité et l'interaction intramoléculaires.

L'étude menée par O. Duman et E. Ayrançi [98], concernant l'adsorption de l'aniline et ses dérivées sur un tissu carboné, montre que la cinétique d'adsorption est de premier ordre, la quantité d'aniline et ses dérivées adsorbées est moins importante dans le milieu basique (0,1M NaOH) comparativement à celle observée en milieu acide (1M H_2SO_4). L'isotherme de Freundlich décrit convenablement l'isotherme d'adsorption du système étudié.

Dans une autre étude, K. Laszlo et al [99] se sont intéressés à l'influence du pH sur l'adsorption du phénol et de l'aniline par un charbon actif granulaire préparé à base de Poly (éthylène tri-phthalate) activé physiquement. La surface spécifique et le volume poreux du charbon sont $1750\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et $0,85\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, respectivement. Il a été constaté qu'avec la hausse du pH, la quantité d'aniline adsorbée augmente ; pour le phénol le maximum d'adsorption est obtenu à Ph 8. A haute température et à pH acide l'aniline est relarguée par l'adsorbant.

Deux résines polymères (LS-2, XAD-4) de surfaces spécifiques égales à 506 et 880 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement, ont été utilisées par C. Jiango et al [100] pour adsorber l'aniline et le 4-méthylaniline. Ils ont trouvé que la capacité de la résine LS-2 d'adsorber les deux aromatiques est supérieure à celle de la XAD-4. Le résultat a été attribué à la surface microporeuse du LS-2 qui constitue environ 30% de l'aire spécifique totale de cet adsorbant.

Pour D. M. Nevskaia et al [101] des charbons actifs ont été traités par voie chimique aux acides HCl (10%) et H_2F_2 , et thermiquement à 11730 K pendant 1h sous un courant d'hélium de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Les aires spécifiques s'étendent de 306 à $1080\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. IL en résulte de l'étude comparative avec le charbon non traité que l'aniline est mieux adsorbé par ce dernier. L'élimination du phénol est par contre plus importante en présence des charbons activés. Par ailleurs, les auteurs ont montré que les valeurs des constantes du modèle de Freundlich augmentent avec l'accroissement de l'aire spécifique.

Pour étudier l'adsorption et l'électrosorption de l'aniline, Y. Han et al [102] ont utilisé une résine à base de poly- acrylonitrile de surface spécifique égale à $1335\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Ils ont montré que les cinétiques d'adsorption et d'électrosorption de premier ordre et que la polarisation électrochimique améliore la capacité d'adsorption et accélère la cinétique.

W. Zhang et al [103] ont étudié l'adsorption de composés aromatiques sur un adsorbant non-polaire (NDA-100) dont l'aire spécifique est de $125\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Il s'est avéré que la capacité d'adsorption de l'aniline est grande par rapport à celles des autres molécules ;

ce résultat a été attribué à la présence d'une grande densité électronique. Par ailleurs, l'affinité des trois molécules vis-à-vis de (NDA-100) diminue avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre.

Parallèlement, W. Zhang et al [104] ont entamé l'étude de l'adsorption du mélange phénol-aniline sur trois adsorbants non-polaires (NDA-100, NDA-16, NDA-1800) dont l'aire spécifique et le volume microporeux varient respectivement, de 802 à 1225 m².g⁻¹ et de 0,053 à 0,336 cm³.g⁻¹. Ils ont trouvé que la quantité d'aniline adsorbée est plus importante que celle du phénol et ce quel que soit le système considéré (solutés purs et mélangés).

K. Li et al [26] ont étudié la capacité d'adsorption de la paranitroaniline sur un charbon actif fibreux préparé à base de tiges de coton traité par une solution aqueuse de dihydrogène phosphate de potassium (4%) pendant 20 min et carbonisé à T=850 °C pendant 20 min. Le charbon actif obtenu a une aire spécifique de 1520 m².g⁻¹. Une capacité d'élimination maximale en paranitroaniline égale à environ 406 mg.g⁻¹ pour une concentration en paranitroaniline de 200 mg.L⁻¹ à 25°C a été observé à pH=7,6. La cinétique d'adsorption de ce système est de pseudo second ordre ; Le phénomène d'adsorption du système étudié est physique, spontané et exothermique.

Chapitre II

Elaboration et caractérisation des charbons

II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre, réservé aux adsorbants utilisés dans le cadre de ce mémoire, comportera deux volets. Le premier traitera de l'optimisation des deux étapes d'élaboration d'un charbon actif qui sont l'activation des noyaux d'abricot par un agent chimique (H_3PO_4) et la carbonisation du précurseur préalablement traité.

Dans le second sera développée la caractérisation de trois charbons :

- Le charbon actif présentant la meilleure capacité d'adsorber la molécule de la PNA (CA),
- Un charbon issu du même précurseur carbonisé aux mêmes conditions que le charbon actif élaboré mais non traité (CNT),
- Et d'un charbon actif commercialisé (CC).

II.2. ELABORATION D'UN CHARBON ACTIF

La structure et la nature chimique d'un adsorbant évoluent au long des processus de carbonisation et d'activation [105], il est donc important d'optimiser les performances du charbon actif que nous utiliserons dans l'étude qui fera l'objet de ce chapitre.

II.2.1. Matériels et méthodes

1) Choix et caractéristiques du précurseur

Dans le but de valoriser des matériaux locaux, considérés très souvent comme déchet, nous nous sommes proposé d'élaborer un charbon actif à partir de noyaux d'abricot (famille Rosacée). Le choix de ce précurseur lignocellulosique, peu coûteux, nous a été dicté par sa disponibilité en Algérie. De ce matériaux lignocellulosique on peu produire un charbon actif dont l'efficacité d'adsorber certains polluants organiques a été démontrée [96].

Le noyau d'abricot est une graine de forme elliptique qui représente 20 à 30 % de la masse totale du fruit.

Les résultats de l'analyse élémentaire de ce précurseur lignocellulosique (tableau II.1) montrent que les éléments majoritaires sont le carbone et l'oxygène.

Tableau II.1 : Analyse élémentaire des noyaux d'abricot.

Elément	C	H	O	N	S
Pourcentage massique (%)	43.14	5.53	50.46	0.65	0.22

2) Choix de l'agent chimique d'activation

Le choix de l'acide orthophosphorique de formule H_3PO_4 a été fait sur la base de quelques essais préliminaires réalisés avec différents agents chimiques (HCl , H_2SO_4 et H_3PO_4).

3) Préparation préliminaire du précurseur

Les noyaux d'abricot sont lavés, séchés à l'étuve «*MEMERT*» pendant 24 heures à une température de 100 °C puis stockés à l'abri de l'air dans des flacons hermétiquement fermés.

4) Dispositif expérimental et méthodologie d'activation

La figure II.1 représente le dispositif expérimental du traitement chimique des noyaux d'abricot.

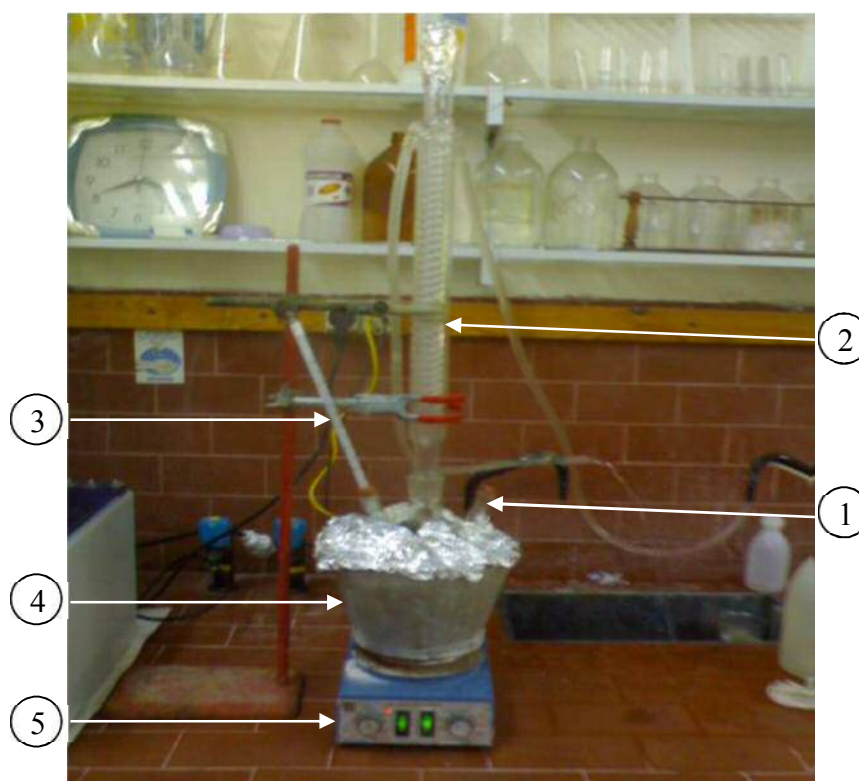


Figure II.1: Dispositif expérimental de l'activation chimique.

Une masse de 40 g de noyaux d'abricot préalablement lavés puis séchés ainsi que 100 g d'une solution aqueuse de H_3PO_4 , de concentration donnée, sont introduits dans un réacteur agité (1) muni d'un réfrigérant (2) afin d'éviter toute perte de l'agent chimique d'activation. Un thermomètre (3) placé dans un des orifices du réacteur permet de contrôler

la température ; celle-ci est maintenue quasiment constante ($100 \pm 2^\circ\text{C}$) grâce à un bain marie (4) placé sur un agitateur chauffant (5).

La vitesse d'agitation est fixée à 300 tr. min^{-1} et la durée du traitement chimique est comptabilisée à partir de l'instant où la température atteint $100 \pm 2^\circ \text{C}$.

5) Méthodologie de carbonisation

Les noyaux d'abricot traités sont récupérés et séchés à l'air ambiant puis carbonisés, à des températures et durées de carbonisation données, dans un four à moufle **MF120**.

Une fois carbonisé, les noyaux récupérés sont lavés à l'eau distillée pour éliminer les traces d'acide, puis séchés dans l'étuve réglée à 100°C . Les noyaux sont ensuite broyés puis tamisés. Le charbon actif obtenu sous forme de poudre de diamètre inférieur à $315\mu\text{m}$ est stocké dans des flacons hermétiquement fermés.

II.2.2. Activation chimique du précurseur

En général, le traitement chimique d'un précurseur a pour but d'introduire à la surface de ce dernier des groupements fonctionnels, de créer de nouveaux sites actifs et de développer la porosité et par conséquent la surface spécifique de l'adsorbant.

Les propriétés finales d'adsorption de ces derniers dépendent de la nature des précurseurs de base et des conditions d'activation [106, 107].

Dans ce volet, nous allons mettre en évidence l'influence de la concentration en acide H_3PO_4 et le temps d'activation sur la capacité adsorptive de la PNA afin d'avoir un charbon traité de manière optimale.

II.2.2.1. Effet de la concentration de l'acide

Dans le but de déterminer la concentration optimale de H_3PO_4 , nous avons fait varier ce paramètre de 0 à 85% pendant un temps d'activation de 2 h. Les différents échantillons de noyaux d'abricot ont été carbonisés dans un four à moufle « **MF120** » à une température de 800°C , durant 2h.

Les pourcentages massiques de la PNA fixée sur les charbons activés ont été estimés par des essais d'adsorption réalisés dans les conditions suivantes :

- Concentration initiale de la PNA : 100 mg.L^{-1} .
- Concentration du charbon : 1 g.L^{-1} .
- Température : 20°C .
- Vitesse d'agitation : 300 tr.min^{-1} .
- pH = 6,9.

La quantité de la PNA adsorbée au temps t et le taux d'adsorption sont calculés à l'aide des relations (II.1) et (II.2), respectivement :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (\text{II.1})$$

$$R \% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \quad (\text{II.2})$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg.L^{-1}).

C_t : Concentration résiduelle de la solution au temps t (mg.L^{-1}).

m : masse de l'adsorbant (g).

V : volume de la solution (ml).

L'examen de la figure II.2 représentant l'évolution du rendement d'élimination en fonction de H_3PO_4 montre que le meilleur rendement est obtenu avec un charbon actif traité à une concentration d'acide égale à 80% massique. Notons qu'aux concentrations supérieures à 80% le pourcentage d'élimination de la PNA chute rapidement. Ce comportement est certainement le résultat d'une destruction de la structure du charbon.

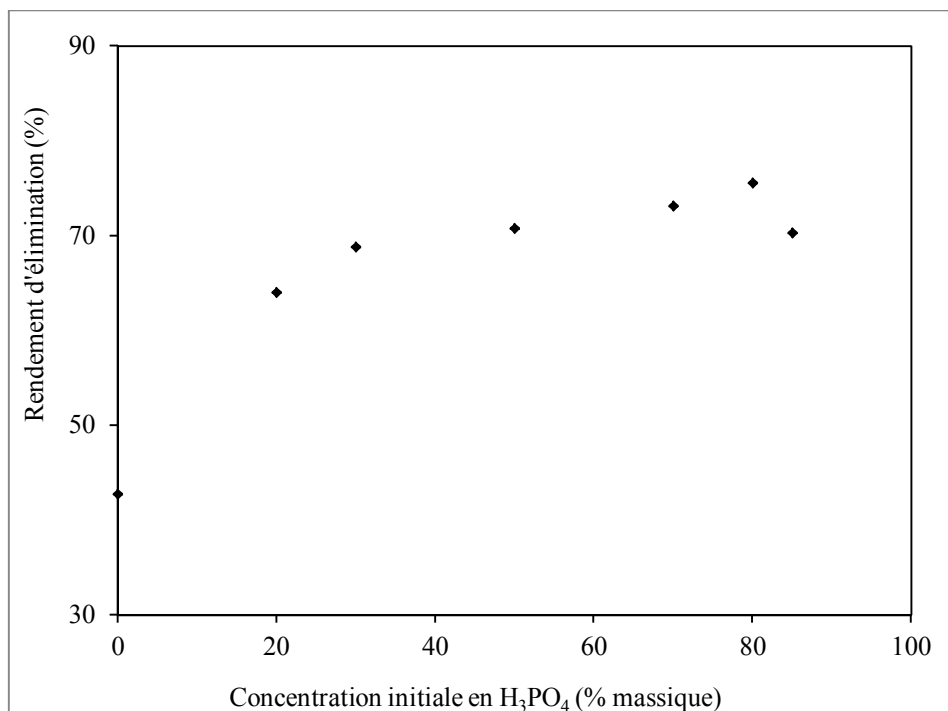


Figure II.2 : Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction de la concentration en H_3PO_4 .

Nous tiendrons compte de cette concentration pour la préparation du charbon afin de réaliser les autres essais.

II.2.2.2. Effet de la durée de traitement

Pour étudier l'effet de la durée de traitement, nous avons fait varier le temps d'activation de 0 à 3 heures. La concentration de H_3PO_4 a été fixée à sa valeur optimale (80% massique). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.3.

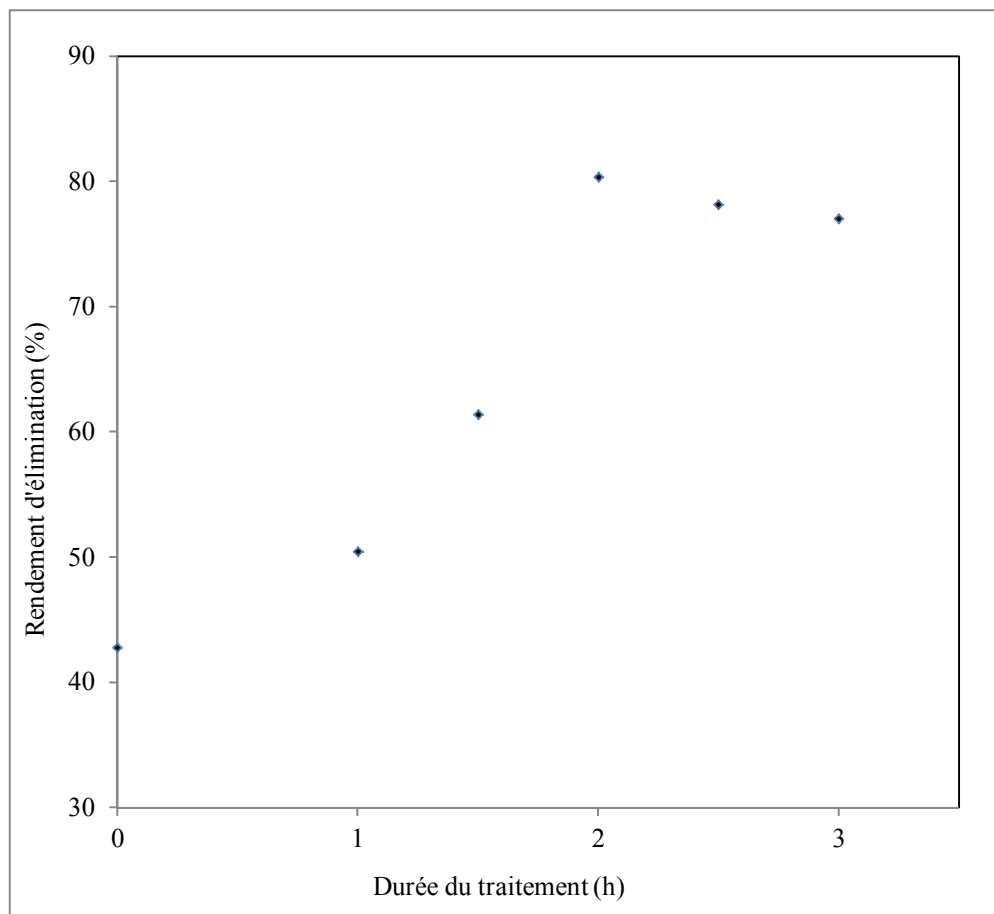


Figure II.3 : Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps de traitement.

L'évolution du rendement d'élimination de l'adsorbant en fonction de la durée de traitement (figure II.2) montre que l'augmentation de ce paramètre jusqu'à une valeur égale à 2h, améliore de manière notable le pouvoir d'adsorption des charbons élaborés. Au delà de cette valeur, une légère baisse du rendement d'élimination est observée ; ce comportement peut être le résultat d'une certaine altération de la structure des noyaux d'abricot. Sur la base des résultats obtenus, nous pouvons dire que la valeur optimale de la durée d'activation du précurseur utilisé est égale à 2 heures.

II.2.3. Carbonisation du précurseur.

Dans cette partie de travail, nous allons essayer de mettre en évidence l'effet de la température et la durée de carbonisation sur la capacité d'adsorption de la PNA.

II.2.3.1. Effet de la température de carbonisation.

Cette étude a été réalisée avec une série de charbons actifs traités à l'acide orthophosphorique de manière optimale en faisant varier la température de carbonisation de 500 à 900 °C.

L'effet de la température de carbonisation sur la capacité des charbons actif élaborés de fixer la PNA a été mis en évidence par des essais d'adsorption effectués pendant 2 heures aux conditions suivantes :

- Concentration initiale de la PNA : 100 mg.L⁻¹.
- Concentration du charbon : 1g.L⁻¹.
- Température : 20°C.
- Vitesse d'agitation : 300 tr.min⁻¹.
- pH =6,9.
- Temps d'activation : 2 h.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.3.

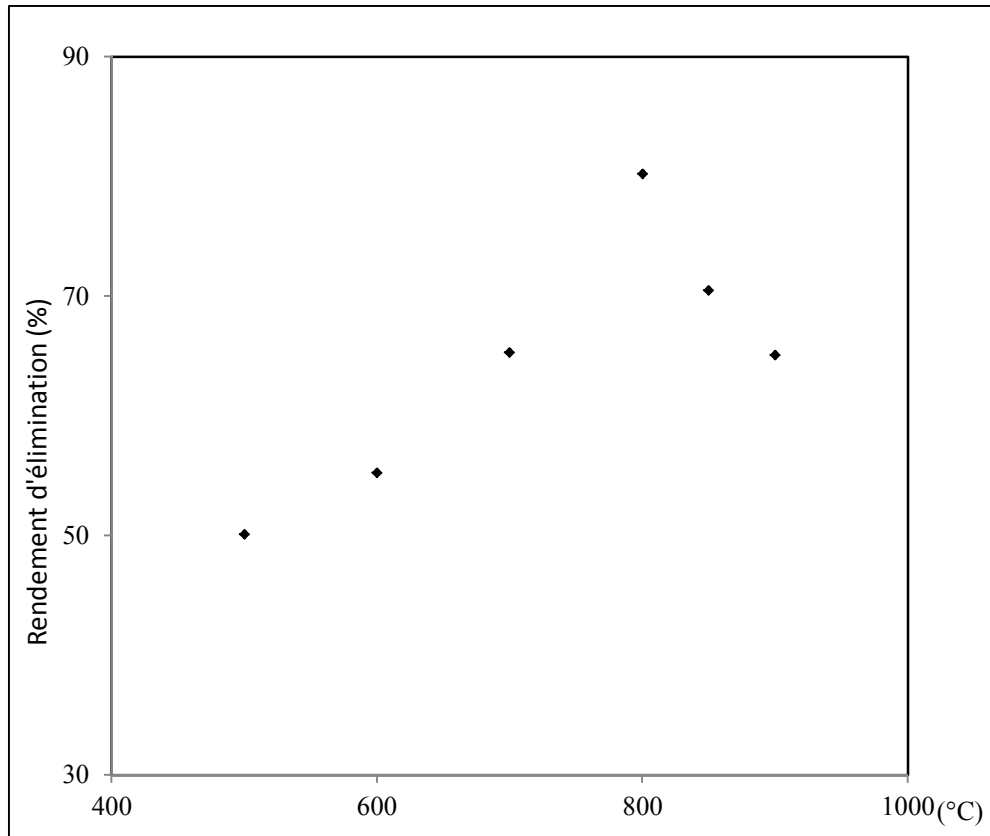


Figure II.4 : Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction de la température de carbonisation

La figure II.4 montre que l'augmentation de la température améliore la capacité d'adsorption de la PNA et que la valeur optimale de la température de carbonisation est égale à 800 °C. La chute du rendement d'élimination au-delà de cette valeur peut être attribuée à la destruction de la structure de la matière sous l'effet de la température.

II.2.3.2. Effet de la durée de carbonisation.

Cette étude a été réalisée avec une série de charbons actifs dont la durée de carbonisation varie de 1 à 3h ; la température de carbonisation de ces charbons actifs a été fixée à 800 °C.

Pour mettre en évidence l'effet de la durée de carbonisation sur la capacité des charbons actifs élaborés de fixer la PNA, des essais d'adsorption ont été effectués aux mêmes conditions que celles de l'étude de l'effet de la température de carbonisation :

Les résultats obtenus (figure II.5) montrent qu'une durée de carbonisation égale à 2 heures suffit pour avoir le meilleur rendement d'élimination de la PNA.

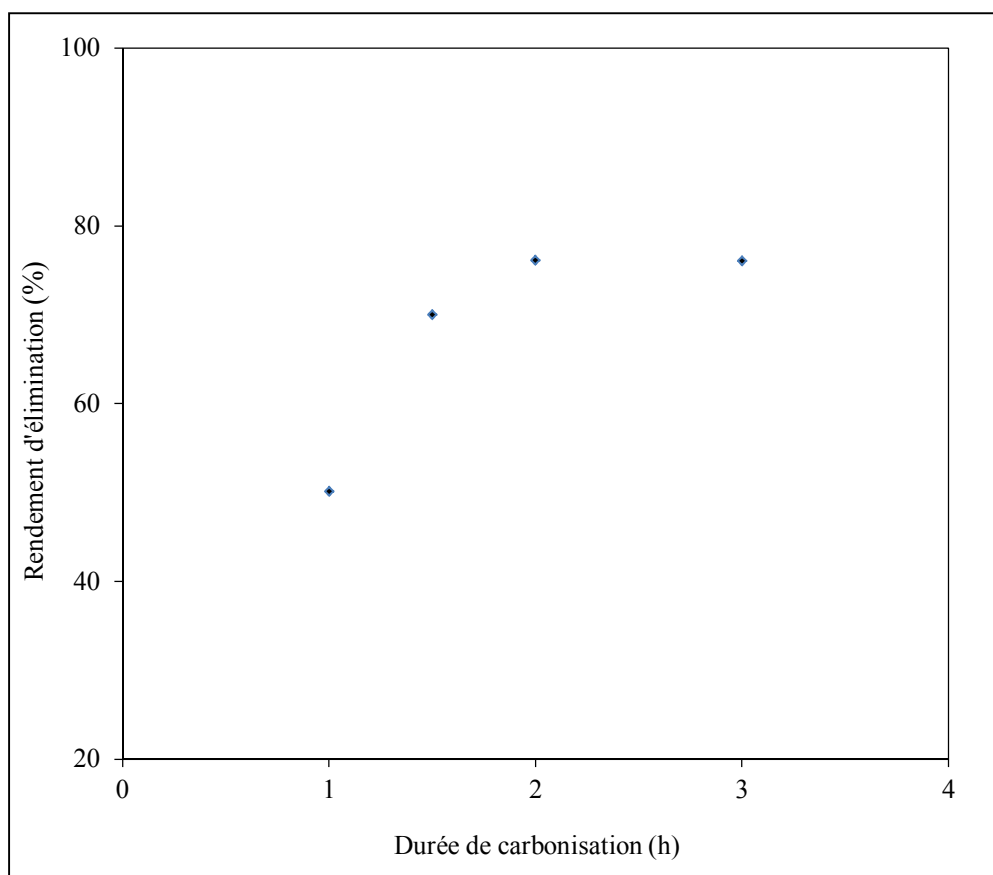


Figure II.5 : Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction de la durée de carbonisation.

II.2.4. Conclusion

De cette étude traitant de l'élaboration de charbons actifs, nous retiendrons que le charbon optimal est obtenu aux conditions suivantes :

- Concentration de H_3PO_4 : 80% massique ;
- Durée d'activation chimique : 2heures ;
- Température de carbonisation : 800°C ;
- Durée de carbonisation : 2heures.

II.3. CARACTERISATION DES CHARBONS

Dans ce volet, nous nous sommes intéressés à la caractérisation du CA présentant le meilleur pouvoir d'adsorber la PNA, nous procéderons également à sa comparaison avec deux autres charbons.

Le premier désigné par l'abréviation CNT est issu du même précurseur que le CA mais non traité, par contre, sa carbonisation a été réalisée aux conditions optimales mentionnées dans le sous paragraphe II.2.3.

Le second est un charbon actif commercial (CC).

II.3.1. Analyse élémentaire

La composition chimique des différents charbons (CNT, CA et CC) a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) (*Appareil marque EDAX. JSM-6360*).

Tableau II.2 : Analyse élémentaire des charbons.

Elément	Composition (% massique)		
	CNT	CA	CC
C	93.77	87.55	90.46
O	05.76	9.21	08.13
Mg	00.04	0.1	00.09
Al	-	-	00.29
Si	-	-	00.29
S	00.06	-	00.07
Ca	00.06	0.09	00.13
Fe	-	-	00.09
Ni	-	0.1	00.25
Cu	00.14	0.2	00.13
Zn	-	0.13	00.08
P	00.10	2.38	-
K	00.07	0.24	-

Les résultats obtenus rassemblés dans le tableau II.2 montrent que l'essentiel de la matière, pour les trois charbons considérés, est constitué de carbone. Le pourcentage élevé de cet élément pour les deux charbons (CNT, CA) indique le bon déroulement du processus de carbonisation. Par ailleurs, nous remarquons que la teneur en phosphore du CA est supérieure à celle du CNT. Ceci est certainement dû à son traitement par H_3PO_4 .

II.3.2. Caractéristiques physiques et chimiques

Pour les trois charbons considérés (CNT, CA et CC), nous avons déterminé la masse volumique, le pH, le taux d'humidité et l'aire spécifique.

- Le taux d'humidité est obtenu par pesée de l'échantillon, avant et après séchage.
- La masse volumique a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre.
- La surface spécifique a été déterminée par B.E.T (*Appareil Quantachrome novawin 2 Instruments V 2.2*).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Caractéristiques physiques et chimiques des charbons.

Caracteristiques	CNT	CA	CC
Humidité (% massique)	10.62	3.62	-
Masse volumique apparente ($g \cdot cm^{-3}$)	0.702	0.570	0.310
pH_{pzc}	7.34	3.4	7.29
Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	45.185	566.240	846.663
Volume total poreux ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0.0146	0.3243	0.4358
Diamètre moyen des grains (μm)	-	163	154

Ces résultats montrent un développement considérable de la surface spécifique (de 45.185 à 566.240 $m^2 \cdot g^{-1}$) et du volume total poreux (de 0.0146 à 0.3243 $cm^3 \cdot g^{-1}$) avec le traitement chimique appliqué. Ceci indique que l'acide orthophosphorique est un bon agent d'activation. La valeur de pH_{pzc} égale à 3.4 confère au CA un caractère acide. Ceci est probablement dû au traitement chimique appliqué [108,109].

II.3.3. Analyse structurale

Dans le but de préciser la structure du charbon, nous avons eu recours aux techniques suivantes :

- Analyse par diffraction X ;
- Analyse par spectroscopie infrarouge ;
- Analyse par microscopie électronique à balayage.

1) Diffraction par rayon X

L'analyse a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de poudre automatique de marque **PHILIPS**. Les figures II.6 et II.7 représentent le diffractogramme des charbons CA et CC respectivement.

L'absence de pic de diffraction des rayons X à un angle ($2\theta = 25^\circ$) caractéristique de la cristallinité du graphite indique que le CA et le CC sont amorphes ce qui leur confère un pouvoir adsorbant élevé [110, 111].

2) Spectroscopie infrarouge

Cette étude a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre IR de marque **Perkin-Elmer Type Spectrom One**. Les spectres IR des trois charbons considérés sont représentés sur les figures (II.8-10).

Le tableau II.6 qui regroupe les différents spectres identifiés dans les trois charbons montre l'existence de fonctions communes telles que : O-H, N-H, C-H, C-N et C-O.

Le traitement avec l'acide orthophosphorique fait apparaître un spectre à 2330.53 cm^{-1} correspondant à la formation de la liaison P-H.

Le spectre d'adsorption du CAHP après adsorption (figure II.11) met en évidence l'apparition de nouveaux groupes. Les pics vers 657.34 , 800 et 892.3 cm^{-1} correspondent à la déformation des liaisons C-H et C-OH et à la formation de la liaison N-H. la déformation de la liaison O-H se traduit par les pics vers 1384.61 et 1415.38 cm^{-1} .

Les bandes situées vers 1054.54 , 1261.53 et 1544.05 cm^{-1} traduisent l'apparition des liaisons C-N, C=O et C=C respectivement.

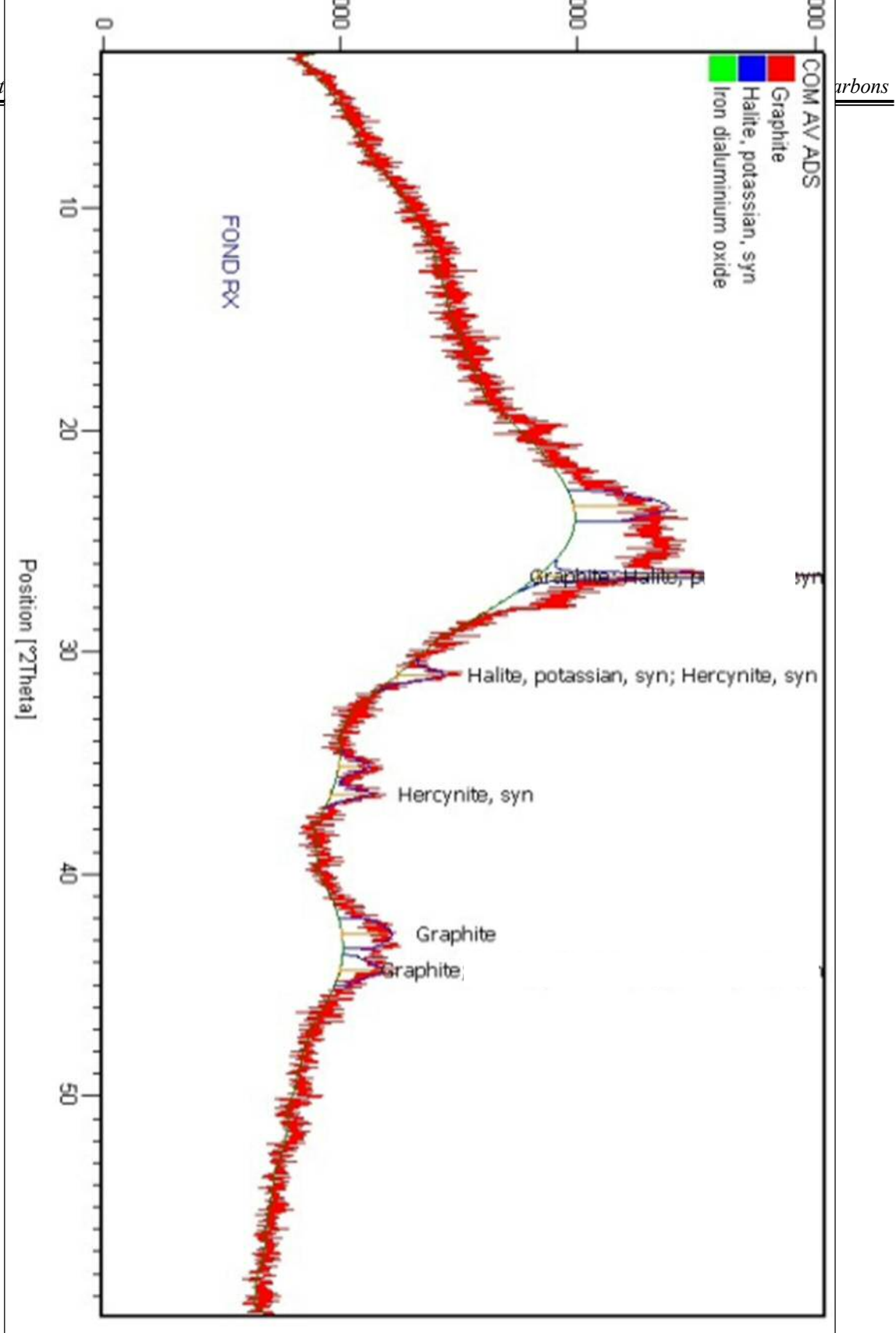


Figure II.6 : Analyse par diffraction des rayons X du charbon actif élaboré (CA).

Tableau II.6 : Identification des spectres Infra Rouge.

Liaison	Bande (cm ⁻¹)		
	CNT	CA	CC
O-H (alcools R ₃ COH) N-H (amines RNR ₂)	3407.62	3422.96	3434.17 et 800.00
C-H (alcanes RH) O-H (acides carboxyliques)	2917.44	2851.54 et 2918.76	2851.54 et 2918.76
P-H (phosphine)	-	2330.53	-
N-H (amides RCONR ₂)	1618.83	1636.36	1636.36 et 1544.05
C-H (alcanes RH)	-	1401.39	1415.38 et 892.30
C-N (amines RNR ₂) C-O (ester RCOOR)	1157.59 et 1054.87	1074.12	1261.53 et 1054.54
S=O (sulphoxide)	1054.87	-	1054.54
C≡CH (alcynes RC≡CH)	621.19	-	657.34

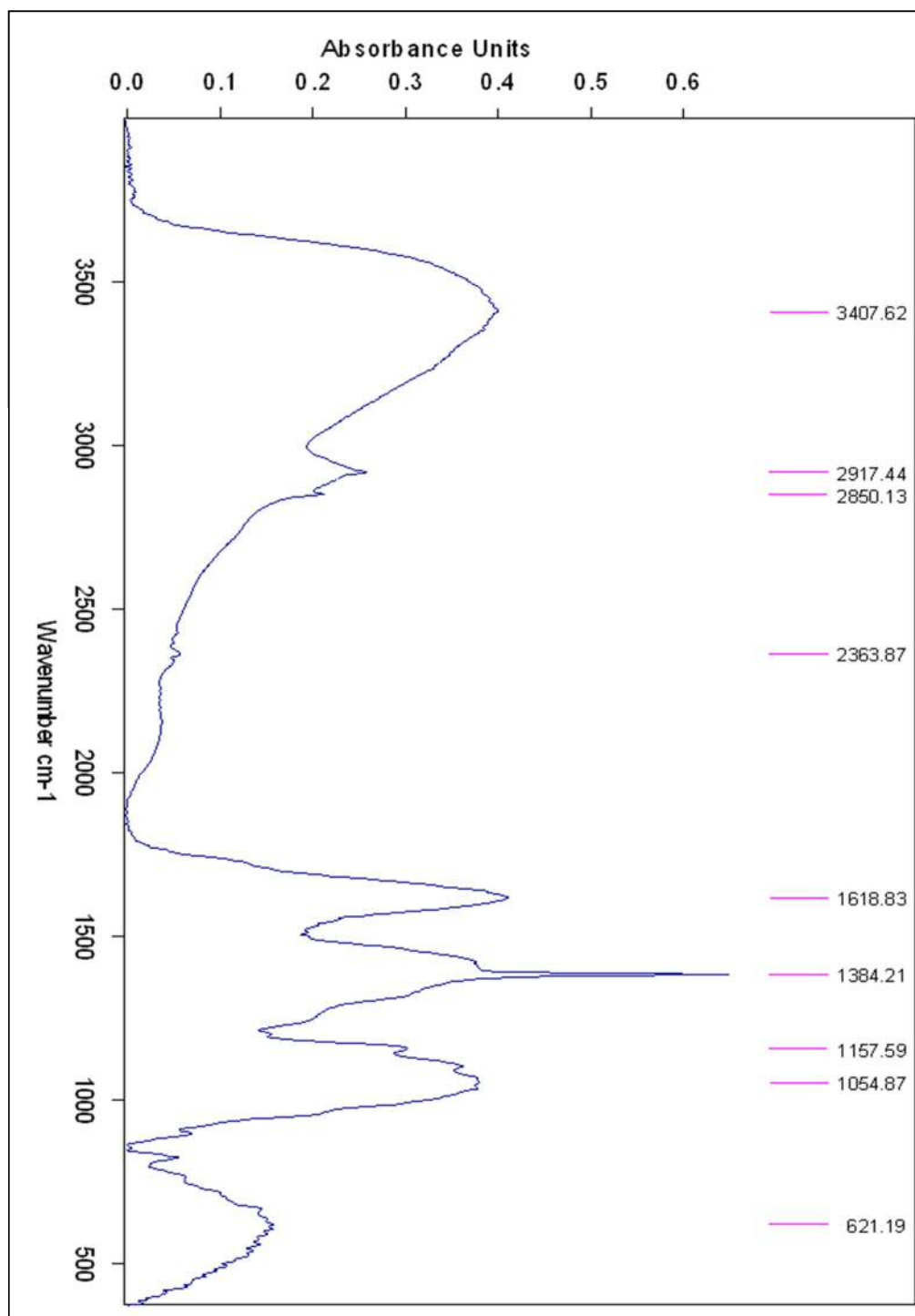
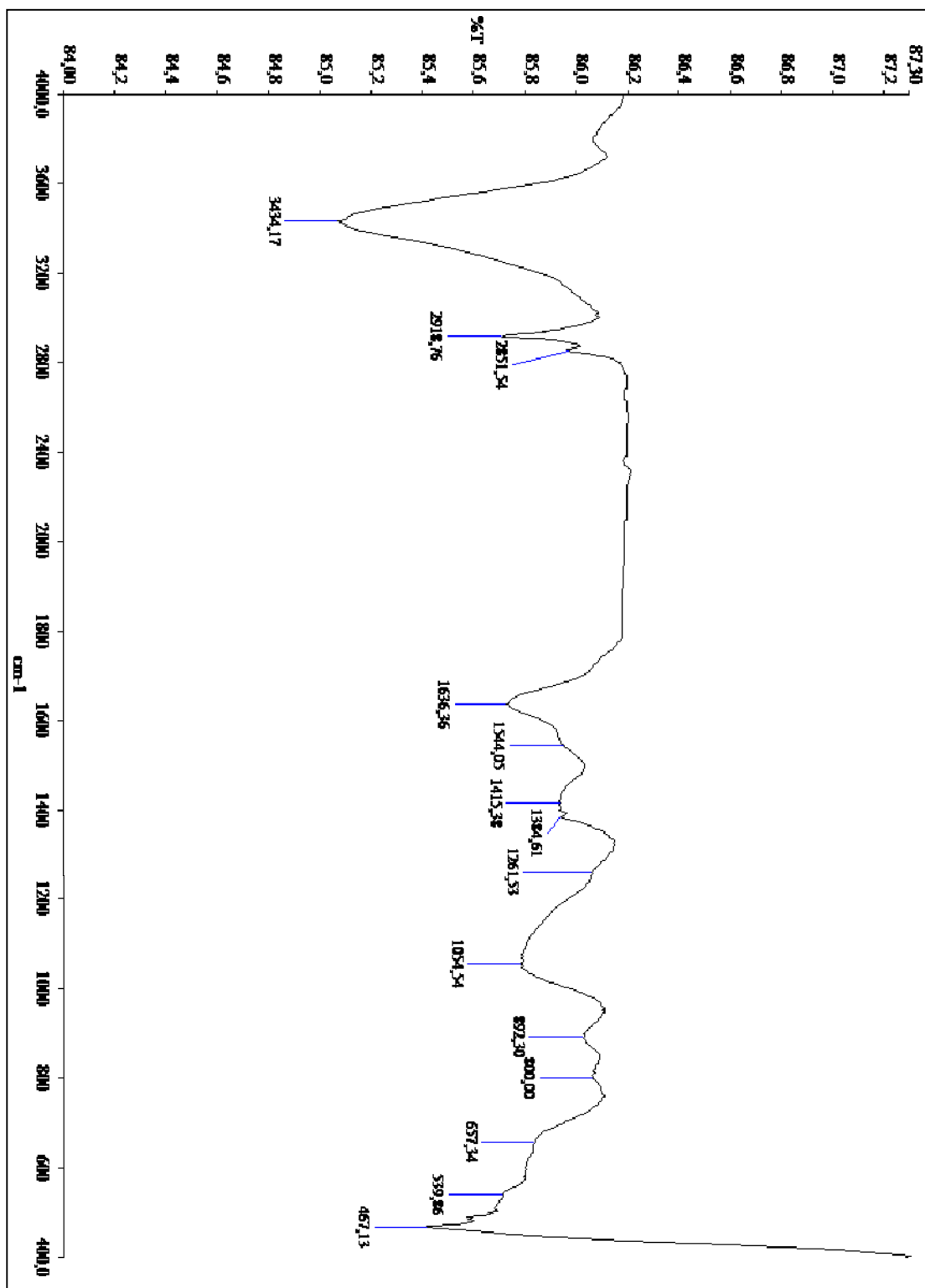


Figure II.8 : Spectre infrarouge du charbon non traité (CNT).



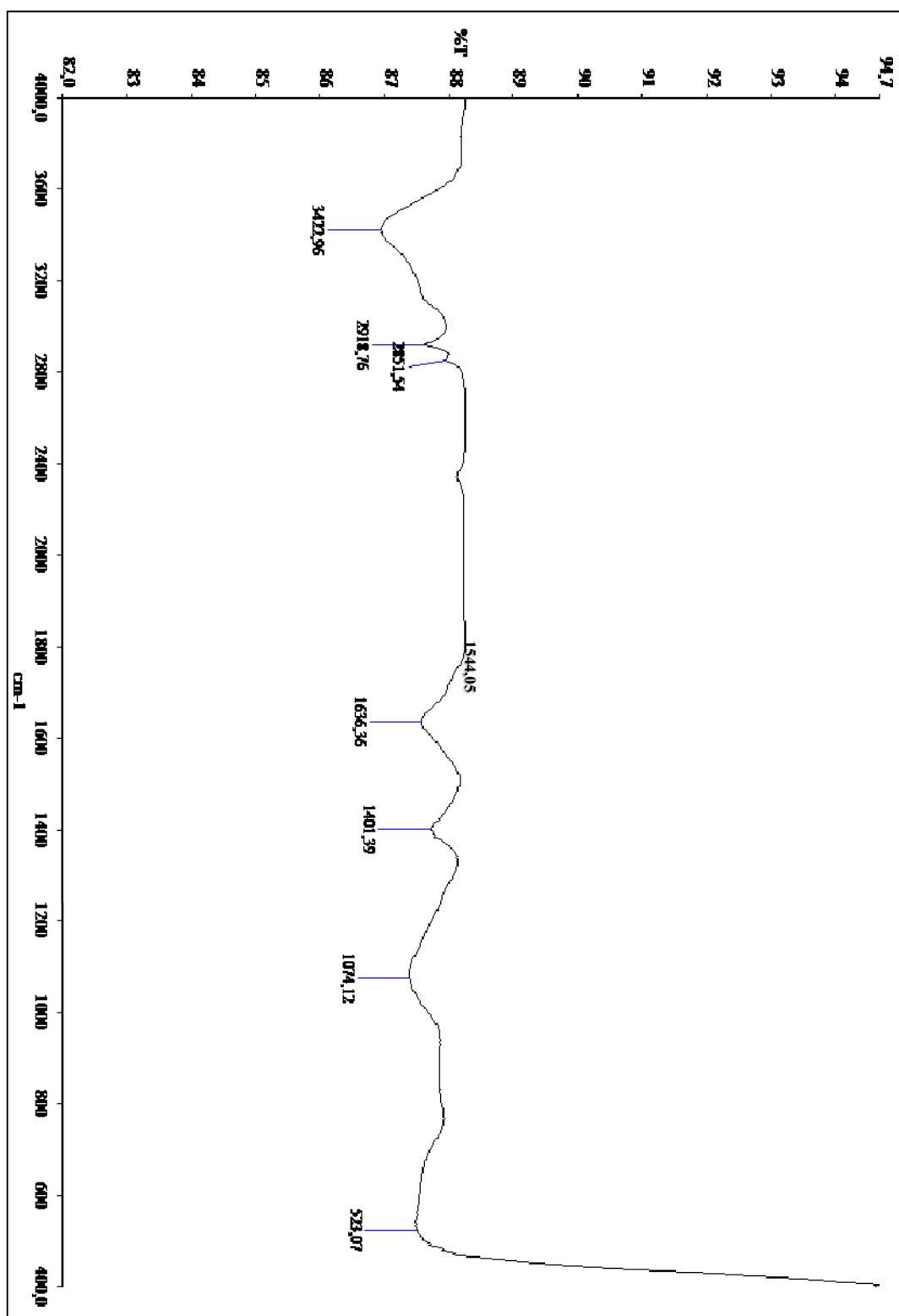


Figure II.10 : Spectre infrarouge du charbon actif élaboré (CA).

II.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage nous a permis de visualiser la morphologie extérieure et d'évaluer la composition chimique majoritaire du charbon actif. L'analyse par MEB a été réalisée à l'aide d'un appareil de type *JEOL JSM 6360*.

La grande profondeur de ce dernier permet une excellente compréhension de la morphologie des échantillons analysés. Afin de visualiser la structure poreuse des charbons nous avons procédé à des agrandissements (figures II.11-13).

Les observations au MEB (figure II.12) montrent une porosité très développée sur toute la surface de l'échantillon avec une certaine hétérogénéité. Ce résultat est similaire à celui trouvé par Baccara et al [112]. Par ailleurs, les figures montrent que l'activation a créé des pores de différentes tailles.

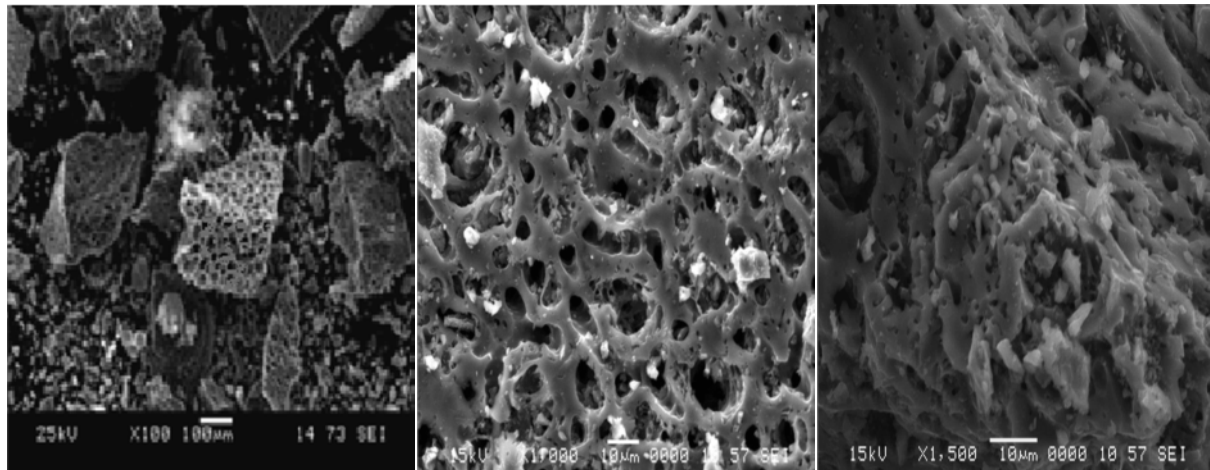


Figure II.11 : Visualisation des pores du charbon non traité (CNT).

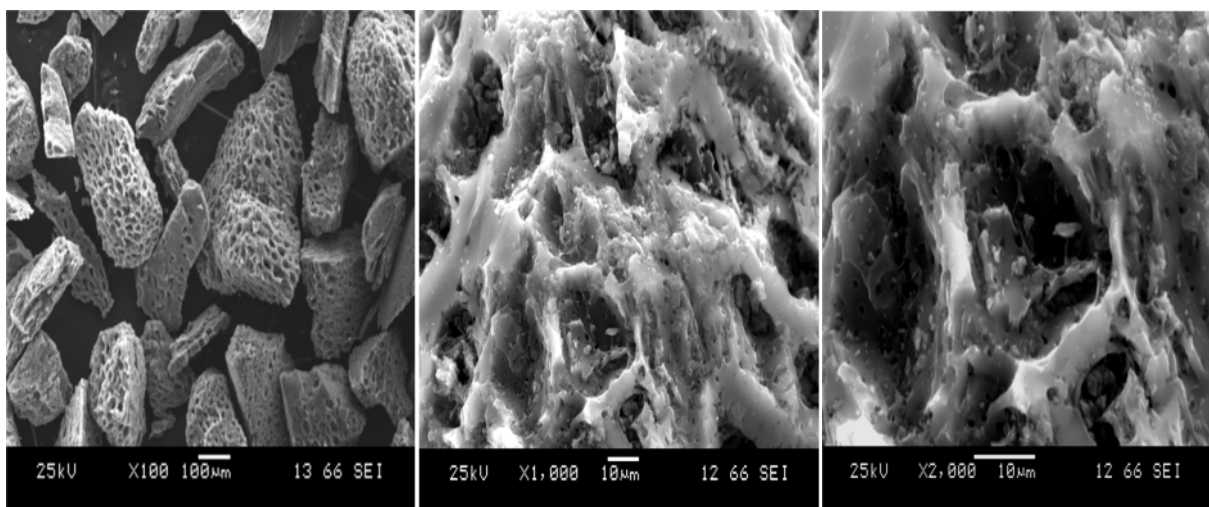


Figure II.12 : Visualisation des pores du charbon élaboré (CA).

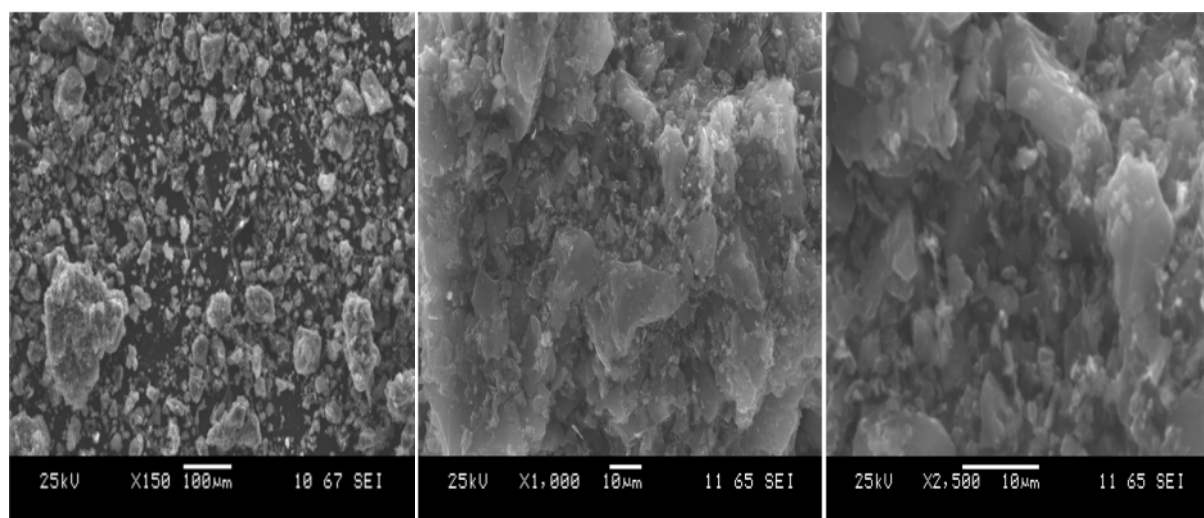


Figure II.13 : Visualisation des pores du charbon commercial (CC).

II.4. CONCLUSION

Les résultats obtenus dans ce chapitre traitant à la fois la préparation et l'étude des propriétés physico-chimiques et structurales du charbon actif à base de noyaux d'abricot activés à l'acide orthophosphorique conduisent aux conclusions suivantes :

- Le traitement du précurseur à l'acide orthophosphorique amplifie l'aire spécifique (de 45.185 à 566.240 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) et le volume poreux (de 0.0146 à 0.3243 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) et améliore la capacité de fixer la PNA ; le rendement d'élimination croît avec l'augmentation de la concentration massique de H_3PO_4 , cependant la hausse de la durée d'activation est défavorable pour le rendement d'élimination.
- L'optimum est atteint au bout d'une heure de traitement avec une solution d'acide de concentration massique de 80% et une température de carbonisation de 800°C pendant 2 heures.
- L'analyse élémentaire montre que ce matériau est constitué essentiellement de carbone avec une faible teneur en oxygène.
- L'analyse par diffraction des rayons X montre que les charbons (CA et CC) sont amorphes.
- L'analyse par spectroscopie IR a permis de mettre en évidence les bandes d'absorption correspondant aux différentes liaisons qui existent dans le réseau cristallin.
- L'analyse par MEB a permis de visualiser la structure poreuse des différents charbons.

Il faut noter que le CA reste meilleur que le CNT mais ses caractéristiques se rapprochent de celles du CC.

Chapitre III

*Etude de
l'adsorption de la
paranitroaniline
sur le charbon
élaboré*

III.1. INTRODUCTION

De nombreux composés organiques sont indispensables dans divers domaines, cependant, à des concentrations données, ils deviennent toxiques créant ainsi une source de pollution potentielle.

Afin de contribuer à la lutte contre ce type de pollution, nous nous sommes proposés d'appliquer le charbon préparé de manière optimale à l'élimination d'un composé organique en solution aqueuse; la paranitroaniline (PNA).

Dans ce but, l'effet de quelques paramètres intervenant dans le phénomène d'adsorption sera examiné. Ceci nous permettra d'évaluer la capacité maximale d'adsorption du charbon. En outre, nous tenterons d'exploiter les résultats expérimentaux relatifs à l'étude cinétique de l'adsorption afin d'examiner les coefficients et les constantes intervenant dans les différentes étapes du processus d'adsorption. Nous essayons, ensuite, d'inscrire les résultats expérimentaux dans le cadre de quelques modèles relatifs à la diffusion intraparticulaire et enfin, nous tenterons d'établir des modèles cinétiques de prédiction.

III.2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

III.2.1. Système étudié

Charbon actif : Le charbon actif utilisé a été élaboré optimalement à partir de noyaux d'abricot activés durant 2 heures avec une solution d'acide orthophosphorique à 80% massique carbonisés à 800 °C pendant 2 heures.

Polluant : Le présent travail est basé sur l'étude de l'adsorption d'un hydrocarbure aromatique; la paranitroaniline (PNA) de formule moléculaire $C_6H_6N_2O_2$ sur le charbon élaboré (CA).

III.2.2. Protocole expérimental des essais d'adsorption

Des essais d'adsorption de la PNA, sur le support adsorbant, ont été effectués en mode batch. Une quantité du charbon actif préalablement séchée est introduite, dans un erlenmeyer contenant 100 ml d'une solution de PNA. Ce mélange est maintenu sous agitation pendant un temps donné.

Le filtrat récupéré est centrifugé (centrifugeuse *NAHITA model 2698*) à $3000 \text{ tr. min}^{-1}$ pendant 20 min puis analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible « *SAFA-MONOCO 320* » à une longueur d'onde de 380 nm.

La quantité de la PNA adsorbée au temps t et le taux d'adsorption sont calculés à l'aide des relations (III.1) et (III.2), respectivement.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (\text{III.1})$$

$$R \% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \quad (\text{III.2})$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg.L^{-1}).

C_t : Concentration de la solution au temps t (mg.L^{-1}).

m : masse de l'adsorbant (g).

V : volume de la solution (ml).

III.3. INFLUENCE DES PARAMETRES D'ADSORPTION

Pour la réalisation de cette étude, la connaissance du temps d'équilibre étant indispensable, nous avons été amenés à déterminer en premier lieu le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique d'adsorption de la PNA par le CA.

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres intervenant dans le procédé d'adsorption, nous avons fait varier successivement le pH initial, la vitesse d'agitation, la concentration initiale de la solution à traiter, la concentration de l'adsorbant et la température.

III.3.1. Détermination du temps d'équilibre chimique d'adsorption

Pour déterminer le temps d'équilibre, des essais d'adsorption ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- Volume de la solution: 100 ml.
- Concentration du charbon actif : 1g.L^{-1} .
- Concentration initiale de la PNA: 100mg.L^{-1} .
- Température : 20 ± 2 °C.
- Vitesse d'agitation : 300tr.min^{-1} .
- pH initial de la solution à traiter :6,9.

La figure III.1représentant l'évolution temporaire du rendement d'élimination de la PNA par le charbon activé et carbonisé optimalement montre que la cinétique d'adsorption comporte trois étapes distinctes :

-La première, rapide ($t=0$ à 15 min), correspond à la saturation des sites accessibles situés à l'interface liquide-solide. Ceci se traduit par une grande affinité des groupements : -OH, -NH, -CH₂ et -C=O présents pour la PNA.

- La deuxième, lente ($t=15$ à 60 min), l'adsorption se trouve ralentie, elle peut être attribuée à la diffusion interne des molécules de l'amine aromatique dans les pores peu ou difficilement accessibles.

- La dernière étape, correspondant à l'établissement de l'équilibre entre les deux phases, montre que l'équilibre d'adsorption de la PNA par le CA est atteint au bout de 60 min de contact.

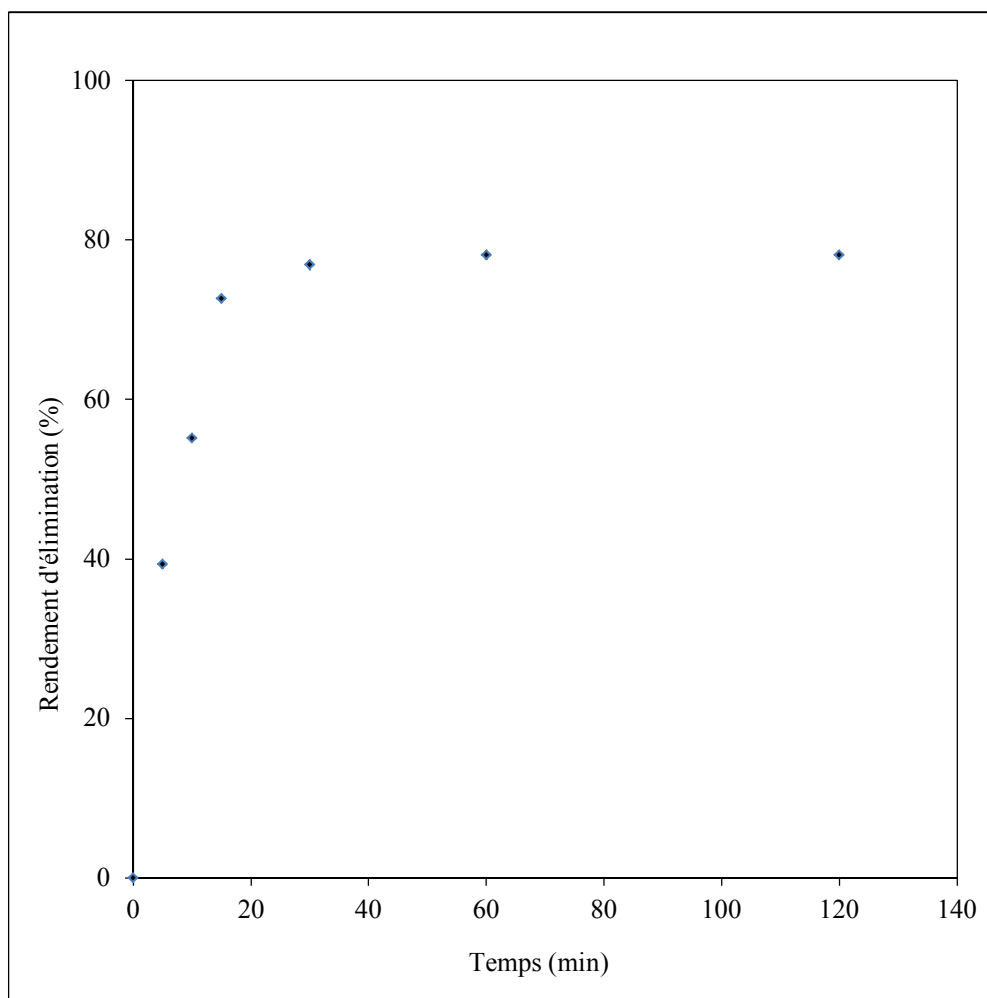


Figure III.1: Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps.

Pour la suite de cette étude paramétrique, le temps d'équilibre des essais relatifs à l'adsorption de la PNA par le CA sera fixé à 60 min .

III.3.2. Influence du pH initial de la solution

Le pH est un paramètre important dans la mesure où il peut affecter aussi bien la charge superficielle de l'adsorbant que le degré d'ionisation du soluté indésirable et par conséquent contrôle le phénomène d'adsorption.

Cette étude a été réalisée avec des solutions de paranitroaniline à des pH initiaux variant de 4 à 13 par ajout de HCl (0.1N) ou NaOH (1N).

Les autres paramètres ont été maintenus constants.

- Vitesse d'agitation : 300 tr.min^{-1} ;
- Concentration initiale de la PNA : 100 mg.L^{-1} ;
- Température : $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Concentration de l'adsorbant : 1 g.L^{-1} .

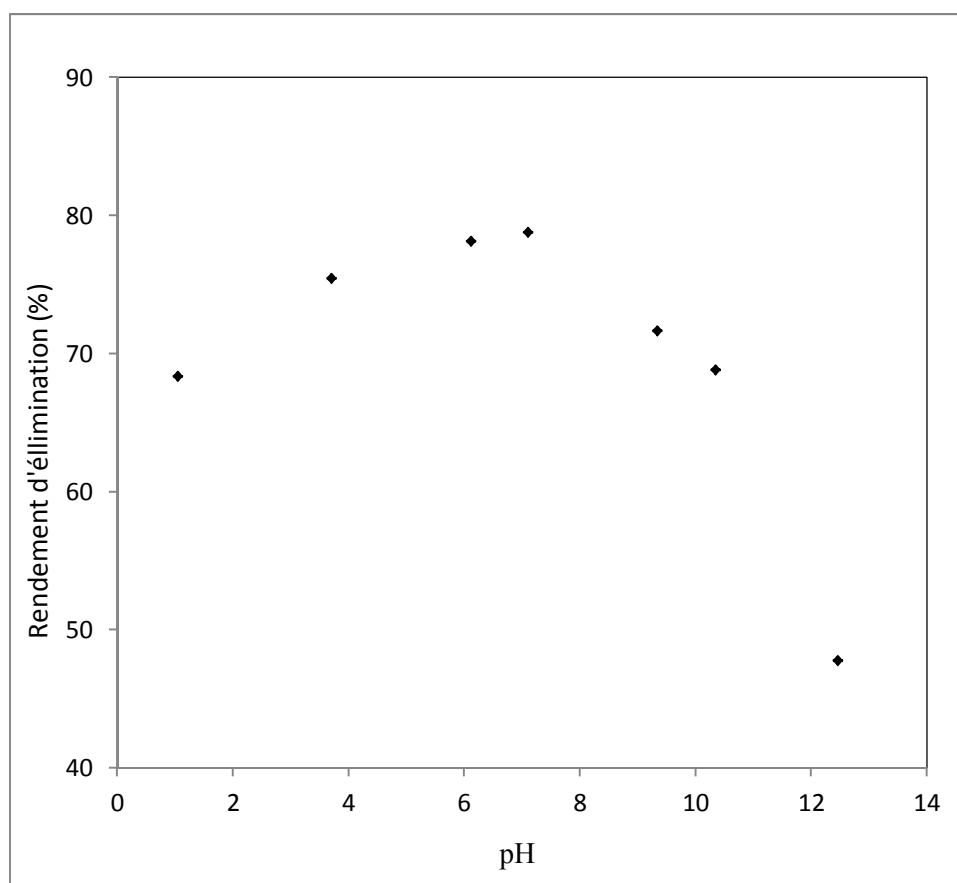


Figure III.2: Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction du pH.

La figure III.2 montre l'existence d'un optimum à $\text{pH} = 7,1$ ($R\% = 78.83 \%$). Un résultat similaire a été observé lors de l'adsorption de la même substance sur un charbon actif en fibre [26] et de l'aniline sur un charbon actif [98].

Nous observons nettement l'effet inhibiteur du pH basique sur la capacité de fixation de la PNA. Ceci peut être expliqué par l'existence des groupements hydroxyles (OH) qui occupent les sites actifs en première position, ce qui défavorise l'adsorption de la PNA. Ce comportement peut être aussi attribué à la répulsion qui peut avoir lieu entre la charge négative de l'adsorbant et les deux groupements fonctionnels du noyau aromatique (NO₂ et NH₂) [26] car le rendement d'élimination est aussi tributaire de la charge surfacique de l'adsorbant, c'est-à-dire en relation avec le pH isoélectrique du matériau adsorbant ; La surface est chargée positivement quand le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} (3.4) de l'adsorbant, par contre, quand le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} la surface se charge négativement [26,98].

L'augmentation du rendement d'élimination de la PNA jusqu'à la valeur du pH 7,1 est probablement due à la formation de la liaison hydrogène entre la molécule et les groupements fonctionnels du charbon tels que C=O, O-H, C-N, N-H et P-H.

III.3.3. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation qui joue un rôle important dans le processus d'adsorption des systèmes solide/liquide répond aux principaux objectifs suivants :

- Assurer une bonne homogénéité du milieu réactionnel (soluté-adsorbant) afin de maintenir uniforme la suspension des particules solides et de ce fait permettre que toute leur surface externe soit en contact avec la solution à traiter ;
- Réduire la résistance diffusionnelle des particules solides.

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de la PNA par le charbon élaboré a été étudié pour différentes vitesses allant de 100 à 400 *tr.min*⁻¹. Le pH initial de la solution (7.1) a été fixé à sa valeur maximale. Les autres paramètres ont été maintenus constants.

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.3.

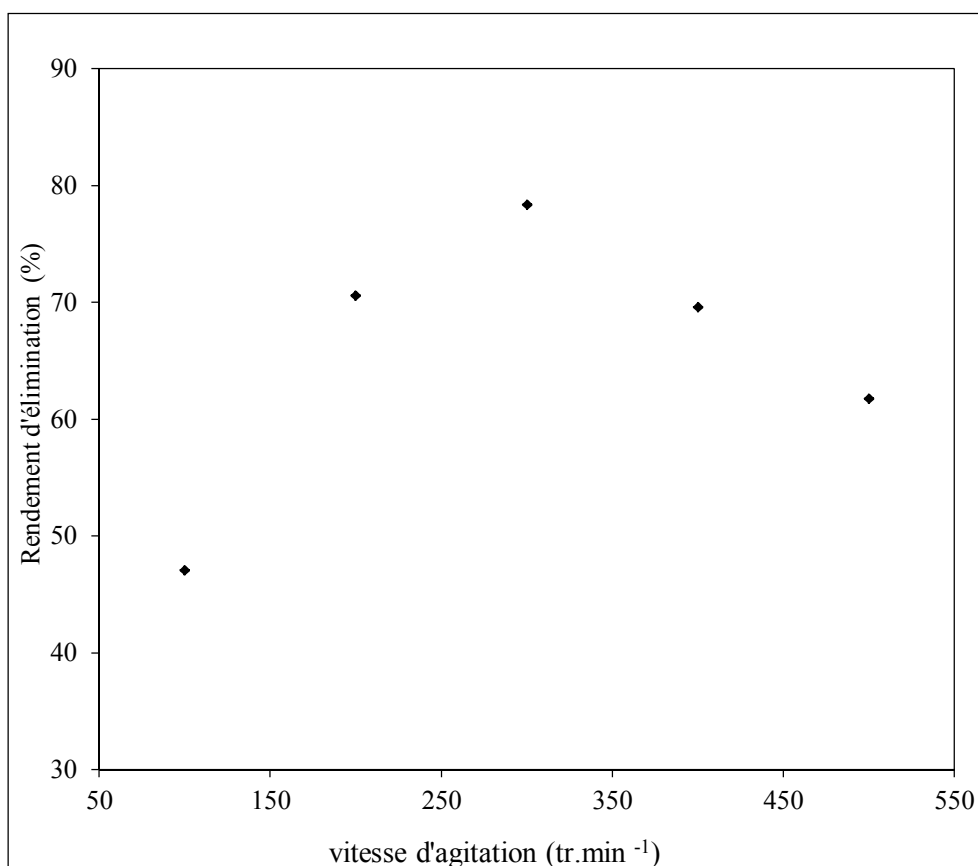


Figure III.3 : Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction de la vitesse d'agitation.

Nous constatons que la vitesse d'agitation de la solution influe positivement sur le contact « charbon actif-solution PNA » jusqu'à une valeur de 300 tr.min⁻¹. Ce comportement favorisant la fixation du soluté sur l'adsorbant est le résultat de la réduction de l'épaisseur du film liquide entourant les grains de charbon.

Au-delà de 300 tr.min⁻¹, le rendement d'élimination de la PNA diminue par suite du phénomène de vortex qui freine l'adsorption.

Il ressort de cette étude qu'une vitesse d'agitation de 300 tr.min⁻¹ est suffisante pour atteindre le rendement d'adsorption maximal.

III.3.4. Influence de la concentration initiale de la paranitroaniline

Pour réaliser cette étude, nous avons retenu des concentrations initiales en PNA variant de 100 à 300 mg.L⁻¹.

Le pH (7.1) et la vitesse d'agitation (300 tr.min⁻¹) ont été fixés à leurs valeurs optimales. Les autres paramètres ont été maintenus constants.

La courbe représentant l'évolution du rendement d'élimination en fonction de la concentration initiale de solutions aqueuses de PNA est donnée par la figure III.4

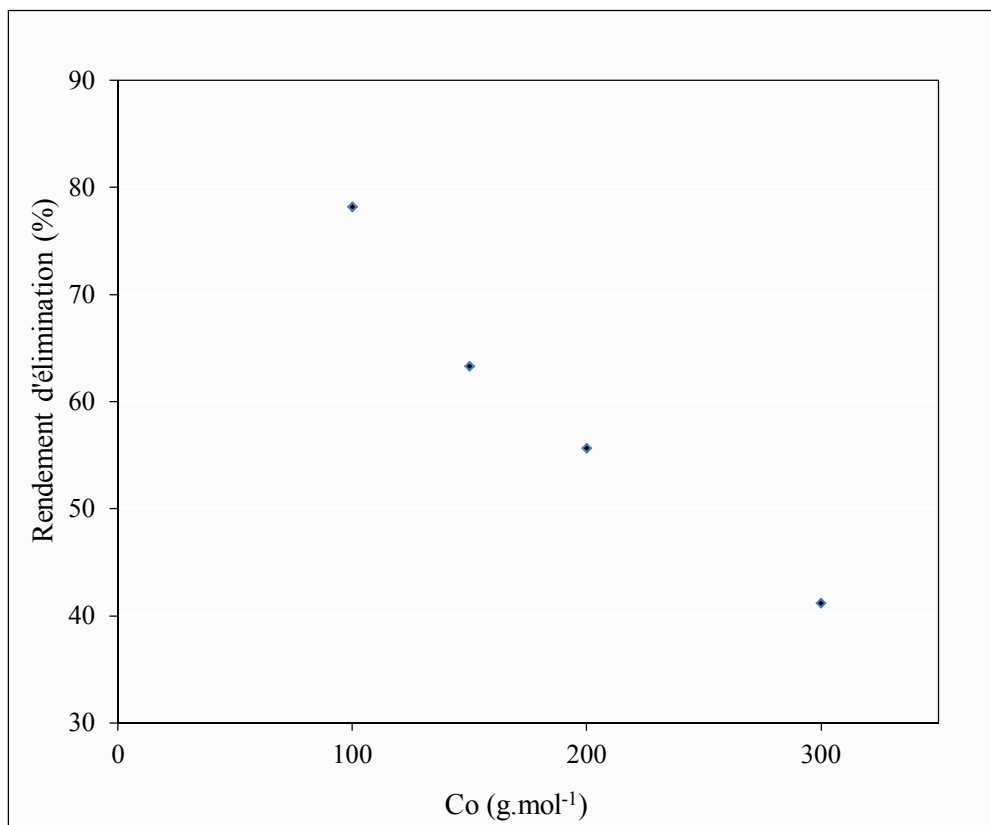


Figure III.4 : Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction de la concentration initiale en polluant.

Il ressort des résultats de la figure III.4 que le taux de la PNA adsorbée à l'équilibre est inversement proportionnel à la concentration initiale en polluant. Ce comportement s'explique par le fait qu'aux faibles concentrations, l'accessibilité aux sites actifs est plus facile, ce qui favorise le phénomène d'adsorption.

III.3.5. Influence de la concentration en adsorbant

Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration de l'adsorbant, nous avons fait varier les valeurs de ce paramètre de $0,5$ à $2 g.L^{-1}$. Le pH initial de la solution ($7,1$) et la vitesse d'agitation ($300 tr.min^{-1}$) ont été fixés à leurs valeurs optimales. Quant à la concentration initiale en polluant ; elle a été prise égale à $100 mg.L^{-1}$ et la température à $20 ^\circ C$

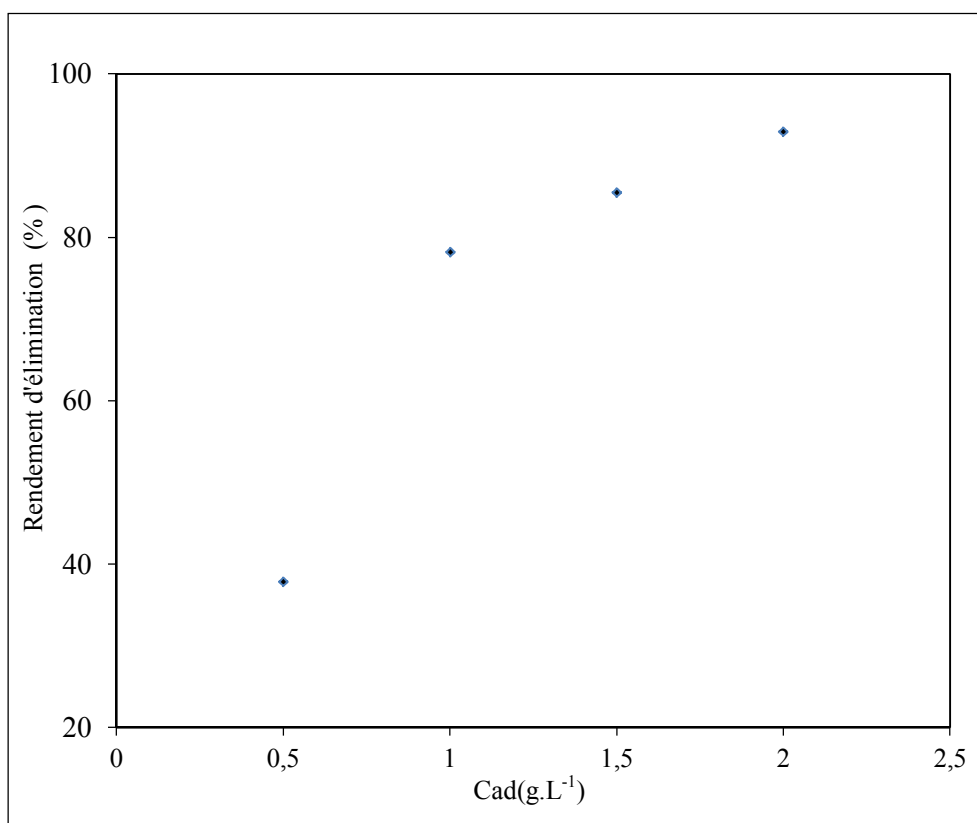


Figure III.5: Evolution du rendement d'élimination de la paranitroaniline en fonction de la concentration en adsorbant.

La figure III.5 représentant les résultats expérimentaux obtenus montre que le rendement d'élimination croît avec l'augmentation de la concentration en charbon. Ceci s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par l'adsorbant et donc d'une disponibilité plus importante de sites actifs.

III.3.6. Influence de la température

Pour réaliser l'étude de ce paramètre, quatre valeurs de la température ont été retenues (20, 32, 45 et 50°C).

Le pH initial de la solution (7.1) et la vitesse d'agitation (300 tr.min⁻¹) ont été fixés à leurs valeurs optimales. La teneur initiale en polluant et la concentration de l'adsorbant ont été, respectivement, fixées à 100mg.L⁻¹ et 1g.L⁻¹.

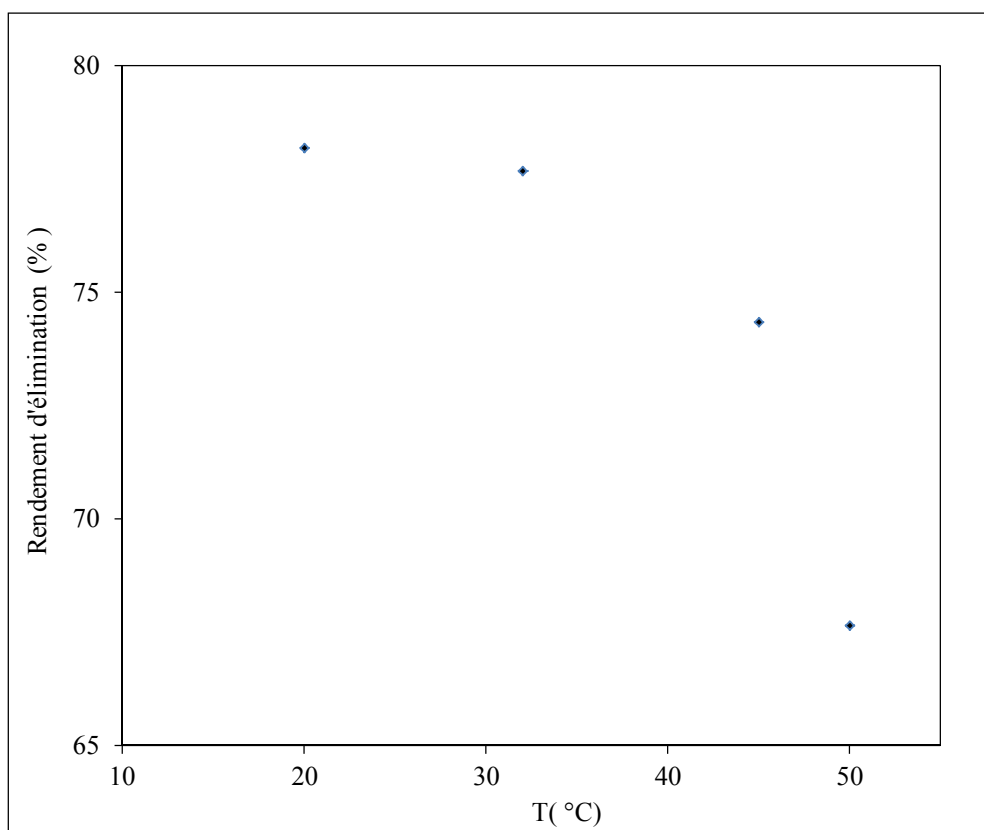


Figure III.6: Evolution du rendement d'élimination du polluant en fonction de la température.

L'examen de la figure III.6 montre que le rendement d'élimination de la PNA diminue avec l'augmentation de la température. Ce comportement signifie que le processus d'adsorption du système étudié (Charbon + PNA) est exothermique.

Des résultats similaires ont été obtenus par **K.Li et al** [26] qui ont travaillé sur le même polluant avec un charbon actif en fibre.

III.3.7. Conclusion

De cette étude paramétrique de l'adsorption de la molécule organique (PNA) par le charbon actif élaboré CA, nous retiendrons les résultats suivants :

- L'étude cinétique a montré la rapidité du processus d'adsorption de la PNA par le charbon élaboré ;
- L'adsorption de la PNA est favorisée aux basses températures et en milieu neutre ;

- Un rendement d'élimination maximal nécessite une vitesse d'agitation de 300 tr.min^{-1} ;
- Le taux d'adsorption à l'équilibre est d'autant plus important que la concentration initiale du polluant est faible ;
- Le processus d'adsorption du système étudié (PNA–Charbon) est exothermique ;
- Le taux d'adsorption de la PNA est proportionnel à la quantité du charbon introduite.

Dans le tableau suivant sont regroupées les valeurs répertoriées.

Paramètre	Temps d'équilibre (min)	pH	Vitesse d'agitation (tr.min^{-1})	Concentration initiale en polluant (mg.L^{-1})	Concentration du charbon (g.L^{-1})	Température du milieu ($^{\circ}\text{C}$)
Valeur	60	7,1	300	100	1	20

III.4.EQUILIBRE ISOTHERME D'ADSORPTION

III.4.1.Type d'isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une courbe qui reflète la relation qui existe entre la quantité d'un soluté adsorbé et sa concentration dans la solution, à l'équilibre, à une température constante.

Afin de définir le type d'isotherme, nous avons réalisé une série d'essais d'adsorption en mode batch à température ambiante ($20 \pm 2^{\circ}\text{C}$) et à un pH 7.1 en faisant varier la teneur initiale en polluant entre 100 et 300 mg.L^{-1} ; le temps de contact a été fixé à 60 min .

La représentation graphique de q_e en fonction de C_e donne une courbe dont l'allure correspond à l'adsorption en monocouche de type I. La saturation du support adsorbant est indiquée par l'apparition du palier.

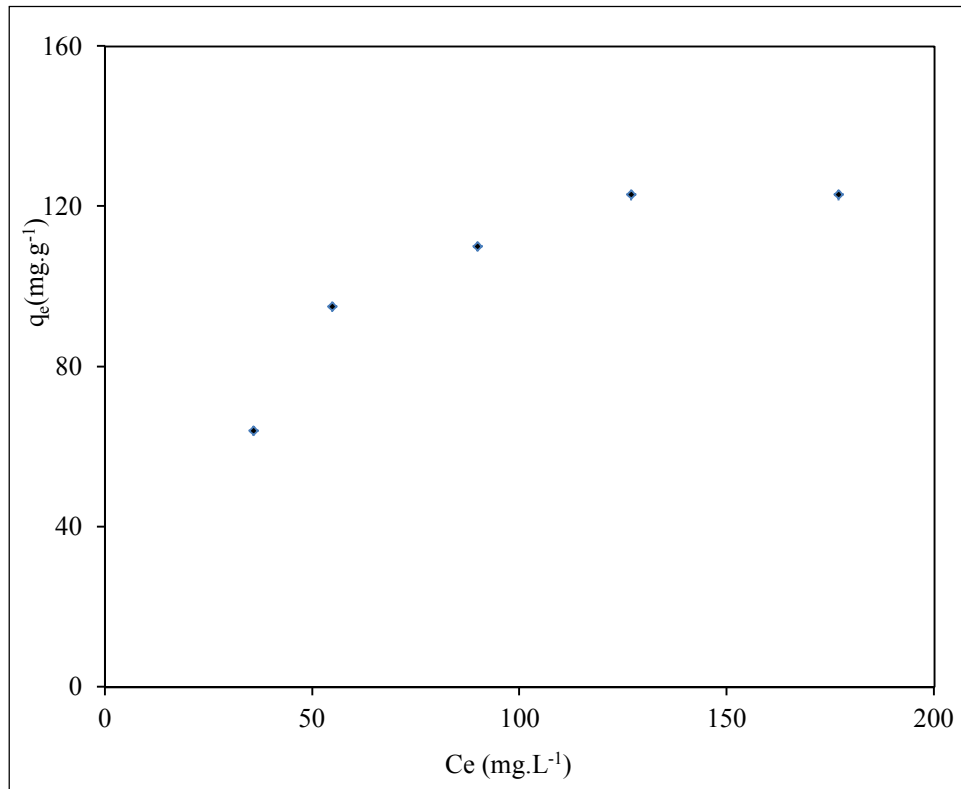


Figure III.7 : Isotherme d'adsorption de la paranitroaniline sur le charbon élaboré.

III.4.2. Effet de différents paramètres sur les constantes des modèles considérés

Pour étudier l'équilibre des isothermes d'adsorption de la PNA sur le charbon élaboré, nous avons fait appel à quelques modèles utilisés *Langmuir*, *Freundlich*, *Tempkin et Dubinin* – *Raduskevich* [62, 64, 113] pour décrire l'adsorption sur différents supports adsorbants.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les tracés de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ [équation (I.2)], $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ [équation (I.4)], q_e en fonction de $\ln C_e$ [équation (I.5)] et $\ln q_e$ en fonction de ξ^2 [équation (I.6)] ainsi que les valeurs des constantes correspondantes aux modèles considérés pour différents paramètres.

III.4.2.1. Concentration initiale en polluant

Des essais d'adsorption ont été réalisés, dans les conditions optimales, pour une gamme de concentration initiale en polluant allant de 100 à 300 mg.L^{-1} .

Les tracés des différents modèles donnent des profils linéaires (annexe II). Les valeurs des constantes (obtenues des pentes et des ordonnées à l'origine) sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Valeurs des constantes des différents modèles de l'équilibre isotherme d'adsorption pour différentes concentrations en polluant.

Modèle	paramètre	Co (mg.L ⁻¹)		
		100	150	300
Langmuir	R ²	0.987	0.963	0.997
	q _m (mg.g ⁻¹)	100.11	125.00	270.27
	b (L.mg ⁻¹)	0.082	0.066	0.002
	R _L	0.992	0.990	0.999
Freundlich	R ²	0.988	0.957	0.996
	n	2.64	2.55	1.38
	K	19.22	20.39	1.80
Tempkin	R ²	0.986	0.958	0.992
	A (L.mg ⁻¹)	1.07	0.65	0.03
	B (j.mol ⁻¹)	123.91	93.86	45.12
Dubinin- Raduskevich	R ²	0.957	0.976	0.975
	δ (mol ² . kJ ⁻¹)	0.033	0.108	0.152
	q _o (mg.g ⁻¹)	61.19	83.85	104.69
	E (Kj.mol ⁻¹)	3.89	2.15	1.81

III.4.2.2. Température du milieu

Les résultats des essais d'adsorption, réalisés dans les conditions optimale, relatifs aux différents modèles obtenus pour différentes valeurs de la température (294, 305 et 318), sont regroupés dans le tableau III.2.

Les tracés des différents modèles donnent des profils linéaires (annexe II).

Tableau III.2 : Valeurs des constantes des différents modèles de l'équilibre isotherme d'adsorption pour différentes températures.

Modèle	paramètre	T(K)		
		293	305	318
Langmuir	R^2	0.987	0.986	0.993
	$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	100.11	90.90	90.90
	$b(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.082	0.085	0.065
	R_L	0.992	0.992	0.994
Freundlich	R^2	0.987	0.962	0.992
	n	2.64	2.45	2.15
	K	19.22	16.09	12.42
Tempkin	R^2	0.986	0.979	0.992
	$A(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	1.07	0.73	0.47
	$B(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	123.91	118.63	107.27
Dubinin- Raduskevich	R^2	0.957	0.917	0.912
	$\delta(\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-1})$	0.033	0.067	0.094
	$q_0(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	61.19	64.20	62.80
	$E(\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	3.89	2.73	2.31

III.4.2.3. pH de la solution

La variation du pH de la solution d'adsorption conduit à l'obtention des paramètres des différents modèles (tableau III.3).

Les tracés de ces modèles donnent des profils linéaires (annexe II).

Tableau III.3 : Valeurs des constantes des différents modèles de l'équilibre isotherme d'adsorption dérivés pour différents pH.

Modèle	paramètre	pH		
		2.99	7.1	9.53
Langmuir	R^2	0.995	0.987	0.971
	q_m (mg.g ⁻¹)	52.63	100.11	71.43
	b (L.mg ⁻¹)	0.317	0.082	0.298
	R_L	0.969	0.992	0.971
Freundlich	R^2	0.963	0.988	0.912
	n	5.53	2.64	4.03
	K	24.58	19.22	26.68
Tempkin	R^2	0.984	0.986	0.946
	A (L.mg ⁻¹)	17.74	1.07	6.74
	B (j.mol ⁻¹)	337.10	123.91	212.13
Dubinin- Raduskevich	R^2	0.969	0.957	0.940
	δ (mol ² . kJ ⁻¹)	0.019	0.033	0.016
	q_0 (mg.g ⁻¹)	45.83	61.19	58.56
	E (Kj.mol ⁻¹)	5.13	3.89	5.59

D'après l'examen des tableaux III.1, III.2 et III.3 où nous avons consigné les résultats relatifs aux différents modèles, il apparaît d'après les coefficients de corrélation pour l'ensemble des paramètres que le modèle de Langmuir est le mieux approprié pour la représentation de l'isotherme d'adsorption du système étudié (CA-PNA).

La valeur élevée de la capacité maximale d'adsorption (q_m) obtenue montre les performances du charbon élaboré. Nous remarquons que cette capacité est d'autant plus élevée que la concentration en polluant est grande (tableau III.1). En outre, elle est plus importante pour la température la plus basse (tableau III.3).

La meilleure capacité de fixation est également obtenue pour le pH neutre (tableau III.2).

Les valeurs de R_L calculées, pour tous les paramètres considérés, inférieures à 1 indiquent que l'adsorption de la PNA par notre charbon est favorable.

La valeur de la constante de Freundlich (n), ou facteur d'hétérogénéité, supérieure à l'unité (tableau III.1, III.2 et III.3) signifie que l'adsorption est favorable [114]; ce résultat a été confirmé par d'autres auteurs [115].

L'énergie d'adsorption de Tempkin (B) ainsi que sa constante d'équilibre de liaison (A) diminuent avec la hausse de la température et de la concentration initiale en polluant. Par contre, celles-ci présentent les plus faibles valeurs pour le pH neutre.

L'augmentation du coefficient d'activité δ est proportionnelle à la hausse de la concentration initiale en polluant et de la température du milieu tandis que celui-ci donne la plus faible valeur pour le pH neutre.

Les valeurs de E calculées, inférieure à 8 KJ/mol (tableau III.1, III.2 et III.3), indiquent une physisorption.

III.4.3. Représentation graphique des modèles d'isotherme d'adsorption

Afin de mieux comprendre la relation entre les différentes isothermes d'adsorption, nous avons considéré les conditions optimales pour la représentation des quatre modèles ainsi que les points expérimentaux comme le montre la figure III.8:

L'examen de cette figure montre que les points expérimentaux se rapprochent le plus des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin pour les faibles valeurs de C_e ($C_e < 15 \text{ mg.L}^{-1}$). En outre, nous observons des écarts importants entre ces points expérimentaux et ceux représentant le modèle de Dubinin-Raduskevich dès les faibles valeurs de C_e , Ceci était prévisible à cause des coefficients de corrélations faibles de ce modèle.

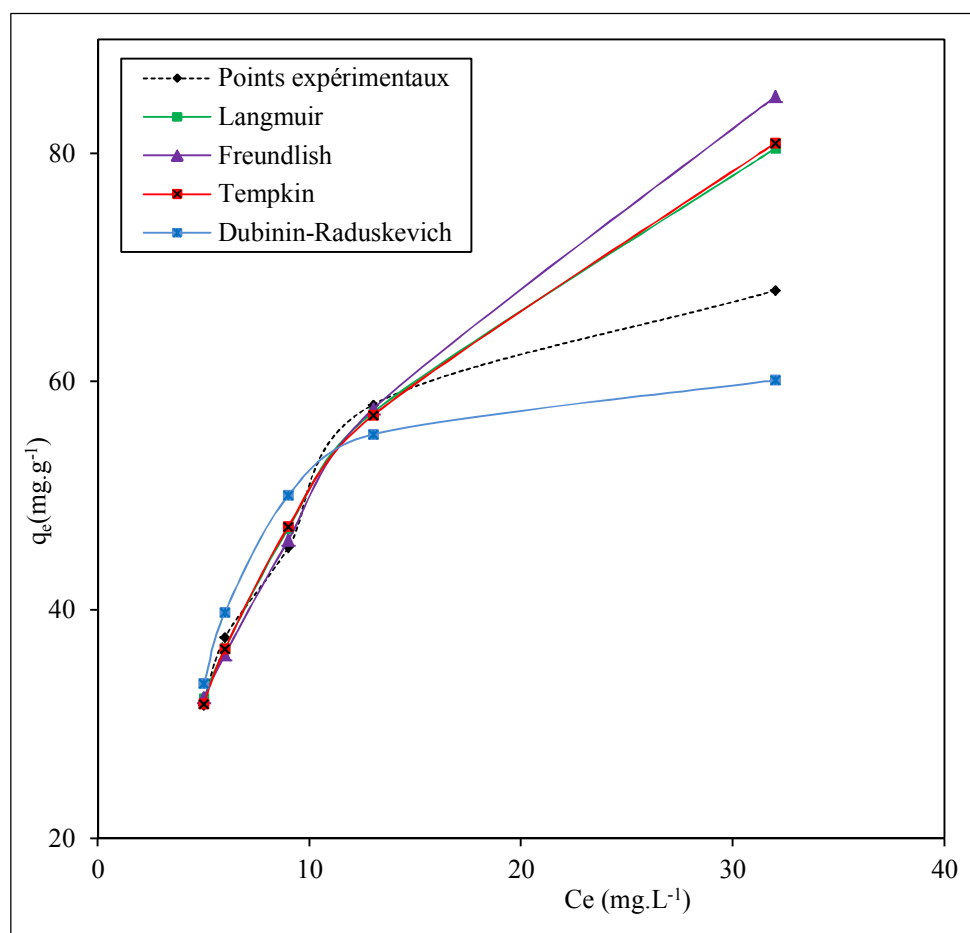


Figure III.8 : Comparaison des différents modèles dans l'adsorption de la paranitroaniline sur le charbon élaboré.

III.4.4. Analyse statistique

L'analyse statistique permet de déterminer le modèle qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales.

L'analyse statistique effectuée à l'aide des fonctions d'erreur ci-dessous conduit aux résultats regroupés dans le tableau III.4:

$$\text{SUM}_1 = \sum_{i=1}^n (q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ calculée}})^2 \quad (\text{III.3})$$

$$\text{SUM}_2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ calculée}}}{q_{e \text{ exp}}} \right]^2 \quad (\text{III.4})$$

Où: SUM_1 est la somme des écarts absolus au carré et SUM_2 est la somme des écarts relatifs au carré.

Tableau III.4 : Calcul des écarts relatifs aux différents modèles.

Modèle	Langmuir		Freundlich		Tempkin		Dubinin-Raduskevich	
	SUM ₁	SUM ₂	SUM ₁	SUM ₂	SUM ₁	SUM ₂	SUM ₁	SUM ₂
Co (mg.L ⁻¹)	SUM ₁	SUM ₂	SUM ₁	SUM ₂	SUM ₁	SUM ₂	SUM ₁	SUM ₂
100	56.65	0.030	79.36	0.033	41.63	0.014	86.15	0.033
150	29.40	0.009	115.58	0.029	129.34	0.031	343.42	0.064
300	162.82	0.034	11.20	0.002	484.63	0.100	5594.31	1.310
pH	SUM ₁	SUM ₂	SUM ₁	SUM ₂	SUM ₁	SUM ₂	SUM ₁	SUM ₂
2.99	05.43	0.003	07.30	0.005	05.58	0.003	21.01	0.011
7.1	56.65	0.030	79.36	0.033	41.63	0.014	86.15	0.033
9.53	75.97	0.036	53.23	0.030	44.51	0.026	234.06	0.150
T (K)	SUM ₁	SUM ₂	SUM ₁	SUM ₂	SUM ₁	SUM ₂	SUM ₁	SUM ₂
293	56.65	0.03	79.36	0.033	41.63	0.014	86.15	0.033
305	8.55	0.003	21.82	0.010	16.19	0.006	41.22	0.017
318	5.80	0.002	0.54	0.001	29.24	0.012	49.59	0.017

La non applicabilité de l'isotherme de Dubinin-Raduskevich apparaît clairement avec les valeurs les plus élevées de SUM₁ et SUM₂ par rapport aux différents modèles quelque soit le paramètre étudié (tableau II.9).

III.4.5. Equilibre isotherme d'adsorption de la PNA par le CNT, CA et CC

Dans cette partie du travail, nous allons tester la capacité adsorptive du charbon non traité (CNT) préparé à base de noyaux d'abricot dans les mêmes conditions de préparation du CA et celle du charbon commercial (CC).

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les conditions optimales de l'étude paramétrique.

Le tableau III.15 regroupe les valeurs des constantes des modèles de Langmuir, Freundlich, Tempkin et Dubinin- Raduskevich obtenues pour les trois charbons considérés.

Tableau III.5 : Equilibre isotherme d'adsorption de la PNA par le CNT, CA et CC

Modèle	paramètre	CNT	CA	CC
Langmuir	R^2	0.975	0.987	0.982
	q_m (mg.g ⁻¹)	43.48	100.11	111.11
	b (L.mg ⁻¹)	0.283	0.082	0.118
	R_L	0.740	0.992	0.988
Freundlich	R^2	0.975	0.988	0.961
	n	6.13	1.66	2.33
	K	21.63	12.24	20.57
Tempkin	R^2	0.975	0.986	0.980
	A (L.mg ⁻¹)	22.54	1.07	1.08
	B (j.mol ⁻¹)	421.72	123.91	103.78
Dubinin-Raduskevich	R^2	0.923	0.957	0.893
	δ (mol ² . kJ ⁻¹)	0.035	0.033	0.028
	q_0 (mg.g ⁻¹)	39.81	61.19	72.10
	E (Kj.mol ⁻¹)	3.78	3.89	1.36

CNT : charbon non traité ; CA : Charbon activé optimalement ; CC : Charbon commercial.

Les résultats du tableau III.15 nous laissent confirmer l'efficacité du traitement chimique appliqué aux noyaux d'abricot d'après la valeur de q_m trouvée très proche de celle du CC. Nous remarquons également que les valeurs de la constante de Freundlich (n) pour le CA se rapprochent de celle du CC. Le même comportement est observé pour la constante A de Tempkin et la constante q_0 de Dubinin- Raduskevich.

Afin de pousser cette étude, nous avons jugé intéressant de faire une analyse graphique pour mieux exploiter nos résultats, nous avons donc représenté l'évolution de q_e en fonction de C_e pour les trois charbons (figure III.34).

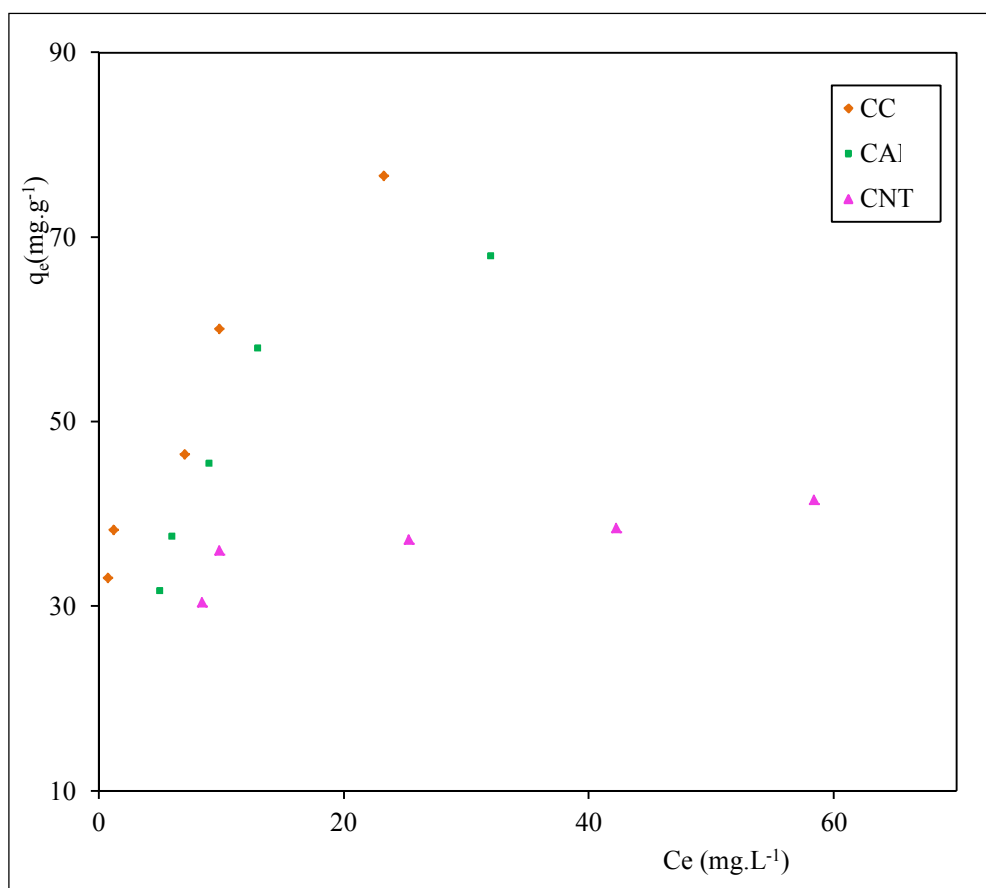


Figure III.9 : Représentation de q_e adsorbé en fonction de C_e pour les trois charbons.

La représentation graphique de q_e en fonction de C_e pour les différents charbons donne une courbe dont l'allure correspond à l'adsorption en monocouche de type I.

L'activation du charbon brut CNT permet d'avoir un charbon CA qui donne une allure très rapprochée à celle du charbon commercial (CC). L'adsorption de la PNA se trouve donc très améliorée suite au traitement chimique appliqué.

III.5. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES D'ADSORPTION

La variation de l'enthalpie libre standard s'écrit comme suit :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (\text{III.5})$$

Où :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{III.6})$$

Dans le cas de la réaction d'adsorption, la constante d'équilibre peut être assimilée au coefficient de distribution du soluté (k_d) entre les deux phases solide et liquide.

L'enthalpie libre ΔG° standard peut s'écrire alors :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (\text{III.7})$$

D'où :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{III.8})$$

Les valeurs respectives de l'enthalpie et de l'entropie standards, déduites respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ (figure III.10) sont regroupées dans le tableau III.8.

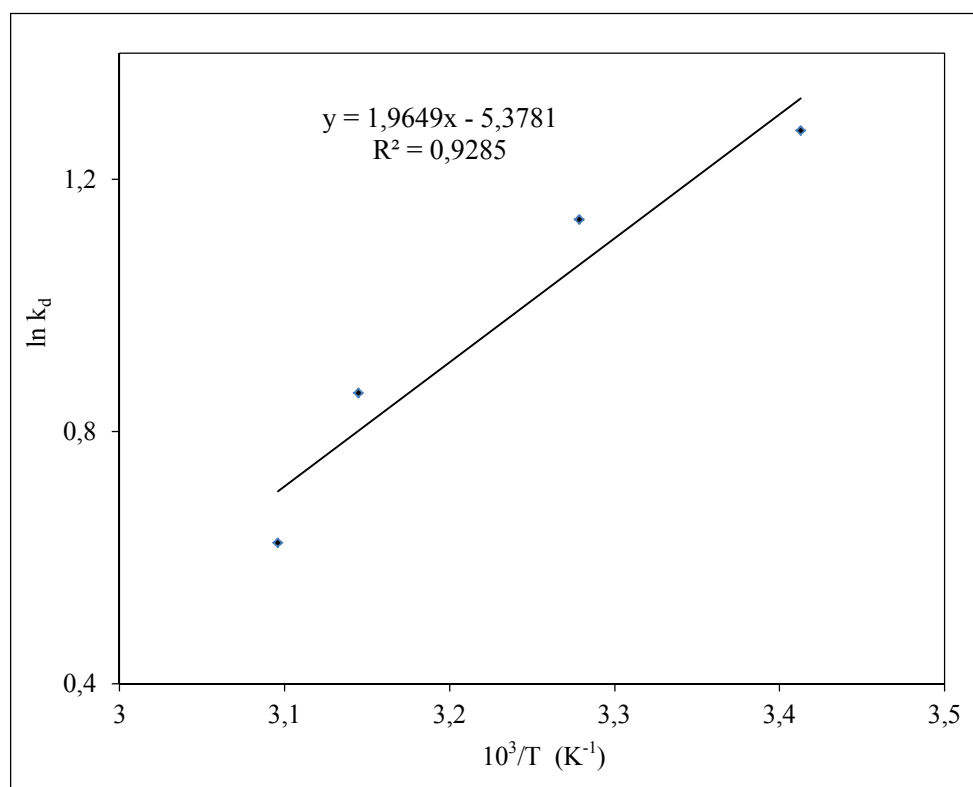
Figure III.10 : Evolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$

Tableau III.6: Grandeurs thermodynamiques du système étudié.

$\Delta H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta G^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$			
		T=293K	T=305K	T=318K	T=323K
-16,340	-44,744	-3,113	-2,883	-2,280	-1,675

La valeur négative de ΔH° (-16,340 kJ.mol^{-1}) signifie que la réaction de fixation de la PNA sur le charbon actif élaboré est exothermique.

La valeur négative de ΔS° révèle la diminution du désordre à l'interface solide - liquide par suite des mobilités restreintes des molécules adsorbées.

Le signe négatif de l'enthalpie libre ΔG° indique la spontanéité d'adsorption de la PNA par le charbon actif.

Le même comportement a été observé par **K.Li et all** [26] lors de l'étude de l'adsorption de la même molécule sur un charbon actif en fibre.

III.6. CINETIQUE D'ADSORPTION

Dans ce paragraphe relatif à l'étude de la cinétique d'adsorption de la PNA sur le charbon élaboré, nous présenterons d'abord les résultats expérimentaux obtenus et nous tenterons ensuite de déterminer l'ordre de la réaction, le coefficient de diffusion intraparticulaire et les constantes de vitesse liées au transfert de matière interne et à la réaction d'adsorption.

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires citées dans l'étude paramétrique. Le rendement d'élimination a été déterminé en fonction du temps en faisant varier les paramètres opératoires considérés précédemment.

III.6.1. Présentation des résultats

Les résultats des cinétiques sont représentés sur les figures (III.11-15).

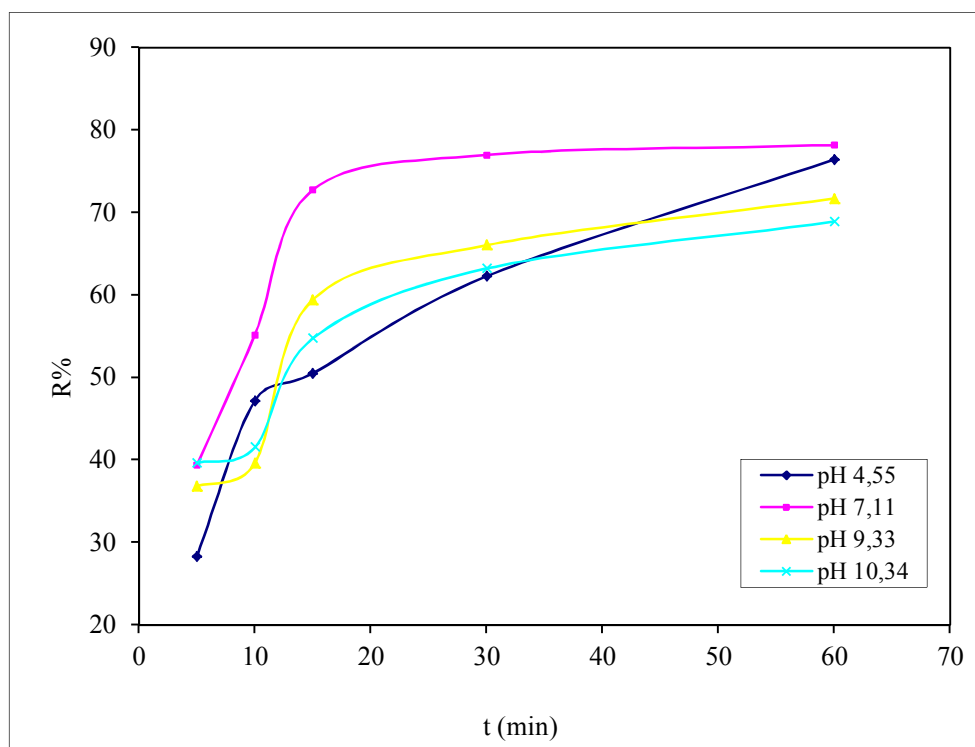


Figure III.11 : Evolution du pourcentage d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps pour différents pH.

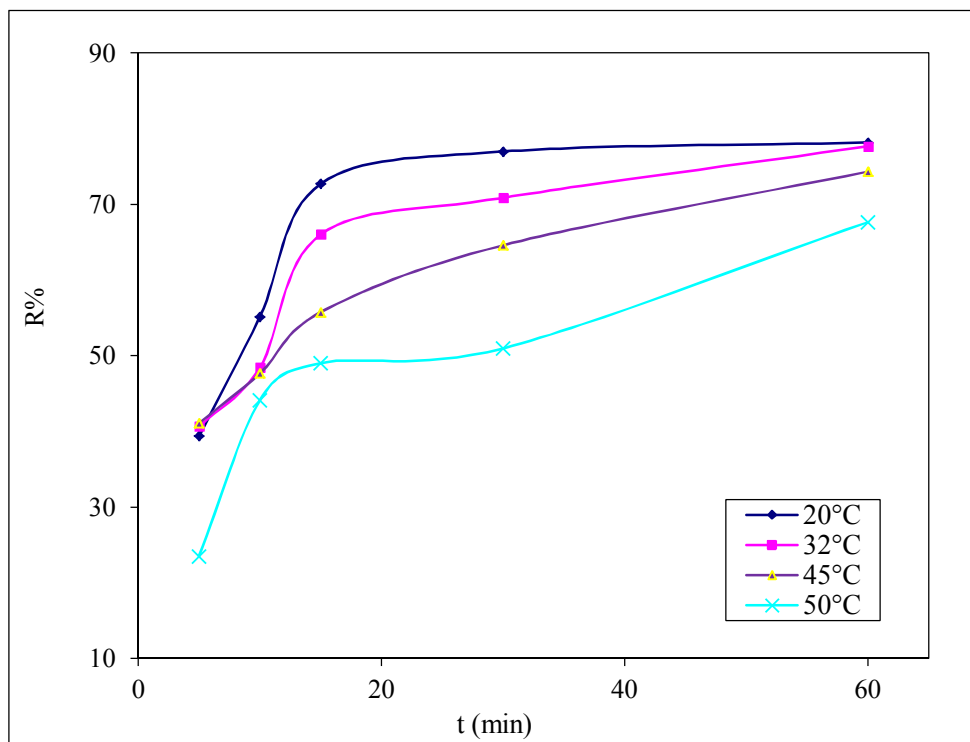


Figure III.12 : Evolution du pourcentage d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps pour différentes température.

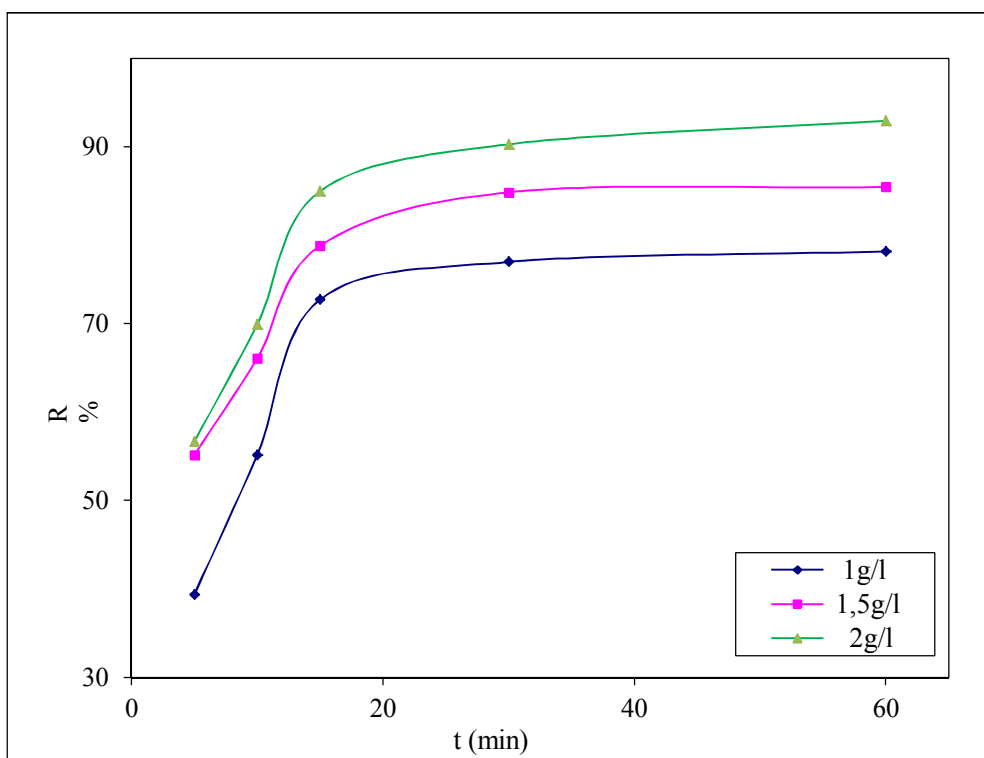


Figure III.13: Evolution du pourcentage d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps pour différentes quantités du charbon.

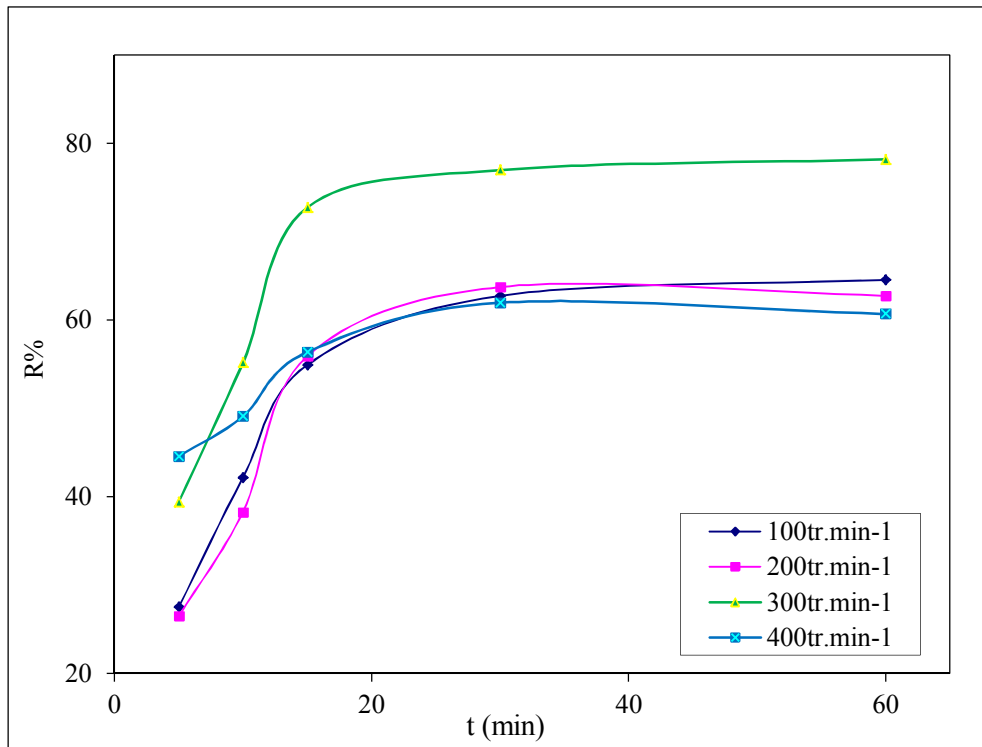


Figure III.14: Evolution du pourcentage d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation.

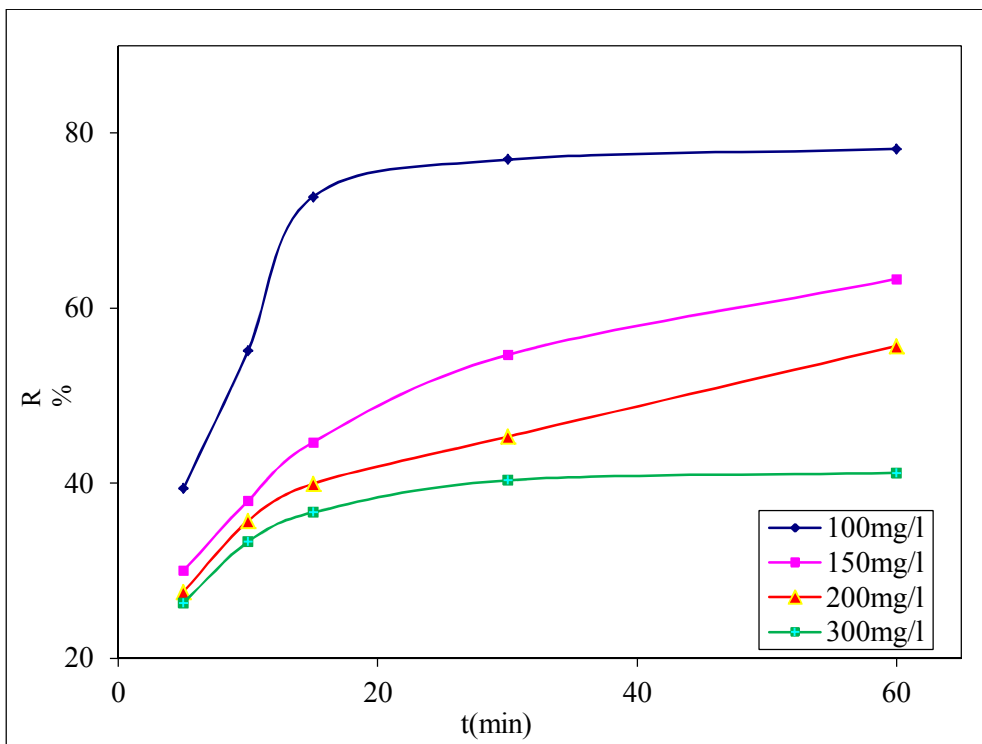


Figure III.15: Evolution du pourcentage d'élimination de la paranitroaniline en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en polluant.

III.6.2. Réaction d'adsorption

La vitesse de transfert de la réaction d'adsorption dépend des caractéristiques du système étudié (résistances externe et internes opposées au transfert). On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption.

A partir des modèles mathématiques de diffusion basés sur la loi de fick, nous nous sommes proposé de déterminer les différents paramètres liés à la cinétique du transfert de la PNA au cours de son adsorption.

1) *Ordre de la réaction*

Dans le but de déterminer l'ordre de la réaction, nous avons appliqué les modèles cinétiques de premier ordre équation (I.16)[figures annexées] et de deuxième ordre [équation (I.17)] aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique.

Les résultats obtenus montrent que quel que soit le paramètre étudié, les profils obtenus sont linéaires.

A titre comparatif des deux modèles, nous avons regroupé les coefficients de corrélation dans le tableau III.9.

Le tableau III.9 montre que les coefficients de corrélation obtenus pour la réaction du deuxième ordre sont supérieurs à ceux obtenus pour la réaction du premier ordre quel que soit le paramètre étudié. De plus, les coefficients de régression du deuxième ordre sont supérieurs ou égaux à 0,99.

Nous constatons donc que l'adsorption de la PNA sur le charbon élaboré suit une cinétique du deuxième ordre.

Tableau III.7 : Représentation des coefficients de corrélation des équations d'ordre I et II en fonction des paramètres étudiés.

paramètres		R ²	
		Ordre I	Ordre II
Masse (g.L ⁻¹)	1	0.956	0.995
	1.5	0.992	0.998
	2	0.954	0.999
Température (°C)	22	0.956	0.995
	45	0.995	0.999
	50	0.671	0.985
pH	3	0.894	0.993
	7.1	0.956	0.995
	9.33	0.922	0.992
	10.34	0.966	0.996
Concentration initiale (mg.L ⁻¹)	100	0.956	0.995
	150	0.998	0.999
	200	0.952	0.999
	300	0.999	1
Vitesse d'agitation (tr.min ⁻¹)	100	0.994	0.994
	200	0.986	0.989
	300	0.956	0.995
	400	0.988	0.999

2) Constante de vitesse d'adsorption

Les valeurs de la constante de vitesse d'adsorption du polluant sont déterminées graphiquement à partir des droites représentant t/q_t en fonction du temps : figures (III.16-20). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (III.10).

Tableau III.8: Influence des paramètres opératoires étudiés sur la constante de vitesse d'adsorption K_2

Paramètres		$K_2 \cdot 10^3$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
Masse (g.L ⁻¹)	1	3.15
	1.5	6.56
	2	6.91
Vitesse d'agitation (tr.min ⁻¹)	100	2.74
	200	2.54
	300	3.15
	400	6.85
Concentration initiale (mg.L ⁻¹)	100	3.15
	150	2.78
	200	3.75
	300	9.19
pH	3	1.91
	7.1	3.15
	9.33	2.21
	10.34	2.6
Température (°C)	22	3.15
	45	2.93
	50	1.89

Nous constatons, d'après les résultats du tableau III.10, que la constante de vitesse d'adsorption est de l'ordre de 10^{-3} (g.mg⁻¹.min⁻¹). Nous observons aussi qu'elle est plus importante pour le pH neutre. En outre, nous remarquons qu'elle croît avec l'augmentation de la masse traduisant ainsi la bonne affinité entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Cette croissance est également observée avec la hausse de la vitesse d'agitation et la concentration initiale en polluant. Par contre, nous constatons une diminution de cette constante avec l'augmentation de la température.

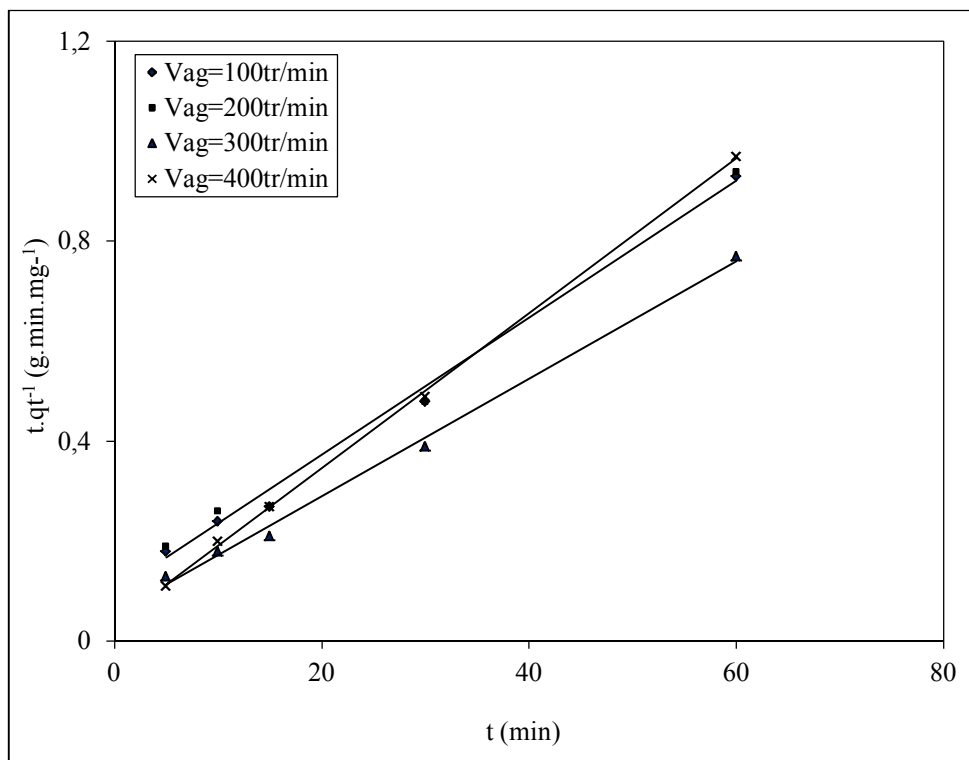


Figure III.16 : Evolution de t/qt en fonction du temps pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation.

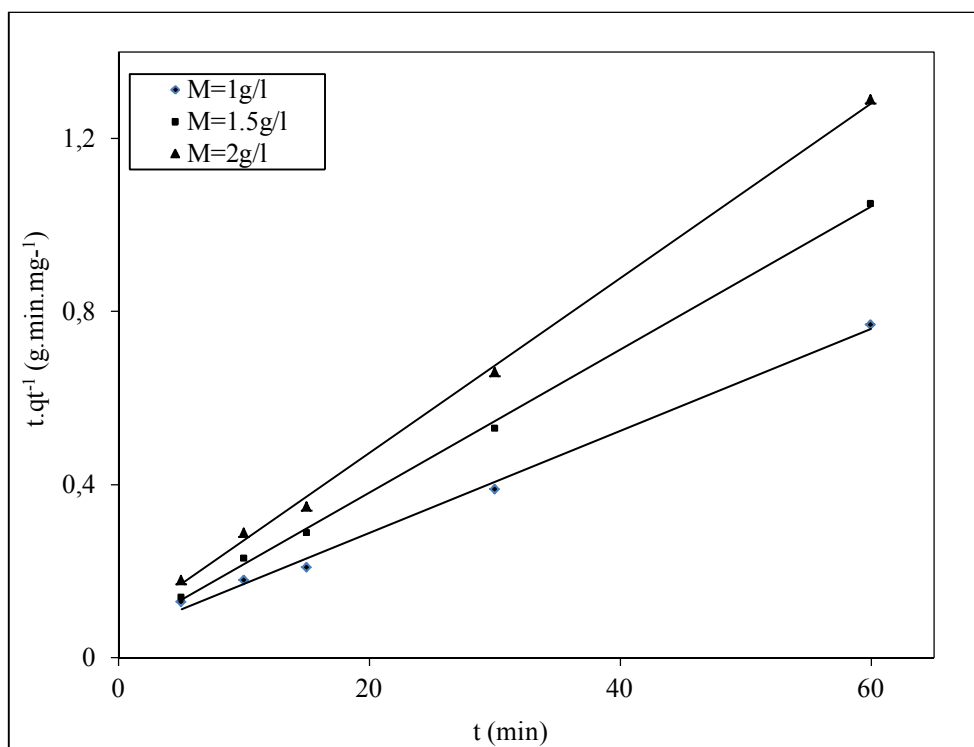


Figure III.17 : Evolution de t/qt en fonction du temps pour différentes valeurs de la masse.

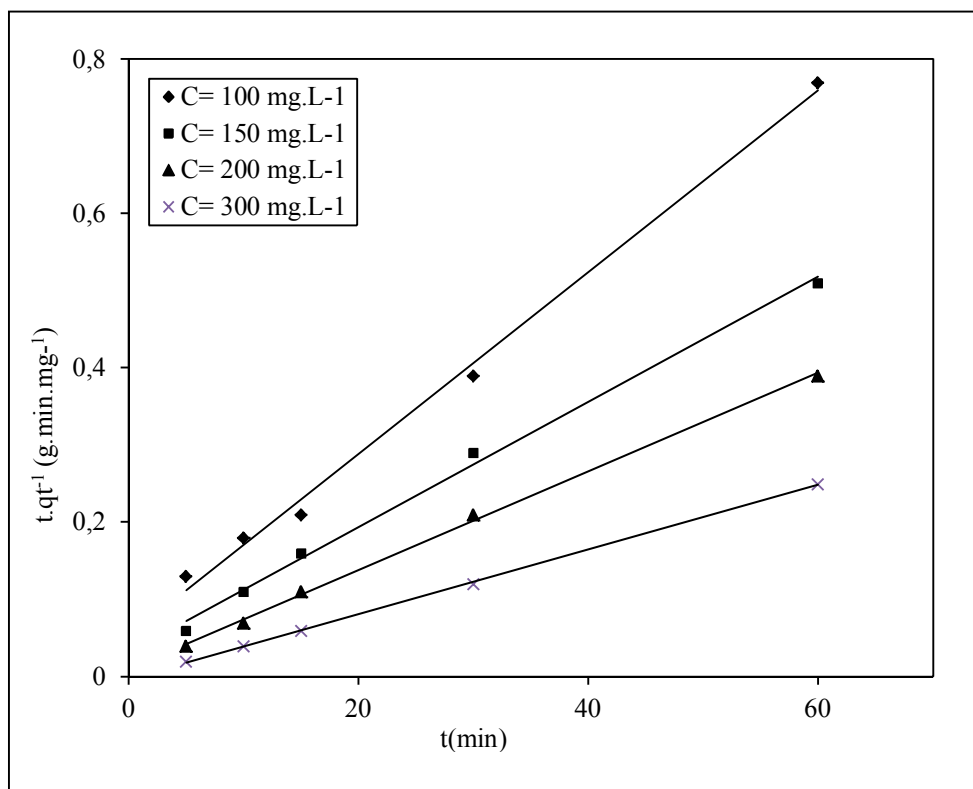


Figure III.18 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de la concentration initiale en polluant.

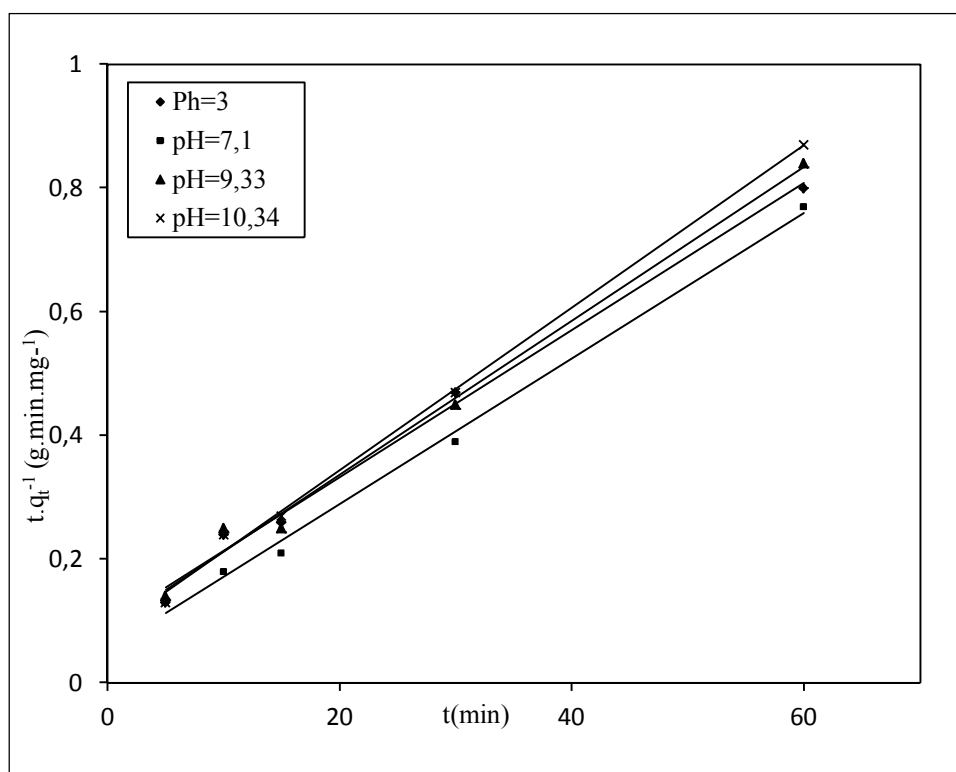


Figure III.19 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs du pH.

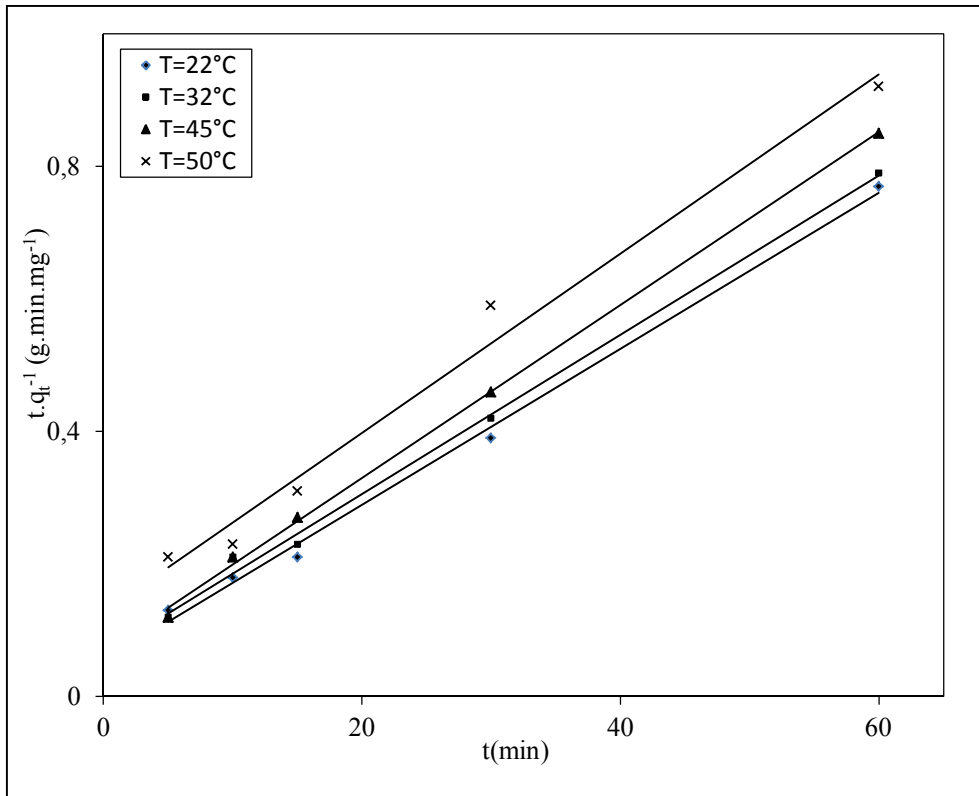


Figure III.20 : Evolution de t/qt en fonction du temps pour différentes valeurs de la température.

III.6.3. Transfert de matière interne

1) Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire

L'application de la relation (I.9) établie par Weber et Morris [66,67, 69] aux résultats expérimentaux conduit à la détermination des valeurs de la constante de vitesse de diffusion K_d .

La valeur de cette constante est déduite de la pente de la droite représentant C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ (figures III.21-25). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.8:

Il ressort de ces résultats que les valeurs de la constante de vitesse de diffusion sont de l'ordre de 10^{-2} pour tous les paramètres considérés. Nous remarquons également que cette constante atteint la plus grande valeur pour une masse de $1(\text{g.L}^{-1})$ et dans les conditions optimales des autres paramètres.

Tableau III.9 : Influence des paramètres opératoires étudiés sur la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

Paramètres		R ²	K _d 10 ² (min ^{-1/2})
Masse (g.L ⁻¹)	1	0.977	11.1
	1.5	0.905	09.2
	2	0.985	10.0
Température (°C)	20	0.977	11.1
	32	0.999	09.4
	45	0.980	07.3
	50	0.940	04.2
pH	3	0.981	07.0
	7.11	0.977	11.1
	9.33	0.927	06.9
	10.34	0.937	5.8
Concentration initiale (mg.L ⁻¹)	100	0.977	11.1
	150	0.999	5.9
	200	0.989	3.8
	300	0.984	2.1
Vitesse d'agitation (tr.min ⁻¹)	100	0.978	10.4
	200	0.998	11.0
	300	0.977	11.1
	400	0.957	7.1

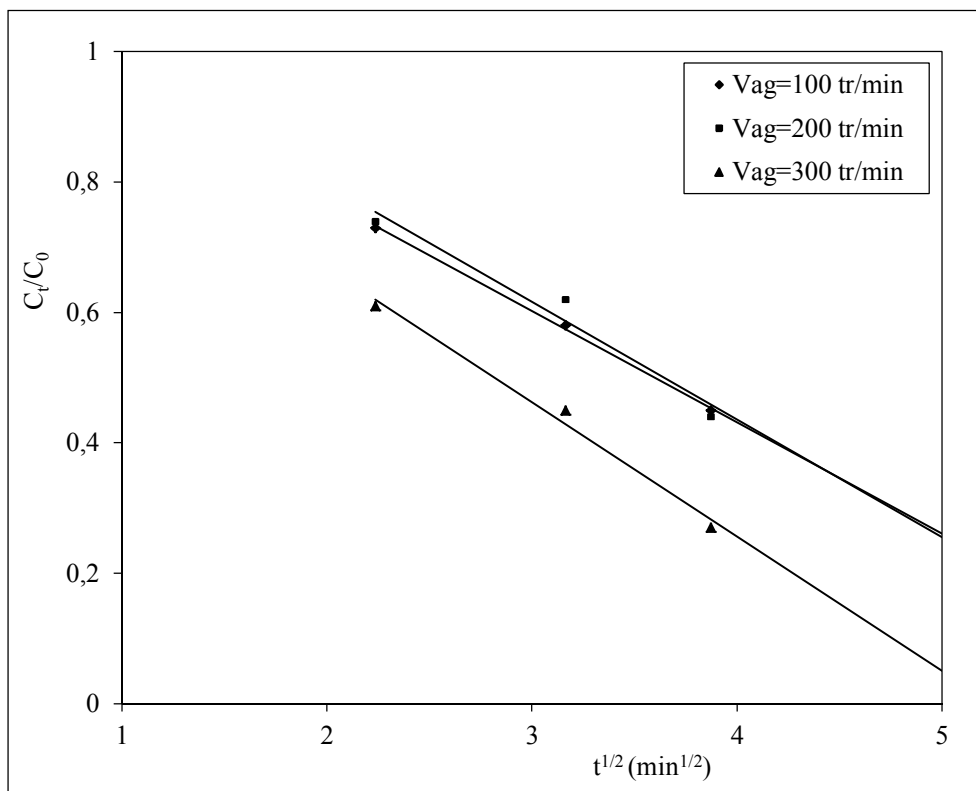


Figure III.21 : Evolution de C_t/C_0 en fonction du $(\text{temps})^{1/2}$ pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation.

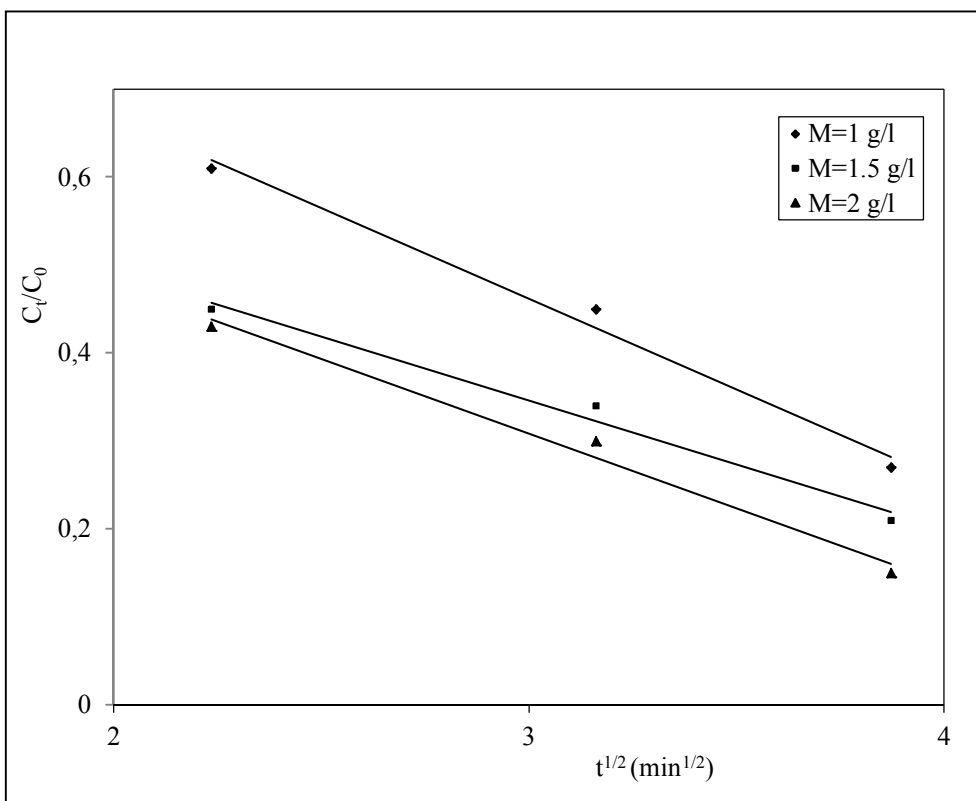


Figure III.22 : Evolution de C_t/C_0 en fonction du $(\text{temps})^{1/2}$ pour différentes valeurs de la masse de l'adsorbant.

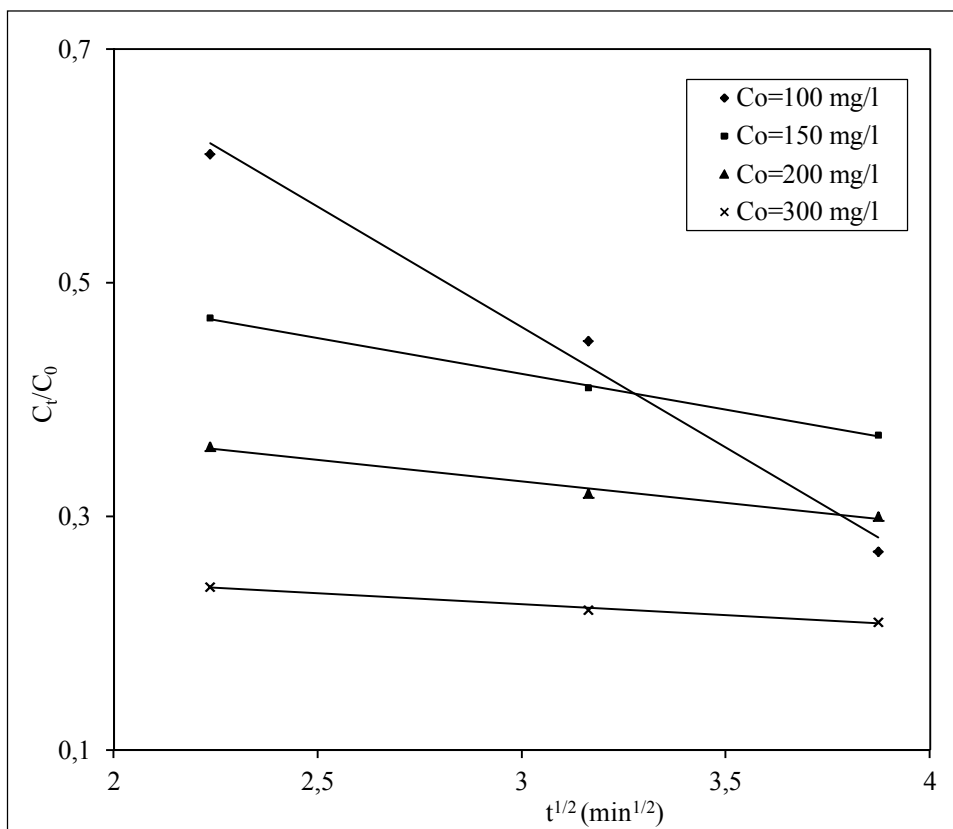


Figure III.23 : Evolution de C_t/C_0 en fonction du $(\text{temps})^{1/2}$ pour différentes valeurs de la concentration initiale du polluant.

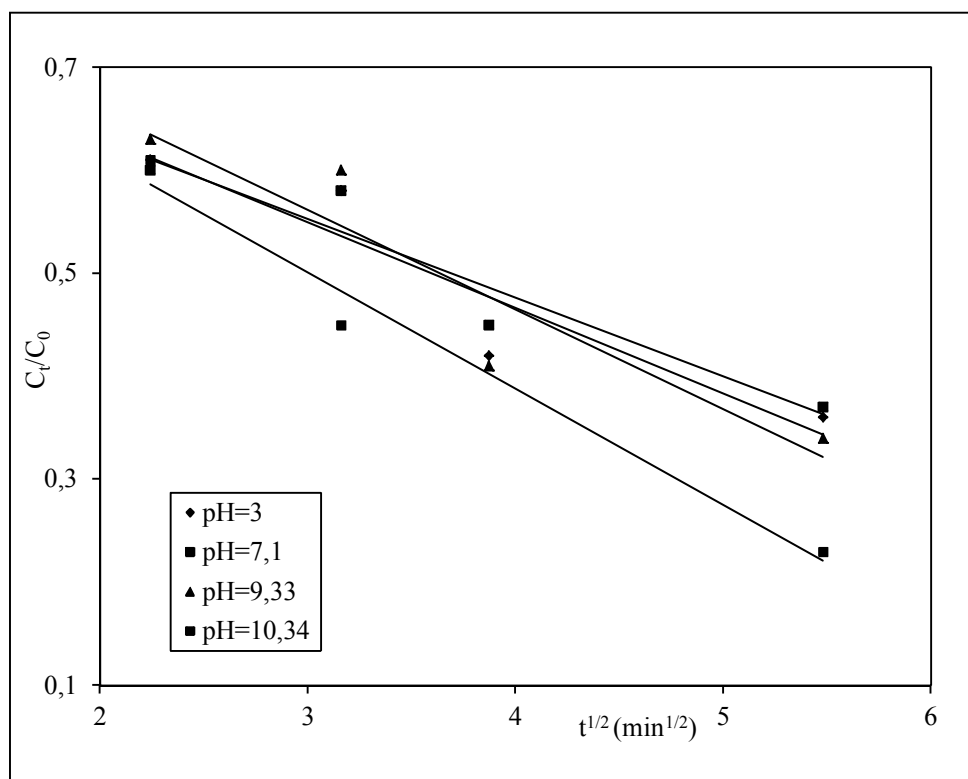


Figure III.24 : Evolution de C_t/C_0 en fonction du $(\text{temps})^{1/2}$ pour différentes valeurs du pH.

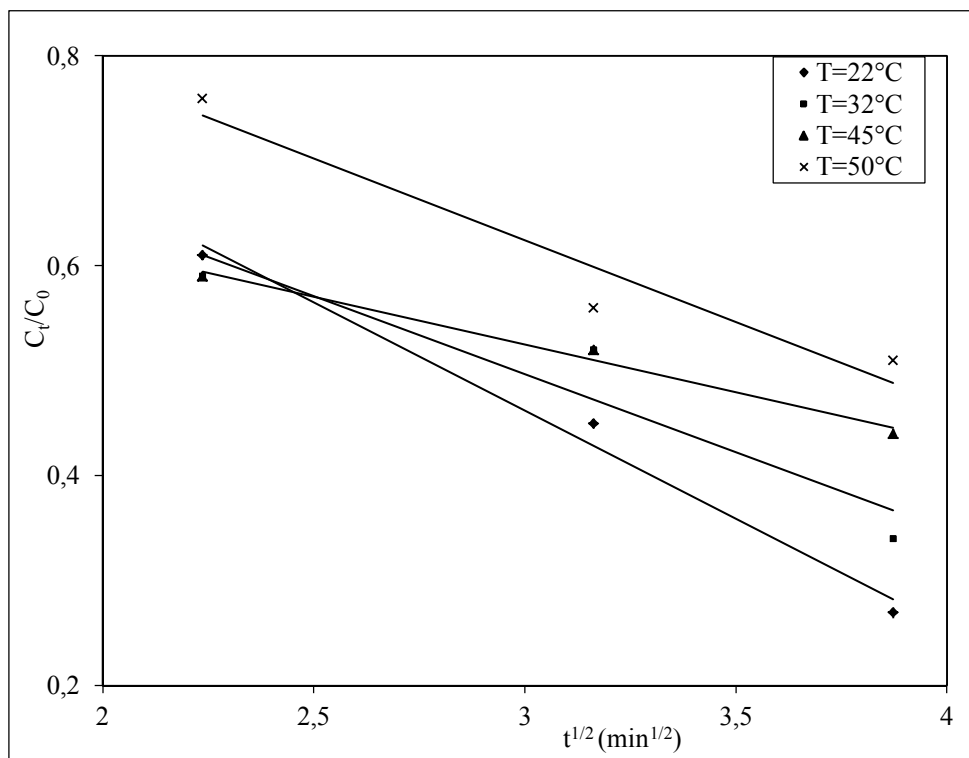


Figure III.25 : Evolution de C_t/C_0 en fonction du $(\text{temps})^{1/2}$ pour différentes valeurs de la température.

2) Coefficient de diffusion intra-particulaire

L'application de la relation (I.9) aux résultats expérimentaux permet de quantifier le transfert de matière intra-particulaire à partir des droites représentant $\ln [1-F^2(t)]$ en fonction de temps (figure III.26-30), dont les pentes permettent d'évaluer les coefficients de diffusion D .

Le tableau (III.12) englobe les valeurs du coefficient de diffusion intra-particulaire pour les différents paramètres considérés.

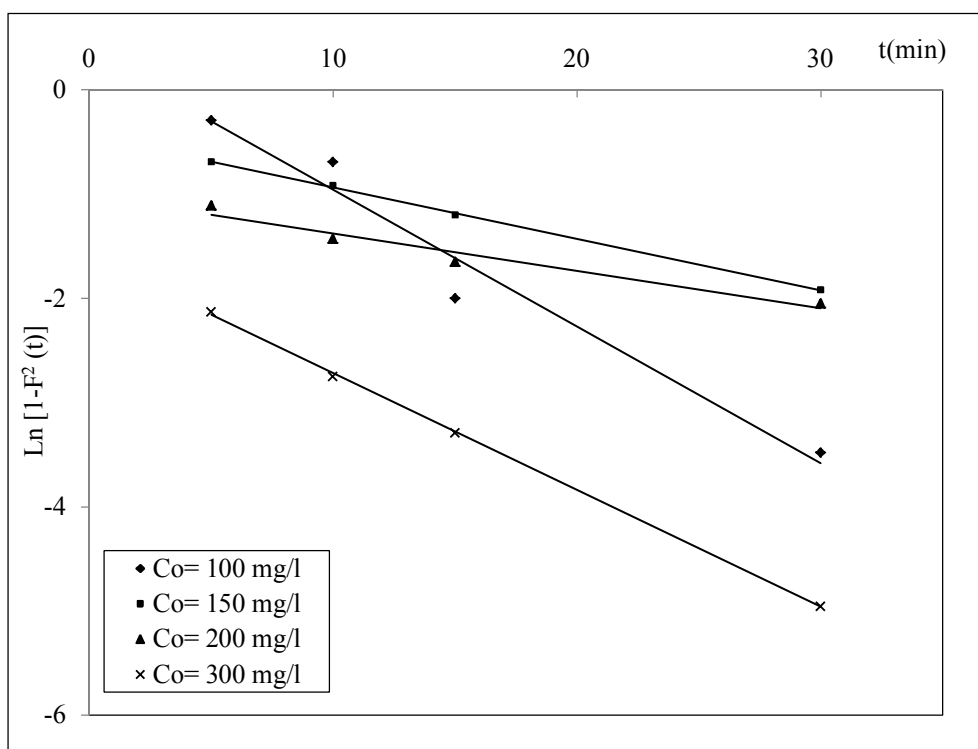


Figure III.26 : Evolution de $\ln [1-F^2(t)]$ en fonction du temps pour différentes valeurs de la concentration initiale du polluant.

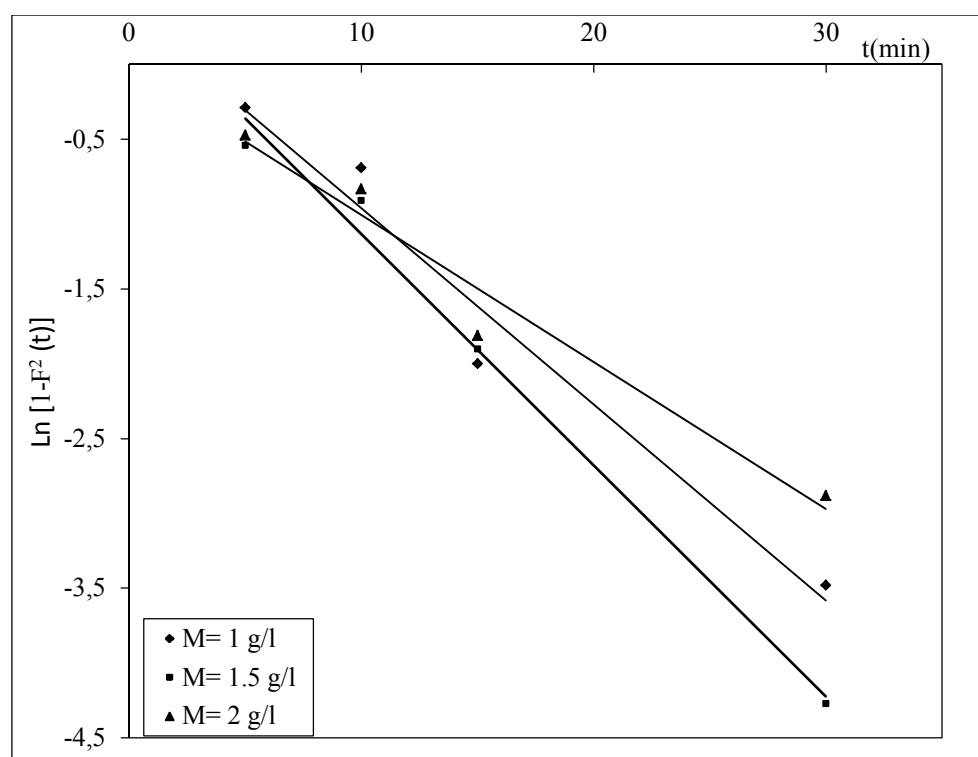


Figure III.27 : Evolution de $\ln [1-F^2(t)]$ en fonction du temps pour différentes valeurs de la masse de l'adsorbant.

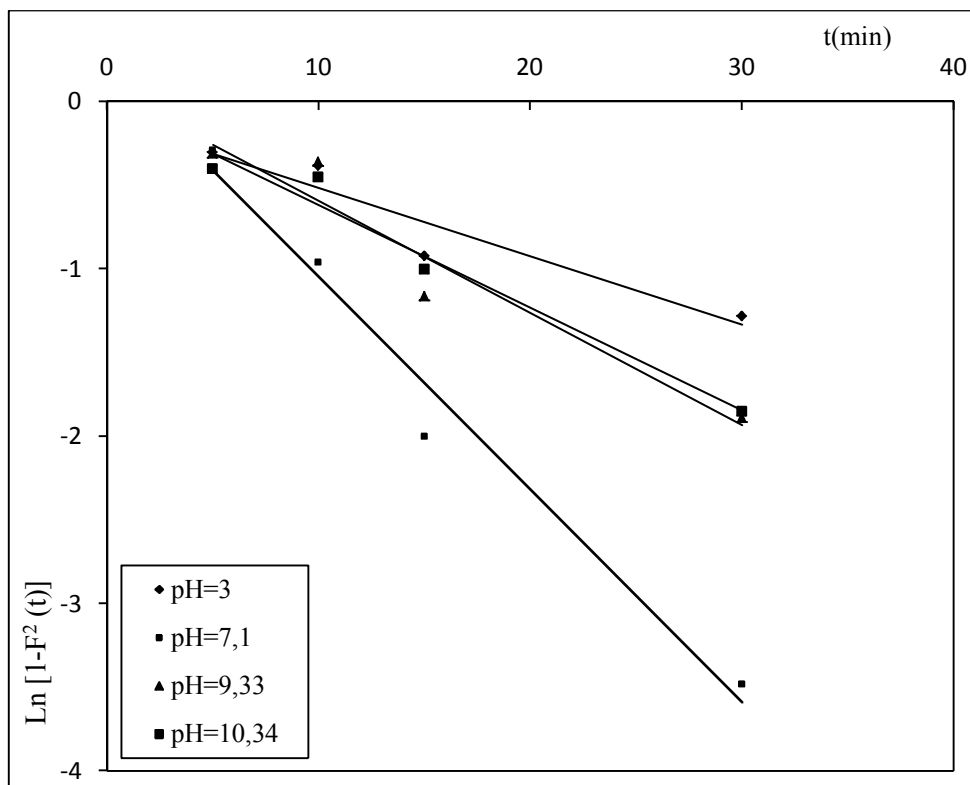


Figure III.28: Evolution de $\text{Ln} [1-F^2(t)]$ en fonction du temps pour différentes valeurs du pH.

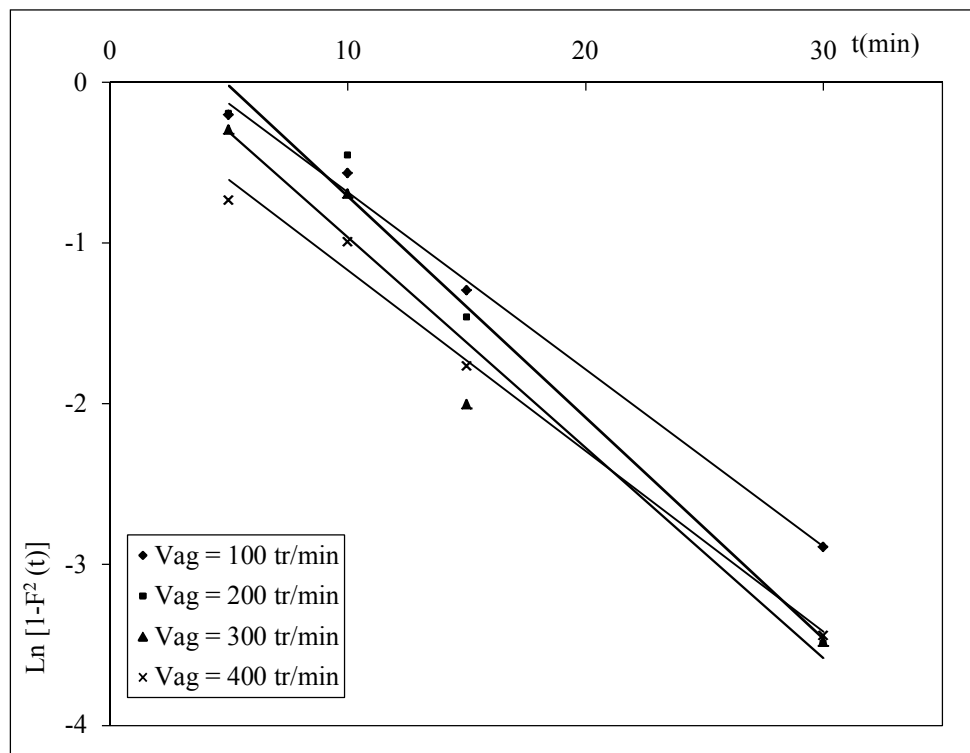


Figure III.29 : Evolution de $\text{Ln} [1-F^2(t)]$ en fonction du temps pour différentes valeurs de la concentration initiale du polluant.

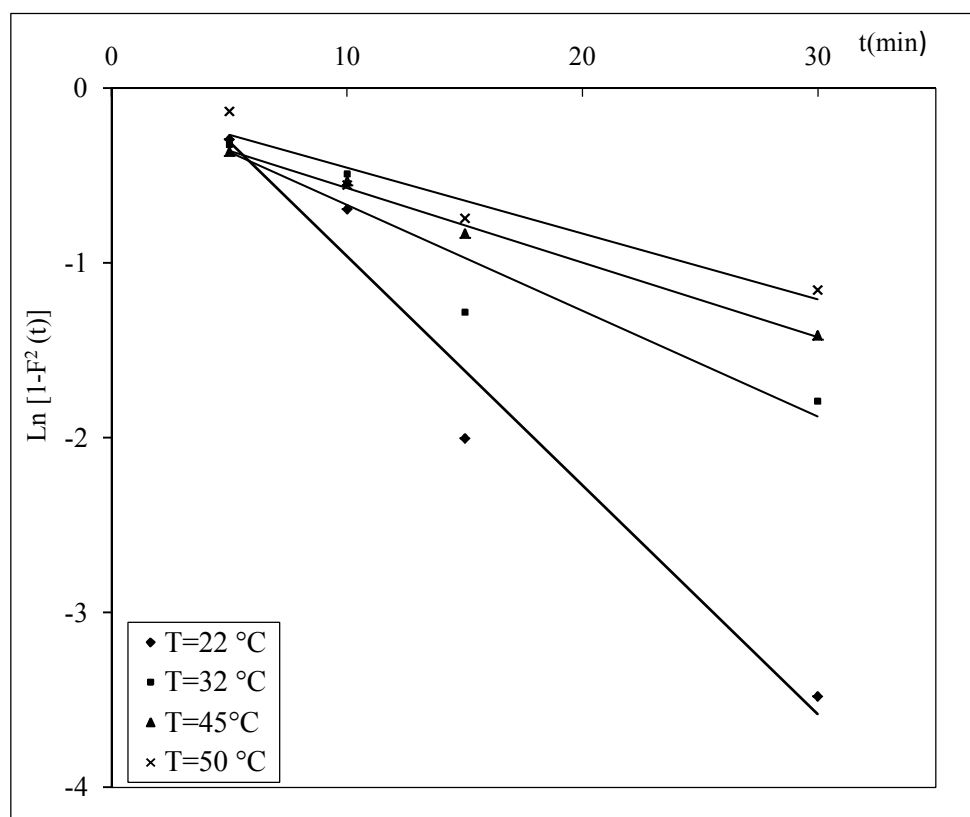


Figure III.30 : Evolution de $\text{Ln} [1-F^2(t)]$ en fonction du temps pour différentes valeurs de la température.

Nous constatons, d'après le tableau III.12, que les valeurs du coefficient de diffusion D sont de l'ordre de $10^{-3}(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$ pour tous les paramètres considérés. Nous remarquons également que les plus grandes valeurs sont obtenues pour une masse d'adsorbant de $1.5 (\text{g}.\text{L}^{-1})$ et pour les conditions optimales des autres paramètres : $C_0= 100(\text{mg}.\text{L}^{-1})$; $V_{\text{ag}}= 300 (\text{tr}.\text{min}^{-1})$; pH neutre et la température la plus basse. Cette dépendance explique le rôle important que joue les paramètres opératoires dans le phénomène de la diffusion intraparticulaire.

Tableau III.10 : Coefficient de diffusion intragranulaire.

Paramètre	Valeur	D.10 ³ (cm ² .min ⁻¹)
Masse (g.L ⁻¹)	1	8.83
	1.5	10.38
	2	6.60
Concentration initiale (mg.L ⁻¹)	100	8.83
	150	3.30
	200	2.36
	300	7.54
Vitesse d'agitation(tr.min ⁻¹)	100	7.41
	200	9.23
	300	8.83
	400	7.54
pH	3	2.69
	7.11	8.83
	9.33	4.45
	10.34	4.11
Température (°C)	22	8.83
	32	4.04
	45	2.83
	50	2.49

III.7. MODELISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION DE LA PARANITROANILINE

III.7.1. Théorie

Pour une réaction d'ordre II, la loi cinétique qui gouverne le procédé global de fixation de la PNA sur le CA s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.9})$$

On obtient, après séparation de variables, l'équation(III.10) :

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = K_2 dt \quad (\text{III.10})$$

L'intégration de l'équation III.10 entre : $t = 0$ et $t = t$ pour le temps et $q = 0$ et $q = q_t$ pour la quantité adsorbée, donne :

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (\text{III.11})$$

Après linéarisation, on obtient l'équation (I.12) que nous rappelons ci-dessous :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{III.12})$$

L'application de cette équation aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique menée avec différents paramètres donne des coefficients de corrélation supérieurs à 0.99 (figures III.18-III.22). Les valeurs de K_2 et q_e déterminées expérimentalement sont regroupées dans le tableau III.13.

Tableau III.11 : Valeur de K_2 et q_e en fonction des paramètres étudiés

Paramètre		$q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2\cdot 10^3$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
Masse ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1	78.18	3,15
	1,5	56.97	6,56
	2	46.46	6,91
Vitesse d'agitation ($\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$)	100	64.55	2,74
	200	63.73	2,54
	300	78.18	3,15
	400	61.95	6,85
Concentration initiale ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	100	78.18	3,15
	150	113.33	2,78
	200	155.67	3,75
	300	241.19	9,19
pH	3	75.47	1,91
	7.11	78.18	3,15
	9.33	71.7	2,21
	10.34	68.87	2,6
Température ($^{\circ}\text{C}$)	20	78.18	3,15
	45	70.34	2,93
	50	65.1	1,89

Dans ce qui suit, nous tenterons d'établir des modèles mathématiques de prédiction sur la base des données expérimentales rassemblées dans les tableaux III.10 et III.11. Le programme élaboré est basé sur la méthode des moindres carrés. Il convient d'ajouter que le logiciel EXCEL nous a permis d'avoir une idée sur l'évolution de K_2 et q_e en fonction des paramètres étudiées (M , V_{ag} , C_0 , T et pH).

L'évolution de K_2 ou q_e en fonction des paramètres considérés permet d'écrire :

$$K_2 = A_{K(M)} \cdot (1/(M^2)) + B_{K(M)} \quad (III.13)$$

$$K_2 = A_{K(V)} \cdot (V^2)^2 + B_{K(V)} \cdot (V^2) + C_{K(V)} \quad (III.14)$$

$$K_2 = A_{K(C_0)} \cdot (C_0^2)^2 + B_{K(C_0)} \cdot C_0^2 + C_{K(C_0)} \quad (III.15)$$

$$K_2 = A_{K(pH)} \cdot pH^2 + B_{K(pH)} \cdot pH + C_{K(pH)} \quad (III.16)$$

$$K_2 = A_{K(T)} \cdot T^2 + B_{K(T)} \cdot T + C_{K(T)} \quad (III.17)$$

$$q_e = A_{q(M)} \cdot (1/(M^2)) + B_{q(M)} \quad (III.18)$$

$$q_e = A_{q(V)} \cdot (V^2)^2 + B_{q(V)} \cdot (V^2) + C_{q(V)} \quad (III.19)$$

$$q_e = A_{q(C_0)} \cdot (C_0^2)^2 + B_{q(C_0)} \cdot C_0^2 + C_{q(C_0)} \quad (III.20)$$

$$q_e = A_{q(pH)} \cdot pH^2 + B_{q(pH)} \cdot pH + C_{q(pH)} \quad (III.21)$$

$$q_e = A_{q(T)} \cdot T^2 + B_{q(T)} \cdot T + C_{q(T)} \quad (III.22)$$

La résolution numérique des équations mène à la détermination des coefficients : $A_K(M)$, $B_K(M)$, $A_K(V)$, $B_K(V)$, $C_K(V)$, $A_K(C_0)$, $B_K(C_0)$, $C_K(C_0)$, $A_K(pH)$, $B_K(pH)$, $C_K(pH)$, $A_K(T)$, $B_K(T)$, $C_K(T)$, $A_q(M)$, $B_q(M)$, $A_q(V)$, $B_q(V)$, $C_q(V)$, $A_q(C_0)$, $B_q(C_0)$, $C_q(C_0)$, $A_q(pH)$, $B_q(pH)$, $C_q(pH)$, $A_q(T)$, $B_q(T)$ et $C_q(T)$.

Les valeurs des coefficients obtenues sont regroupées dans le tableau III.14

Tableau III.12 : Valeurs des coefficients $A_i(j)$, $B_i(j)$ et $C_i(j)$.

Paramètre (j)	I	$A_i(j)$	$B_i(j)$	$C_i(j)$	R^2
Masse (g.L^{-1})	K_2	-5,2616	8,5118	-	0,972
	q_e	41.38	37.16	-	0,994
Vitesse d agitation (tr.min^{-1})	K_2	3.10^{-10}	-3.10^{-5}	3,0048	0,999
	q_e	-5.10^{-35}	8.10^{-17}	63,68	0,991
Concentration initiale en polluant (mg.L^{-1})	K_2	10^{-9}	-4.10^{-5}	3.298	0,999
	q_e	0,8224	-7,1	-	0,998
pH	K_2	-0,1146	1,4598	-1,4385	1
	q_e	-0,5653	6,3745	61,434	1
Température (K)	K_2	-10^{-6}	0,0024	2,2241	1
	q_e	-0,0253	1,3512	60,677	1

Etablis sur la base des relations et des valeurs des différents coefficients $A_i(j)$, $B_i(j)$ et $C_i(j)$, les modèles mathématiques permettent de prédire à n'importe quel temps les quantités adsorbées en fonction des différents paramètres.

Modèle $q_t(M)$:

$$q_t(M) = \frac{t}{\frac{1}{[-5,2616 * (1/M^2) + 8,5118] * [41.38 * (1/M^2) + 37.16]^2} + \frac{t}{[41.38 * (1/M^2) + 37.16]}}$$

(III.23)

Modèle $q_t(V)$:

$$q_t(V) = \frac{t}{\frac{1}{[3.10^{-10} * (v^2)^2 - 3.10^{-5} * (v^2) + 3,0048] * [- 5.10^{-35} * (v^7)^2 + 8.10^{-17} * (v^7) + 63,68]^2} + \frac{t}{[- 5.10^{-35} * (v^7)^2 + 8.10^{-17} * (v^7) + 63,68]}}$$

(III.24)

Modèle $q_t(C_0)$:

$$q_t(C_0) = \frac{t}{\frac{1}{[10^{-9} * (C_0^2)^2 - 0,0675 * (C_0^2) + 3.298] * [0,8224 * (C_0) - 7,1]^2} + \frac{t}{[0,8224 * (C_0) - 7,1]}}$$

(III.25)

Modèle $q_t(pH)$:

$$q_t(pH) = \frac{t}{\frac{1}{[-0,1146 * (pH^2) + 1,4598 * (pH) - 1,4385] * [-0,5653 * (pH^2) + 6,3745 * (pH) + 61,434]^2} + \frac{t}{[-0,5653 * (pH^2) + 6,3745 * (pH) + 61,434]}}$$

(III.26)

Modèle $q_t(T)$:

$$q_t(T) = \frac{t}{\frac{1}{[- 10^{-6} * (T^2) + 0,0024 * (T) + 2,2241] * [- 0,0253 * (T^2) + 1,3512 * (T) + 60,677]^2} + \frac{t}{[- 0,0253 * (T^2) + 1,3512 * (T) + 60,677]}}$$

(III.27)

L'organigramme relatif au programme réalisé pour établir ces modèles est représenté sur la figure (III.31).

Notons que $x(i)$ et $y(i)$ représentent, respectivement, les valeurs des paramètres i et K_2 ou q_e .

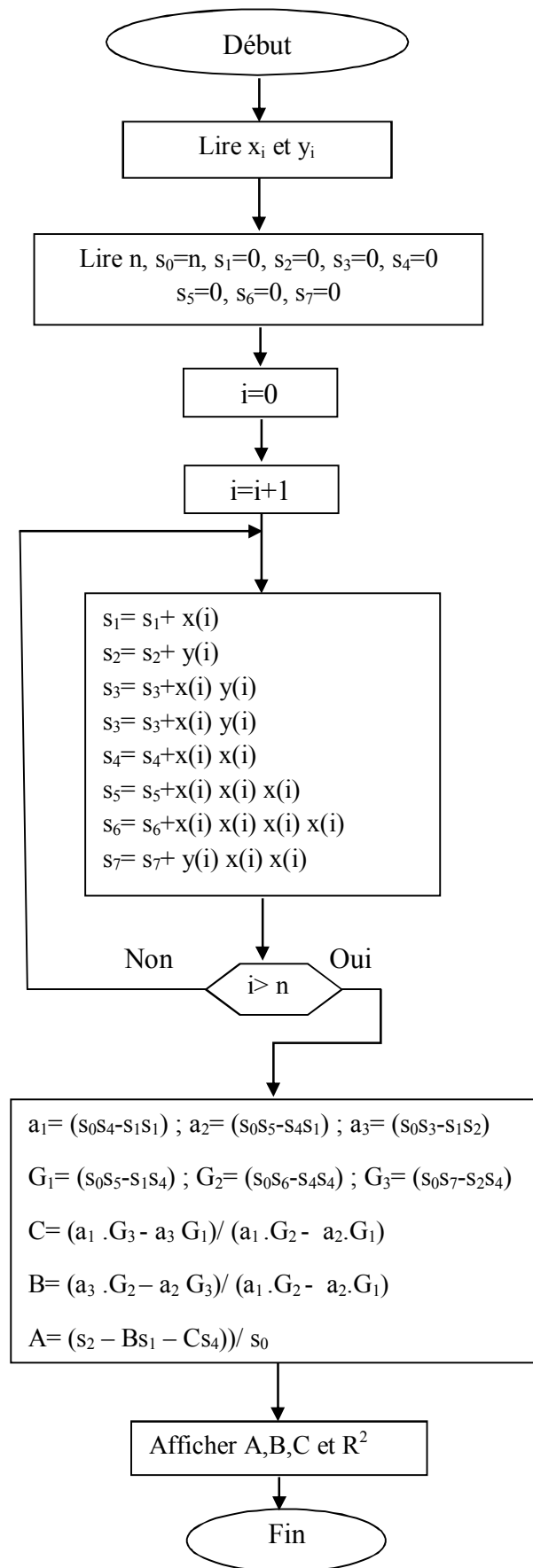


Figure III.31 : Organigramme du programme élaboré.

Les résultats numériques comparés avec les points expérimentaux sont représentés sur les figures III.32-III.36

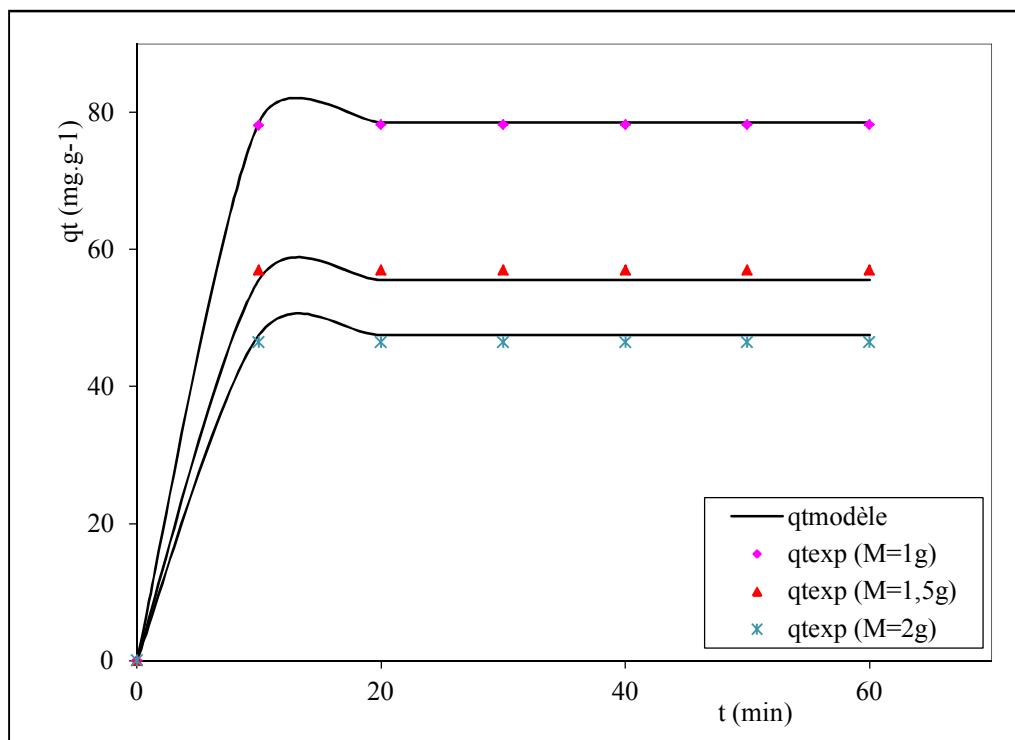


Figure III.32 : Comparaison des courbes modélisées aux points expérimentaux pour différentes valeurs de la masse d'adsorbant.

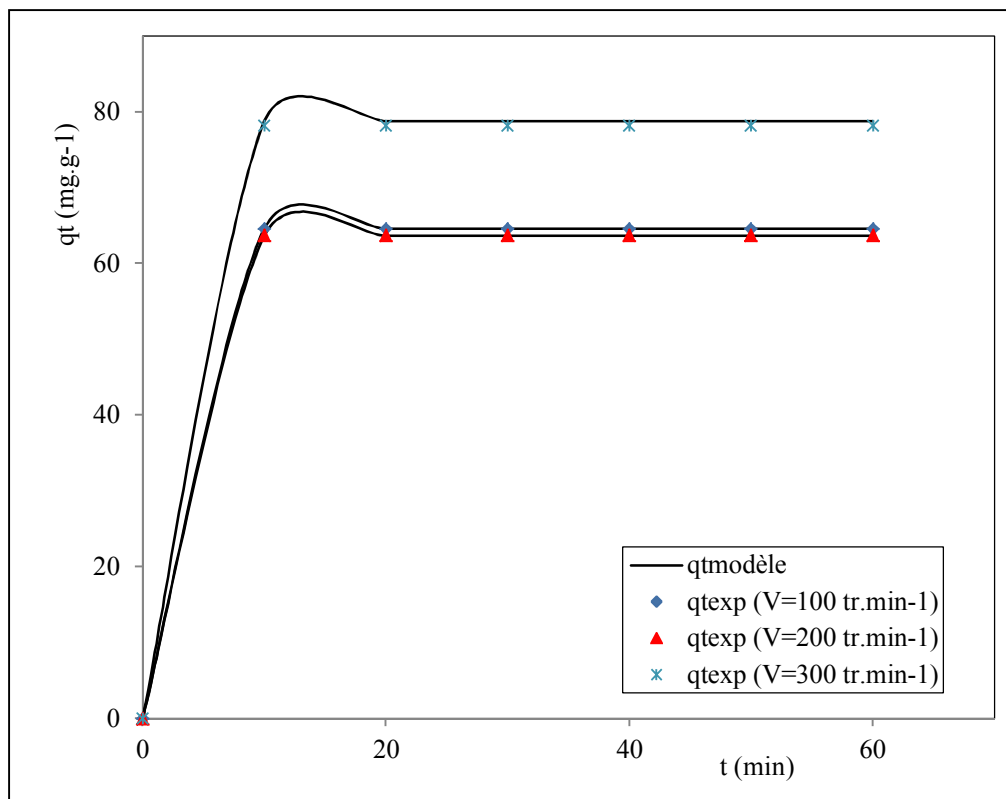


Figure III.33 : Comparaison des courbes modélisées aux points expérimentaux pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation.

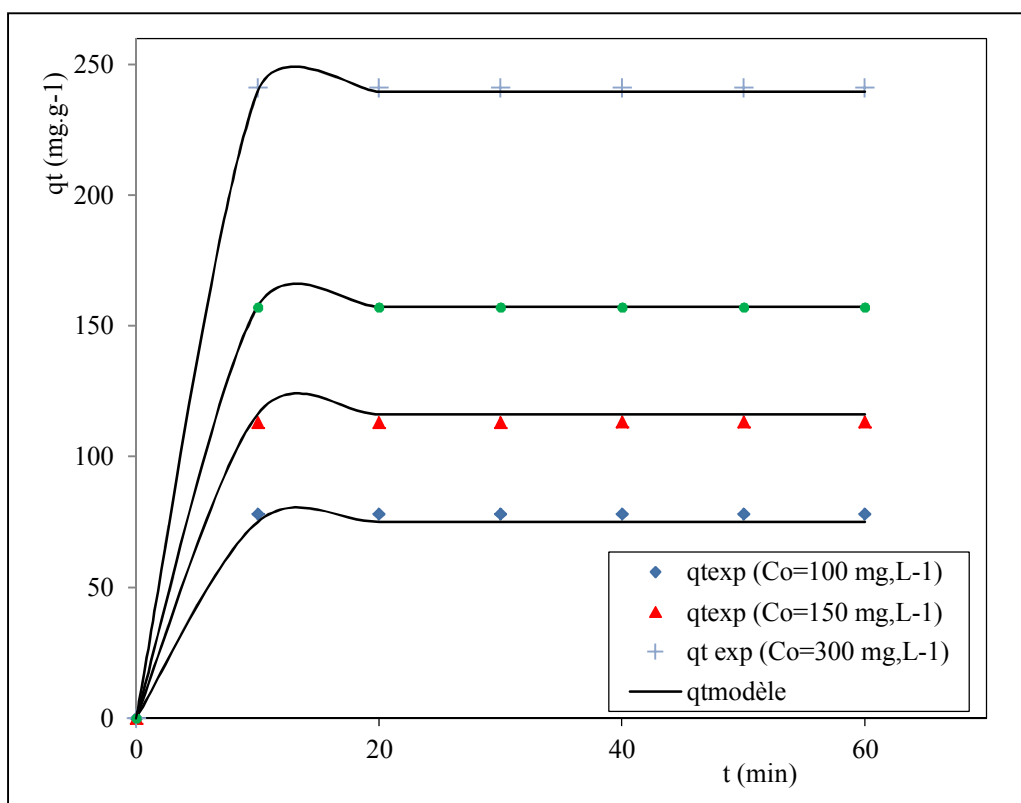


Figure III.34 : Comparaison des courbes modélisées aux points expérimentaux pour différentes valeurs de la concentration initiale en polluant.

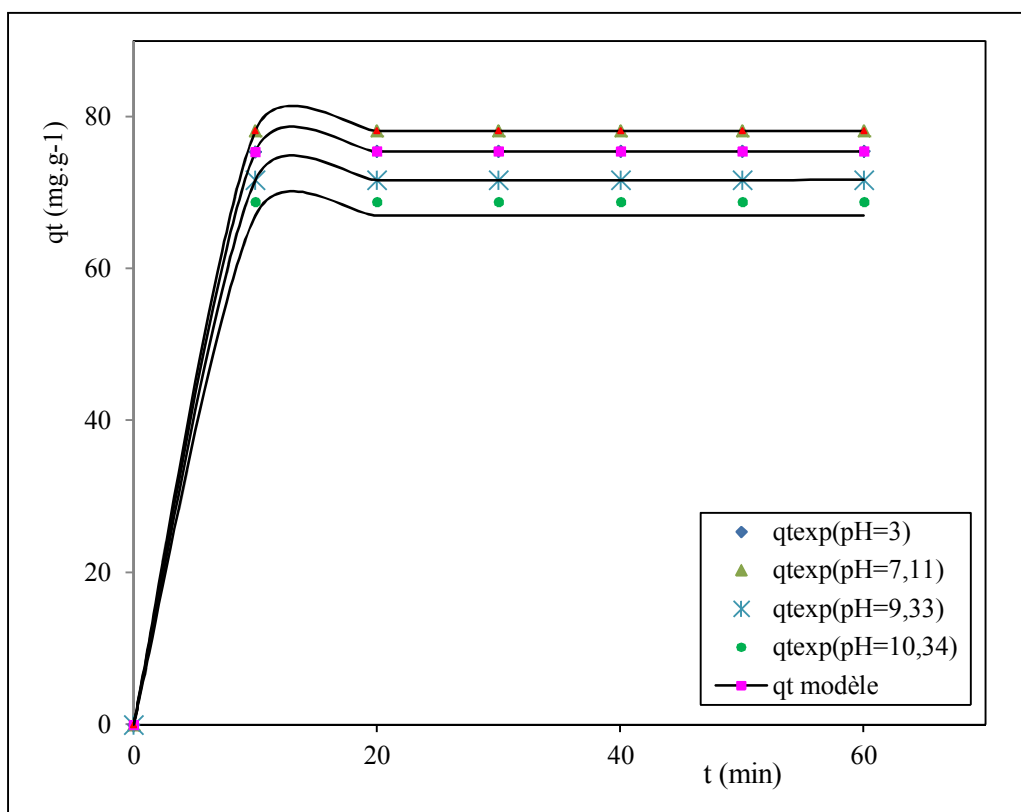


Figure III.35 : Comparaison des courbes modélisées aux points expérimentaux pour différentes valeurs du pH.

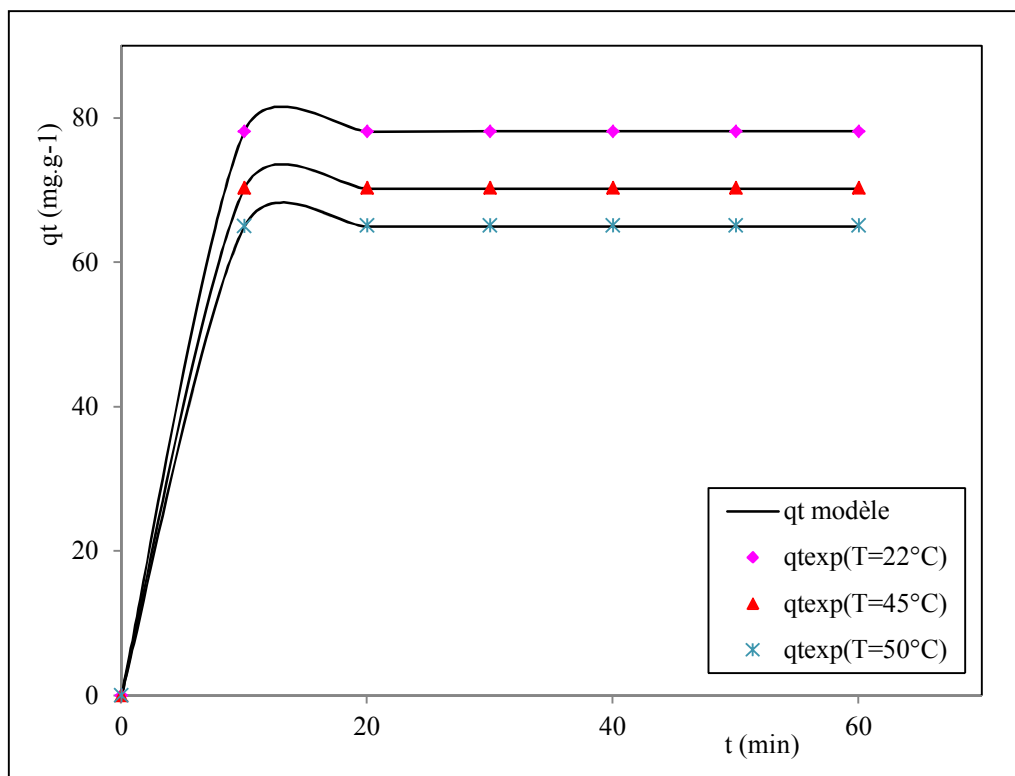


Figure III.36 : Comparaison des courbes modélisées aux points expérimentaux pour différentes valeurs de la température.

Nous remarquons d'après les figures III.33-III.36 que les valeurs des quantités adsorbées (q_t) sont en bon accord avec les données expérimentales pour tous les paramètres étudiés. En effet l'erreur moyenne des modèles établis est inférieure à 5% (Tableau III.15).

Tableau III.13 : Précision moyenne des modèles établis.

Paramètre	M	V	Co	pH	T
erreur moyenne du modèle (%)	1.72	1.16	1.87	0.67	0.11

Conclusion
Générale

Conclusion générale

L'objectif du présent travail est de valoriser un résidu carboné abondant, peu coûteux et disponible en Algérie, en contribuant à l'extension de son emploi dans le domaine de traitement des eaux polluées par les composés organiques.

Dans cette étude, nous avons été amenés à envisager l'élaboration d'un charbon actif à base des noyaux d'abricot, dont l'activation à l'acide orthophosphorique et la carbonisation ont été optimisées, et de le comparer ses caractéristiques et sa capacité adsorptive avec deux autres charbons (un charbon élaboré non traité CNT et un charbon commercial CC) dans l'élimination de l'amine aromatique PNA.

Des résultats obtenus, on retient que le traitement chimique appliqué au charbon conduit à un développement considérable de la surface spécifique (de 45.185 à 566.240 m².g⁻¹) et du volume total poreux (de 0.0146 à 0.3243 cm³.g⁻¹) ; ces deux caractéristiques se trouvent alors améliorées et se rapprochent de celles du charbon commercial : surface spécifique (846.663 m².g⁻¹) et volume total poreux (0.4358 cm³.g⁻¹).

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que le charbon élaboré (CA) ainsi le commercial possèdent une forme amorphe.

L'analyse par MEB montre la présence de cavités hétérogènes sur la surface de tous les charbons et que la porosité du CA est très développée par rapport au CNT et L'analyse par FTIR mis en évidence la présence de groupements fonctionnels à la surface de ces charbons.

L'étude paramétrique de l'adsorption de la PNA par le CA met en évidence la dépendance de l'efficacité de ce procédé des paramètres opératoires (temps de contact, concentration initiale en polluant, vitesse d'agitation, température et pH initial de la solution à traiter). L'examen de l'effet du pH initial sur l'adsorption de la PNA met en évidence une rétention importante de la molécule à pH neutre (7.1) avec un taux de 78.83 %. Par ailleurs, on note que la fixation de la PNA sur le support adsorbant est favorisée aux basses températures et qu'une vitesse d'agitation de 300 tr.min⁻¹ suffit pour assurer une meilleure fixation de la paranitroaniline sur le charbon activé et carbonisé dans les conditions optimales.

Sur le plan fondamental, l'analyse de l'équilibre d'isotherme d'adsorption de la PNA par le charbon élaboré a été fondée sur le modèle de Langmuir qui décrit convenablement les résultats expérimentaux.

L'analyse thermodynamique révèle que le processus d'adsorption de la PNA par le CA est une réaction spontanée $\Delta G^\circ < 0$ et exothermique $\Delta H^\circ < 0$ (-44,744 kJ.mol⁻¹). La valeur négative de l'entropie standard $\Delta S^\circ < 0$ (-16,340 kJ.mol⁻¹) signifie que le désordre diminue à l'interface solide – liquide.

L'application des modèles cinétiques, basés sur les lois de Fick, nous a permis d'évaluer l'ordre de la réaction de fixation de la PNA par le charbon élaboré (pseudo-second ordre). L'influence des conditions opératoires sur les coefficients de vitesse d'adsorption et de diffusion a également été mise en évidence.

Un programme basé sur la méthode des moindres carrés a été élaboré afin d'établir pour chacun des paramètres considérés (Concentration de charbon actif, vitesse d'agitation, concentration initiale en polluant, Température et pH initiale de la solution à traiter) un modèle permettant de prédire, à n'importe quel temps, les quantités adsorbées. La précision des cinq modèles établis est inférieure à 2%.

Vu l'importance de ce domaine, une étude plus approfondie portant sur l'élaboration de nouveaux adsorbants à base de précurseurs mérite d'être entreprise.

Références
Bibliographiques

- [1] F. PITHAN, C. S. BICKEL, R. N. LICHTENTHALER, « Syntesis of highly fluorinated copolyimide membrane of the removal of high boiling organics from process water and wastewater by pervaporation », *desalination*, 148, 1-4, (2002).
- [2] J. R. JADHAV, N. VERMA, A. SHARMA, P. K. BHATACHARYA, « Flux and retention analysis during micellar enhanced ultrafiltration for the removal of phenol and aniline », *Sep. Purif. Technol.*, 24, 541-557, (2001).
- [3] F. J. O'NEIL, K. C. A. BROMELY-CHALLENGOR, R. G. GREENWOOD and J. S. KNAPP, « Bacterial growth on aniline : implications for the biotreatment of industrial waste water », *water res.*, 34, 4397-4409, (2000).
- [4] L. TORANG, P. REUSCHENBACH, B. MULLER, N. NYLHOM, « Laboratory Shake flask batch tests can predict field biodegradation of aniline in the Rhine », *Chemospher*, 49, 1257-1265, (2002).
- [5] S. HAZOURLI, « Adsorption et électrosorption des composés organiques sur charbon actifs en grain, thèse de doctorat, USTHB, (1991).
- [6] H. TIZI, T. BERRAMA, F. KAOUAH, DJ. HAMANE, Z. BENDJAMA, « Comparative study of the kinetics of the aromatic amines adsorption on coals prepared with apricot cores »
- [7] J. R. RAO and T. VIRAGHAVAN, « Biosorption of phenol from an aqueous solution by aspergillus niger biomass », *Biosours. Techno.*, 85, 165-171, (2002).
- [8] A. SAUPE, « High-rate biodegradation of 3- and 4-nitroaniline » *Chemosphere*, 39, 2346-2325, (1999).
- [9] Annexe III du Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles.
- [10] D. S. LEE, K. S. PARK, Y. W. NAM and al, « Hydrothermal decomposition and oxidation of p-nitroaniline in supercritical water », *J. Hazard. Mater.* 56, 247-256, (1997).
- [11] S. GAUTAM, S. P. KAMBLE, S. B. SAWANT and all, « Photocatalytic degradation of 4-nitroaniline using solar and artificial UV radiation », *Chem. Eng. J.* 110, 129-137, (2005).
- [12] L. R. SHEN, P. Z. YANG, L. Y. CHEN, « Treatment of waste water containing p-nitrophenylamine with emulsion liquid membrane process », *Tec. Water Tr.* 23, 45-49, (1997).
- [13] M. A. OTURAN, J. PEIROTEN, P. CHARTRIN, A. J. ACHER, « Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method », *Environ. Sci. Technol.* 34, 3474-3479, (2000).
- [14] K. ZHENG, B. C. PAN, Q. J. ZHANG, ENHANCED, « Adsorption of p-nitroaniline from water by a carboxylated polymeric adsorbent », *Sep. Purif. Technol.* 57, 250-256, (2007).
- [15] M. G. MA, Y. X. WEI, Y. ZHANG and all, « Modify of clinoptilolite (from Baiyin) and its adsorption of p-nitroaniline », *J. Anhui Agri. Sci.* 35, 2061-2062, (2007).
- [16] M. SUZUKI, « Activated carbon fiber: fundamentals and applications », *Carbon.* 32, 577-586 (1994).

- [17] C. BRASQUET, P. LE CLORIEC, « Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments », *Carbon* 35, 1307–1313, (1997).
- [18] N. K. CHANEY, AB. RAY and A. ST JOHN, « Industrial and engineering chemistry », 15, 1244-1255, (1923).
- [19] H. JANKOWSKA, A. SWIATKOWSKI, J. CHOMA, « Active carbon, military technical academy », Warsaw Poland TETJ Kemp, (1991).
- [20] F. RODRIGUEZ-REINOSO, In « Carbon and Coal Gasification »; FIGUREIRO, J. L. MOULIJN, J. A. EDS; NATO ASI Series E 105; Martinus Nijhoff Publishers: Dordrech, Boston, Lancaster, (1986).
- [21] SLASLIMA, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale ». Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, (2002).
- [22] A. NEUVEU, M. GASPARD, « La diffusion intraparticulaire dans clinoptilolite : application aux ions Na⁺ et NH₄⁺ ». *water research* .5, 611-618, (1984).
- [23] I. ELENA FERNANDEZ, « Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous », Thèse pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences; Université de Granada (2002).
- [24] LAILA B. KHALIL, « Adsorption » *Sci. And Technol* ; Vol 17, N°9, (1999).
- [25] K.GERGOVA, N.PETROV, S.ESER. *Carbon* 32,4 (1994), 693-702.
- [26] K. LI, Z. ZHENG, J. FENG, J. ZHANG, X. LUO, G. ZHAO, X. HUANG, « Adsorption of p-nitroaniline from aqueous solutions onto activated carbon fiber prepared from cotton stalk. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1180–1185, (2009).
- [27] C. GUDIN, « Une histoire naturelle de la mort », édition l'Age d'Homme.
- [28] J. PELMONT, « Biodégradations et métabolismes : les bactéries pour les technologies de l'environnement » (2005).
- [29] H.J ARPE, « Chimie organique industrielle ». 3^{ème} édition. Klaus Weissermel, (2000).
- [30] ChemIDplus Lite U.S. National Library of Medicine, 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD 20894, National Institutes of Health, Department of Health & Human Services, (2010).
- [31] Material Safety Data Sheet N 4170. Mallinckrodt Backer, inc.222 Red School Lane Philipsburg, NG 08865, (2001).
- [32] J. R. MOHRIG, T. C. MORRILL, C. N. HAMMOND, and D. C. NECKERS, « Synthesis 5: Synthesis of the Dye Para Red from Aniline » *Experimental Organic Chemistry*. Freeman: New York, NY, pp 456-467, (1997).
- [33] WILLIAMSON, L. KENNETH « Macroscale and Microscale Organic Experiments », Fourth Edition. Houghton-Mifflin. ISBN 0618197028, (2002).

- [34] Pentapharm, benefiting society through science, SQS certificate, ISO 9001, Register N°11179-03.
- [35] Ministère des transports, Règlement sur le transport des marchandises dangereuses. Ottawa : Éditions du gouvernement du Canada. RJ-410222, (2008).
- [36] S. G. CAIRELLI, H. R. LUDWIG and J. J. WHALEN, « Documentation for immediately dangerous to life or health concentrations (IDLHS) ». Springfield (VA): NTIS. PB-94-195047. RM-515102. (1994).
- [37] Règlement sur la santé et la sécurité du travail, S-2.1, r.19.01. Québec: Éditeur officiel du Québec. RJ-510071. (2007).
- [38] ANILINE. In; « Documentation of the threshold limit value and biological exposures indices », (2001).
- [39] Annexe III du Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles.
- [40] National Institute for Occupational Safety and Health, *NIOSH* pocket guide to chemical hazards. Washington, D.C: U.S. G.P.O. DHHS (NIOSH) 97-140. RM-514001, (1997).
- [41] National Institute for Occupational Safety and Health, *NIOSH* pocket guide to chemical hazards. Washington, D.C: NIOSH. RM-514001, (1998).
- [42] K. FORSBERG and L. H. KEITH: « Instant Gloves + CPC Database ». Version 2.0. Blacksburg, VA : Instant Reference Sources Inc, (1999).
- [43] M. HEMATI. INP ENSIACET A7: « L'adsorption industrielle », (2009).
- [44] LENNTCH « Adsorption/ Charbon actif, Wastewater ». Engineering; Metclif; third edition, 317, (1991).
- [45] R.DESJARDIN , « Le traitement des eaux », 2^{ème} édition, Montréal, Janvier (1999).
- [46] D. R. ORTEGA , « Etude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux application au traitement des biogaz ». Thèse de doctorat. Version 1, (2011).
- [47] D. M. RUTHVEN, « Principles of adsorption and adsorption process », Ed. willey, NewYork, (1984).
- [48] R. GABORIAUD : « Thermodynamique, Eléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique », Edition ellipses, (1998).
- [49] C. E. CHITOUR, volume II, Ed OPU, Alger (1992).
- [50] F. ROUQUEROL. J. ROUQUEROL and K. SING, « Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications », APA (6th ed.) (1999).
- [51] P. LE CLOIREC , « Les composés organiques volatils, COV, dans l'environnement », (1998).

- [52] F. EDELIN, « L'épuration physicochimique des eaux. Théorie et technologie » Tec & Doc. Lavoisier, Paris (1992).
- [53] D. HAMMANE, « Adsorption des ions Pb^{2+} en solutions aqueuses par la bentonite et la sciure de bois d'eucalyptus », thèse de magister, U.S.T.H.B, (2005).
- [54] T. KRANAFIL, J. E. KILDUFF: « Environmental Science and Technology » 33, 3217-3224, (1999).
- [55] C. E. CHITOUR, volume II, Ed OPU, Alger (2004).
- [56] M. C. KAY and M. SOTERBURN, « Rate studies for the adsorption of dye stuffs onto chitin », Journal of water, air, soil pollution. 126-149, (1985).
- [57] L. MINE-SUN, F. MEUNIER, « Adsorption », technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, J, 2730, (2003).
- [58] Y. S. HO, G. MCKAY, « Process safety and environmental protection » 76 B,183-191, (1998).
- [59] SU-HSIA LIN A, RUEY-SHIN JUANG B, C, «Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents », Journal of Environmental Management, Volume 90 (3) Elsevier – Mars, (2009).
- [60] C. T. CHIOU, « Partition and adsorption of organic contaminants in organic systems ». J. WILEY – INTERSCIENCES, (2002).
- [61] C. E. CHITOUR, « Chimie des surfaces. Introduction à la catalyse », Eddition O. P. U (1979).
- [62] J. A. STEPHEN, G. QUAN, M. RONAN and A. J. PAULINE, « Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu» Bioresouce Technology 88, 143-152, (2003).
- [63] P. SENTHIL KUMAR, K. KIRTHIKA, « Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder », 4, 351 – 363, (2009).
- [64] D. LGOR, « La rétention du phosphore dans les sols: principes d'étude, modélisation, mécanismes et compartiments du sol impliqués » Documents scientifiques et techniques, (1997).
- [65] M. M. DUBININ, L. V. RADUSHKEVICH, C. ZENTR. 1,875, (1947) Cité par : M. TEKBA, N. BEKTA, H. CENGIZ YATMAZ, « Adsorption studies of aqueous basic dye solutions using sepiolite » 249 - 205–211, (2009).
- [66] J. CRANK: « The mathematics of diffusion », BRUNEL university, uxbridge, second edition, Clarendon press oxford, (1975).
- [67] J. VILLERAMAUX, « Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs », Lavoisier, Tec et Doc, paris (1982).

- [68] C. L. WARTA, S. P. PAPADIMAS, G. A. SORIAL, M. T. SUIDAN, T. F. SPETH, *Water Research* 29,551-561, (1995).
- [69] W.J WEBER, C. J. MORRIS, *Proc. Int. Conf .Water Pollution Symp. V.2*, Pergamon, Oxford, 231, (1962).
- [70] C. E. CHITOUR, « *Chimie des surface, introduction a la catalyse* », (1981).
- [71] K. K. PANDAY, G. PRASAD, V. N. SING, *Journal of water Research*, Vol 19, N° 7, 869-873, (1985).
- [72] Y. SHAN-HO , A. OFOMAJA, « *Kinitics studies of copper ion adsorption on palm kernel fibers* », *Hazardous materials*, B137, 1796-1802, (2006).
- [73] FRANÇOIS VERSINI, « *Le charbon de bois activé* », Rouge et Vert éditions. (1991).
- [74] R. C. BANSAL, J. B. DONNET, H. F. STOECKLI, *Active Carbon*. Dekker. New York pp. 8-18, (1988).
- [75] F. KAOUA, « *Adsorption de quelques composés organiques sur charbon actif local, étude comparative et modélisation du phénomène, application au traitement des eaux* » thèse doctorat, U.S.T.H.B, (2001).
- [76] F. ROUKEVOL, « *techniques de l'ingénieur* », volume II, j3645, (1985).
- [77] B. R. PURI, « *Chemistry and Physics of Carbon* », Edited by Philip L. Walker Jr, volume 6, chapter 3, (1970).
- [78] M. SUZUKI, « *Adsorption engineering. Chemical engineering monographs* » 25.
- [79] K. GERGOUA, N. PETROU and V. A. MINKOVA, « *Comparisons of adsorption characteristics of various activated carbon* », *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 56, 77-82, (1993).
- [80] La Bibliothèque électronique du Québec, Textes d'auteurs appartenant au domaine public, Jean-Yves Dupuis, 1997, (2007).
- [81] Y.S.HO and G.MCKAY, « *Application of kinitic models to the adsorption of copper (II) on peat* », *Water Research*, vol 33, 797-815, (2002).
- [82] G.COUDERC , « *Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbonnes non poreux et poreux* », thèse d'état, université de Lyon I (2002).
- [83] W. J. MASSCHELEIN , « *Process unitaires du traitement de l'eau potable* » Edition CEBECDOC, (1996).
- [84] RUTHVEN, (1984) ; ROUQUEROL and all (1999) in « *étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux application au traitement des biogaz* ». Thèse de doctorat D. R. ORTEGA, (2011).

- [85] L. MOUNI, D. MERABET, A. BOUZAZA and L. BELKHIRI, « Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone » Algeria (2011).
- [86] F. VINNACANAS, M. FERNANDO, R. PEREIRA, J. M. ORFAO and J. L. FEGURIREDO, « Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons », *Journal of colloid and interface science*, 293, 128-136, (2006).
- [87] M. MOLINA, F. RODRIGUEZ-REINOSO, F. CATURALA and M. J. SELLES, « Porosity in granular carbon activated with phosphoric acid, *Carbon*, 33, 1105-1113, (1995).
- [88] M. MOLINA-SABIO and F. RODRIGUEZ-REINOSO, « Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation »: An over view, *carbon*, 30, 1111-1118, (1992).
- [89] M. KOBYA, E. DEMIRBAS and E.SENTURK, « Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone », *Bio-ressource Technology*, 96. Issue 13, 1518-1521, (2005).
- [90] K. DONG-SU, « Activated carbon from peach stone using phosphoric acid activation at medium temperatures », *Journal of environmental science and health*, 39, 1301-1318, (2005).
- [91] N. PHAN, C. FERMANDEZ, A. MACIAS and V. GOMEZ, « Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fiber for water treatment applications. *Carbon*, 94, 300 - 309, (2006).
- [92] C. S. SHALABY, M.G.UÇAK-ASTARLIOGLU, L. ARTOK and C.SARICI, « Preparation and characterization of activated carbon by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stone, *Microporous and Mesoporous materials* », 88, Issue 13, 126 -134, (2006).
- [93] M. SOLEIMANI and T. KAGHAZCHI, « Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste », *Bioresource Technology* 99 - 5374–5383, (2008).
- [94] A. OUNAS, N. BERGACH, K. ENNACIRI, A. YAACOUBI and A. BACAOUI, « Gestion des ressources en eau et en sol, durabilité des systèmes de culture en zone méditerranéenne », *Symposium international Agdumed*, 393 – 397, (2009).
- [95] M. KAZEMIPOUR, M. ANSARI, S. TAJROBEHKAR, M. MAJZADEH and H. R. KERMANI, « Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone » 150 - 322–327, (2008).
- [96] B. PETROVA, T. BUDINOVA, B. TSYNTSARSKIA, V. KOCHKODANB, Z. SHKAVROB and N. PETROVA, « Removal of aromatic hydrocarbons from water by activated carbon from apricot stones *Chemical Engineering Journal* 165 - 258–264, (2010).
- [97] D. MARCZEWSKA and A.W. MARCZEWSKI, « Effect of adsorbate structure on adsorption from solutions » *Journal of Hazardous Materials* 196 - 264–272, (2002).

- [98] O. DUMAN and E. AIRANCI, « structural and ionization of effects on the adsorption behaviors of some anilinic compounds from aqueous solution onto high-area carbon-cloth », *Journal of hazardous materials*, B120, 173-173, (2005).
- [99] K. LASZLO, E. TOMBACZ and C. NOVAK, « pH dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon », *Colloids and surface. Physicochem. Eng.* 306, 95-101, (2007).
- [100] C. JIANGO, L. AIMIN, S. HONGYAN, F. ZHENGHAO, L. CHAO, Z. QUANXING, « Adsorption characteristics of aniline and 4-methylaniline onto bifunctional polymeric adsorbent modified by sulfonic group », *journal of hazardous materials*, B128, 173-180, (2005).
- [101] D. M. NEVESKAIA, E .C. LOPEZ, A. G. RUIZ and V. MUNOZ, « Effects of the surface chemistry of carbon materials on adsorption of phenol-aniline mixtures from water », *carbon*, 42, 653-665, (2004).
- [102] Y. HAN, X. QUAN, S. CHEN, H. ZHAO, C. CRUI and Y. ZHAO, « Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fiber », *separation and purification technology*, 1-8, (2006).
- [103] W. ZHANG, J. CHEN, B. PAN, Q. CHEN, M. HE and Q. ZHANG, « Modeling cooperative adsorption of aromatic compounds in aqueous solutions to non-polar adsorbent », *separation and purification technology*, 49, 130-135, (2006).
- [104] W. ZHANG, Z. XU, B. PAN, W. DU, QINGRUI. ZHANG, K. ZHANG, QUANXING ZHANG, J. CHEN, « Adsorption enhancement of laterally interacting phenol-aniline mixtures onto nonpolar adsorbents », *Chemosphere*, 66, 2044-2049, (2007).
- [105] H. F. STOECKLI, « *Active Carbon* ». New York. Dekker (1988).
- [106] M. C. BASSO, A. L. CUKIERMAN, « *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* » ISSN 0329 – 5184 (2004).
- [107] B. GIRGIS, S. YUNIS and A. M. SOLIMAN, « *Materials letters* » 57, 164 – 172, (2002).
- [108] R. C. BANSAL, J. B. DONNET and H. F. STOECKLI, « *Active Carbon* » New York. Dekker (1988).
- [109] B. PETROVA, T. BUDINOVA, B. TSYNTSARSKI, V. KOCHKODAN, Z. SHKAVRO, N. PETROV, « Removal of aromatic hydrocarbons from water by activated carbon from apricot stones », (2010).
- [110] W. T. SAI, C. P. CKEN, M. F. HSICH, H. F. SUN and C. W. LAI, « Regeneration of bleaching clay waste by chemical activation with chloride salts », *Journal of environmental science and health*, 38,685-696, (2003).

[111] Y. BULUT and H. AYDIN, « A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells », *desalination*, 194,259-267, (2006).

[112] R. BACCARA, J. BOUZID, M. FEKI and A. MONTIEL, *Journal of Hazardous Materials* 162, 1522–1529, (2009).

[113] STEPHEN J.A. QUAN G, RONAN M, PAULINE A.J, « Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu ». *Bioresouce Technology* 88 143-152, (2003).

[114] NAMASIVAYAM and K.Kadirevelu , «Agricultural solid wastes for the removal of heavy metal : Adsorption of Cu⁺⁺ by coirpith carbon ». *Chemospher*, vol.34, N°2,16. 377-399, (1997).

[115] BULUT Y, HAYDIN, *Désalination* 194, 29, 267, (2006).

Annexe

Introduction générale

La pollution des eaux, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, colorants...) ou agricole (pesticides, engrais...) constitue une source de dégradation de l'environnement et altère la santé de l'homme. En effet, l'importance qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître.

La pollution des eaux par les hydrocarbures entraîne une dégradation de la qualité de l'eau. Les hydrocarbures les plus dangereux sont les aromatiques et les dérivés halogénés.

Afin de réduire cette forme de pollution, différents procédés de traitement des eaux telles que la séparation par membrane [1,2], la biodégradation [3,4], l'adsorption [5,6], la biosorption [7]...etc, ont été faits.

La paranitroaniline, amine aromatique dérivée de l'aniline peu biodégradable [8], a fait l'objet de plusieurs recherches. Sa présence dans l'eau, même en faible quantité, présente un fort impact toxicologique. Dans les eaux destinées à la consommation humaine, sa concentration maximale admissible a été fixée à $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ [9]. Pour son élimination en solution aqueuse, plusieurs techniques de traitement telles que la biodégradation [8], l'oxydation [10,11] et l'extraction [12] sont utilisées. Malheureusement, ces méthodes s'avèrent peu efficaces [8,13]. De ce fait, la purification des eaux contaminées par la paranitroaniline nécessite l'utilisation d'autres méthodes d'élimination.

Une variété d'adsorbants tels que les polymères, les zéolites et le charbon actif ont été également étudiés [14-17].

Dans le cadre de notre travail relatif à l'épuration des eaux chargées de paranitroaniline, nous avons envisagé d'appliquer la technique d'adsorption sur charbon actif.

Les charbons sont très utilisés en médecine et industrie pharmaceutique [18]. Leur production mondiale en 1992 se situe à 500000 tonnes environ [19]. Ils sont actuellement utilisés dans un grand nombre de procédés de purification des eaux. Ils peuvent être préparés à partir d'une variété des pierres de matières premières dures, telles que le charbon à coke, charbons de bois ou de certains polymères [20], caoutchouc [21] et de composés minéraux telles que les argiles [22]. Cependant, le coût de revient élevé de ce type d'adsorbant et un inconvénient que l'on ne peut négliger.

A cet effet, l'élaboration de charbon actif à base de précurseurs ligno-cellulosiques considérés très souvent comme déchet est intéressante car c'est à partir de transformations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base [20,23]. Différentes études ont été consacrées à la production et la caractérisation de charbons activés provenant de matériaux de différentes sources végétales [20, 24-26].

Pour réaliser ce travail, nous nous sommes proposés d'élaborer un charbon actif à base d'un sous produit agricole, en l'occurrence, les noyaux d'abricot, disponible localement et considéré comme déchet, et d'examiner ses performances dans le traitement des eaux polluées par la paranitroaniline.

Ce mémoire de magister comporte trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons des généralités sur le polluant et le charbon actif ; des aspects théoriques sur l'adsorption ainsi qu'une synthèse des travaux publiés antérieurs portant sur l'adsorption des composés organiques par divers matériaux et de l'utilisation des charbons activés issus de matériaux ligno-cellulosiques.

Le deuxième chapitre traitera de l'élaboration de deux charbons élaborés au laboratoire à partir de noyaux d'abricot ; le premier étant non traité et le second traité chimiquement ainsi que la caractérisation de ces deux charbons et d'un charbon commercial.

Dans le dernier chapitre, nous étudierons l'adsorption en batch de la paranitroaniline. Nous présenterons en premier lieu les résultats expérimentaux concernant l'effet des différents paramètres sur les performances d'adsorption de la paranitroaniline par le charbon élaboré. En outre, nous comparerons l'adsorption de notre substance sur les trois charbons (traité, non traité et commercial).

L'exploitation des résultats de l'étude cinétique nous permettra d'évaluer les mécanismes intervenant dans le processus d'adsorption. L'équilibre isotherme d'adsorption sera également étudié. Par ailleurs, nous tenterons d'établir un modèle cinétique de prédiction pour les différents paramètres.

Cette étude se terminera par une conclusion générale qui fera ressortir les principaux résultats obtenus à l'issue de cette thèse.