

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté de Technologie

Département de chimie industrielle



MEMOIRE DE MASTER

Option : TECHNOLOGIE DES MATÉRIAUX.

*Adsorption du p-chloronitro-benzène sur  
charbon actif commercial*

Réalisé par :

*M<sup>elle</sup>. Belkacem Meriem.*

Encadré par :

*M<sup>me</sup>. Z. Chennouf.*

*Promotion 2012-2013.*

# *Dédicaces*

*A mon père.*

*A ma très chère mère.*

*A mes sœurs.*

*A mes belles sœurs.*

*A mes frères.*

*A mes neveux et mes nièces.*

*A mon fiancé.*

*A tous mes amis spécialement :*

*Sarah, Narimane, Nacira.*

*A toute la promotion 2012-2013 chimie industrielle, surtout ceux de  
l'option Technologie Des Matériaux.*

*Meriem.*

## *Remerciements*

*Je remerciée d'abord notre Dieu le tout puissant de m'avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire 316 au niveau de Département de chimie industrielle de l'Université de SAAD DAHLAB à BILDA*

*Mes reconnaissances s'adresse à Mme **Z.Chennouf** ma promotrice de m'avoir suggéré ce travail et d'avoir suivi son élaboration; je tiens à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements.*

*Je remercier Mme **N.Bouchenafa** responsable de l'option génie des matériaux pour ses encouragements durant notre formation.*

*Aux membres du jury qui ne sont d'autres que mes enseignants que je respecte énormément un double merci à vous pour m'avoir formé et pour l'attention que vous portez à ce travail.*

*Je remercier tous mes collègues qui m'ont aidé de près au loin à la réalisation de ce mémoire, surtout **Narimane** et **Abderrahmane**.*

*Merci à tous ceux que j'ai malheureusement oubliés.*

*A tous les techniciens et les administrateurs de l'institut de chimie industrielle.*

## **SUMMARY**

The aim of this work is to determine the parameters of the adsorption of organic pollutants on the commercial activated carbon. The results of adsorption obtained showed a yield of about 92% for a period of 5 hours for an initial concentration of the pollutant  $C_0 = 5 \text{ mg / l}$ . The study of adsorption deferent results showed that the adsorption depends strongly on the structure of adsorbent and adsorbate-adsorbent affinity. Finally we can say that the equilibrium isotherm is determined by the Freundlich model.

**Keywords:**activatedcarbon adsorption.

## **RESUME**

Le but de ce travail consiste à déterminer les paramètres de l'adsorption d'un polluant organique sur le charbon actif commercial. Les résultats de l'adsorption obtenus ont montré un rendement de l'ordre de 92% au bout de 5h pour une concentration initiale du polluant  $C_0 = 5$  mg/l.

L'étude des différents résultats d'adsorption a montré que l'adsorption dépend fortement de la structure d'adsorbant et de l'affinité adsorbant-adsorbat.

Enfin nous pouvons dire que l'isotherme d'équilibre est déterminée selon le modèle de Freundlich.

**Mots clés :** charbon actif, adsorption.

## Chapitre I :

Introduction générale.....	1
I- charbon actif.....	2
I.1. Structure du charbon actif.....	2
I.2. Les fonctions de surfac.....	3
I I.2.a. Caractère acide d'un charbon actif.....	3
I.2.b. Caractère basique d'un charbon actif.....	3
I.3. Origine et fabrication.....	4
I.3.1. La carbonisation.....	4
I.3.2. L'activation.....	4
I.3.2.1. l'activation physique.....	4
I.3.2.2. l'activation chimique.....	4
I.4. Mise en œuvre du charbon actif.....	5
I.4.1. Le charbon actif en poudre (CAP).....	5
I.4.2. Le charbon actif en grain(CAG).....	5
I.5. Propriété physico-chimiques du charbon actif.....	5
I.5.1. Le volume poreux et la taille des pores.....	5
I.5.2. Surface spécifique.....	6
I.5.3. La granulométrie.....	6
I.5.4. La dureté.....	7
I.6. Domaines d'utilisation de charbon actif.....	7
a- Filtration.....	7
b- Chimie.....	7
c- Industrie.....	8
d- Médecine.....	8
e- Agroalimentaire.....	8
I.7. Introduction.....	10
I.8. Définition.....	10
I.9. Type d'adsorption.....	11
I.9.1. Adsorption physique.....	11
I.9.2. Adsorption chimique.....	11
I.10. Les différents types d'adsorbants.....	11
I.11. Isotherme d'adsorption.....	12

I.11.1.Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption .....	12
I.11.2.Modèles mathématiques .....	13
I.11.2.1.Isotherme de type 1 Modèle de LANGMUIR .....	13
I.11.2.2. Isotherme de type 2 : Modèle de FREUNDLICH.....	13
I.11.3.Classification des isothermes d'adsorption .....	14
I.11.4.Cinétique de l'adsorption .....	15
I.11.5 Les modèles cinétiques d'adsorption .....	16
a) Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren) .....	16
b) Modèle de la cinétique du deuxième ordre .....	16
I.11.6.Facteurs influençant l'équilibre l'adsorption .....	17
I.12.Les composés organiques volatils .....	18
I.12.1.P-chloronitro-benzène .....	18
I.12.2.Utilisation du p-chloronitro-benzène .....	19
I.12.3.Principales sources des rejets du p-chloronitro-benzène .....	19
I.12.4.Toxicité dup-chloronitro-benzène .....	19

## **Chapitre II :**

II.2.Techniques de caractérisation .....	20
II.2.1 Les titrages de masse .....	20
II.2.1.1 Principe.....	20
II.2.1.2 Mise en œuvre .....	20
II.3.Application à l'adsorption .....	20
II.3.1.Cinétique d'adsorption .....	20
II.3.1.1.Mode opératoire .....	20
II.4.Détermination des isothermes d'adsorption .....	21
II.4.1.Mode opératoire .....	21
II.4.2.Calcul des quantités adsorbées .....	21

## **Chapitre III**

III.1.Caracterisation du CA commercial .....	22
III.1.1.Titrage de masse .....	22

III.2 Application de l'adsorption .....	22
III.2.1. La courbe d'étalonnage .....	23
III.2.2. Cinétique d'adsorption .....	23
III.2.2.1 Evolution de la cinétique d'adsorption en fonction du temps .....	23
III.2.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	24
III.2.3. Isotherme d'adsorption.....	25
III.2.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	26
III.3. Effet de concentration initiale .....	28
Conclusion générale .....	29



## **Introduction générale :**

La pollution de l'eau et de l'environnement, considérée aujourd'hui comme un problème mondial, résulte essentiellement de l'augmentation des rejets, ceux issue des industries textiles et chargés en colorants sont très souvent toxiques et non biodégradable.

Plusieurs procédés de décontamination de l'eau sont possibles dans le cas d'espèces chimiques solubles : l'adsorption, l'oxydation et la filtration. Le choix de la technique utilisée dépendra de son cout, ainsi que la solution à traiter mais l'adsorption est une technique couramment employée. Il est devenu aussi indispensable d'avoir des adsorbants produits avec de faibles couts et soient capables d'éliminer simultanément des polluants organiques et inorganiques [1].

De nos jours, la demande croissante de matériaux adsorbant, en particulier le charbon actif, pour les procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans sa fabrication à partir de matières non classiques, naturels, existantes dans notre vie quotidienne et intéressante du point de vue économique car c'est à partir de transformations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base [2].

Ces charbons sont utilisés à leurs tours dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz.....etc. [3,4].

Dans ce travail, on a essayé d'évaluer l'efficacité d'élimination de p-chloronitro-benzène par adsorption sur charbon actif commercial.

Ce travail, s'articule autour de trois chapitres :

Chapitre I : Consacré à :

- ✓ l'étude bibliographique traitant le charbon actif et ses origines,
- ✓ l'étude du phénomène d'adsorption et des différents modèles de cinétique et d'isotherme d'adsorption.
- ✓ l'étude bibliographique sur le p-chloronitro-benzène, leur classification et leur impact sur l'environnement.

Chapitre II : Décrit les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.

Chapitre III : Présentera les différents résultats obtenus, leurs discussions et enfin nous terminons par une conclusion générale.

**I- Charbon actif :**

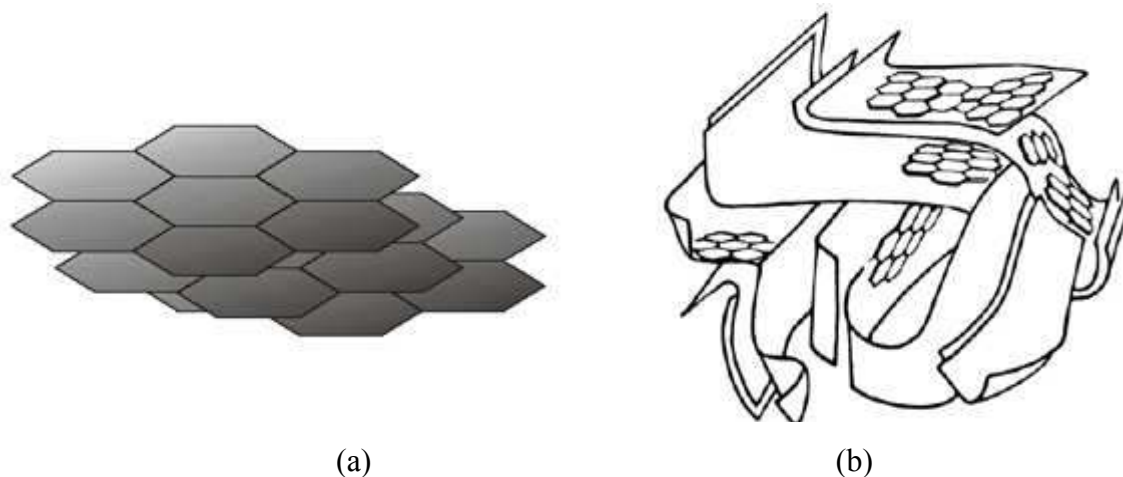
Le charbon actif est un squelette carbone qui, grâce à une oxydation ménagée, a acquis une intense porosité. Celle-ci se traduit par une surface développée très importante ayant la propriété de fixer par adsorption les molécules organiques. Il est utilisé pour éliminer les matières organiques dissoutes dans l'eau, celle responsables des goûts et des odeurs, et récemment les micropolluants organiques [5]. Son efficacité dépend de sa nature et des caractéristiques des micropolluants (taille, solubilité) [6]. Sa capacité d'adsorption est en fonction de son rapport (surface/masse) appelé surface spécifique.



**Figure .I.1 Charbon actif en poudre.**

**I.1.Structure du charbon actif :**

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuilles de carbone appelés graphène. Ce dernier a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille. Le nuage d'électrons  $\pi$  délocalisés sur ces cycles aromatique se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont de la grande surface des charbons actifs (figures a,b) [ 2].



**Figure I.2 : Représentations d'une feuille de graphène (a) et d'une microstructure de charbon actif (b) [7].**

### **I.2. Les fonctions de surface:**

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S....) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines.....) situés aux extrémités des unités polyaromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels nommés aussi sites actifs déterminent l'affinité (l'activité) de charbon actif vis-à-vis du solvant et les molécules en solution [8].

Les groupements oxygénés sont formés quand le charbon actif est traité avec des agents oxydants (activation). Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basique ou neutre [9].

#### **I.2.a. Caractère acide d'un charbon actif :**

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques ( $\text{Ar-COOH}$ ), phénoliques ( $\text{Ar-OH}$ ), carbonyles ( $\text{Ar-C=O}$ ). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [10-11]. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [12-13].

#### **I.2.b. Caractère basique d'un charbon actif :**

Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons, des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène).

Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons [14]. D'après d'autres auteurs, il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde  $O_2^{-2}$ . Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques [15].

### **I.3.Origine et fabrication :**

Le charbon actif est fabriqué par pyrolyse de différentes matières premières carbonées telles que la houille, le bois et les coques de noix de coco. La nature du matériau et le mode d'activation utilise aura beaucoup d'influences sur les caractéristiques et les performances du charbon actif [16].

La fabrication de charbon actif comprend en général deux étapes: la carbonisation et l'activation.

#### **I.3.1.La carbonisation :**

Elle se fait à une température initiale de 300 °C jusqu'à 600 °C sous courant inerte. Elle consiste à éliminer les matières volatiles par voie thermique avec expulsion de  $CO$ ,  $CO_2$ , les acides organiques, les alcools et les autres produits volatiles en laissant un charbon presque pur contenant un peu de cendre minérale et du goudron .

#### **I.3.2.L'activation :**

C'est l'étape clé de la fabrication du charbon actif car c'est elle qui permet de développer le système poreux et ainsi d'augmenter la surface spécifique.

Il y a deux méthodes principales: l'activation physique et l'activation chimique.

##### **I.3.2.1.L'activation physique :**

Elle consiste à oxyder le charbon à haute température (800-1000°C), pendant 24 à 72 heures, en présence de vapeur d'eau, de  $CO_2$  ou d'oxygène. Il y a oxydation d'une partie en  $CO$  ou  $CO_2$  et le reste devient poreux donc actif.

##### **I.3.2.2.L'activation chimique :**

En ce qui concerne le procédé, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide sulfurique, sulfure de potassium, chlorure de zinc (interdit pour les applications agroalimentaires), sels de cuivre, potasse... Ces agents chimiques favorisent la

déshydratation. Le matériau brut est imprégné de ces agents mis sous forme de pâte puis ce mélange est chauffé.

La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mesoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand.

Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules [17].

#### **I.4.Mise en œuvre du charbon actif :**

##### **I.4.1.Le charbon actif en poudre (CAP) :**

Le charbon actif en poudre CAP se présente sous forme de particules de dimension comprises entre 10 et 50 $\mu$ m et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement à l'eau à traiter avec des agents floculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau [18 ; 19].

##### **I.4.2.Le charbon actif en grain(CAG) :**

L'élimination des micropolluants organiques est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Les pesticides sont les principaux micropolluants organiques.

L'élimination de la matière organique sous forme de CODB (carbone organique dissous biodégradable) fait appel aux phénomènes d'adsorption et de biodégradation.

Cette biodégradation est rendue possible par la présence d'une biomasse colonisatrice de la surface du charbon [19].

#### **I.5.Propriété physico-chimiques du charbon actif:**

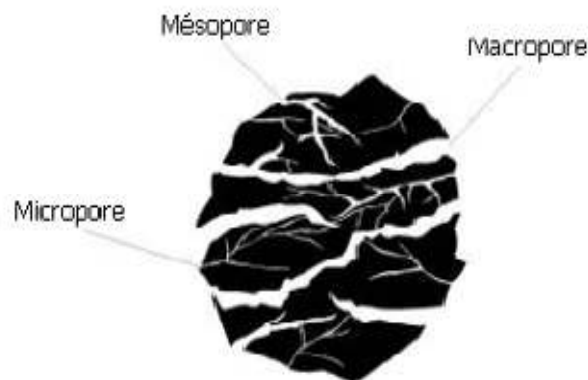
##### **I.5.1.Le volume poreux et la taille des pores :**

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont

l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte.

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes : [20]

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- macropores de diamètre supérieur à 50 nm.



**Figure I.3. Représentation schématique des différents types de pores.**

### **I.5.2. Surface spécifique :**

La surface spécifique ou aire massique (en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant, toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise. La surface spécifique cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant.

La surface spécifique est calculée en mesurant à l'aide d'un porosimètre à gaz, la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules et connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface on déduit la surface d'adsorption [21].

**I.5.3. La granulométrie :**

La taille des grains Conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide [22]).

**I.5.4. La dureté :**

C'est un paramètre important qui conditionne sa résistance au tassement, à l'attrition et aux vibrations. Elle permet d'évaluer la formation de fine poussières nuisibles au fonctionnement des installations (par exemple : dépôt dans les vannes et tuyaux...) [23].

**I.6. Domaines d'utilisation de charbon actif:** Le charbon est utilisé dans tous domaines à savoir :

**a- Filtration :**

- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondial.
- Filtres à cigarettes.
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine).
- Filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux).
- Système de filtration pour aquarium.

**b- Chimie :**

- Décoloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc.). Le chlore des oxydants chlorés (chlore :  $\text{Cl}_2$  ; acide hypochloreux :  $\text{HClO}$  ; hypochlorite :  $\text{ClO}^-$ ) est réduit en chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) par une action catalytique .
- Détachage des vins blancs, comme le champagne produit à partir de pinot noir (raisin noir à jus blanc) : les pigments de la peau du raisin, qui peuvent colorer le jus, sont absorbés par un charbon activé chimiquement et exempt de fer afin d'éviter la casse ferrique du vin .
- Décoloration du sucre .
- Décaféinassions du café : avec de l'eau.
- Stockage de l'hydrogène (nano fibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés (par exemple : platine ou nickel sur charbon actif).

- L'élimination des hydrocarbures dans l'eau.

**c- Industrie :**

- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).
- Super condensateurs.

**d-Médecine :**

- Il a été utilisé en tant que chélateur dans un grand nombre d'intoxications, toutefois les indications ont été très restreintes, principalement en raison des délais de prise en charge : le charbon activé cesse d'être utile au-delà de 3-4 heures après l'intoxication, délai rarement respecté en pratique (car les intoxications sont très majoritairement des tentatives de suicide, donc volontaires, et donc prises en charge avec retard).
- épuration digestive avec en particulier abaissement du taux de cholestérol total et du taux des LDL.
- Diarrhées, le charbon actif étant un constipant ou antidiarrhéique .
- Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences .
- Ainsi que, avec un succès relatif, dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies, dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation, de borborygme et de fermentation intestinale .
- Certains vont même l'utiliser, en tant que cataplasme (mêlé avec de l'eau) pour tenter de contrer, juste après la morsure, les effets d'un venin de serpents, de piqûres d'hyménoptères (abeilles...), d'arachnides (araignées...) et de cœlentérés (anémone de mer...). L'efficacité de cette dernière utilisation n'est pas garantie.

**e- Agroalimentaire :**

Le charbon actif est largement répandu dans l'agroalimentaire. Le charbon actif est utilisé pour deux familles d'applications : pour ses propriétés de décoloration d'une part et pour sa capacité à purifier de l'autre. On trouve du charbon actif dans :

- La décoloration des édulcorants (glucose, saccharose, et dérivés de l'industrie de l'amidon), des acides organiques issus de procédés fermentaires, des acides aminés et des vitamines.



- La purification des huiles végétales et animales par l'élimination des PAH, l'abattement de toxines dans les jus de fruits, la production d'eau "ingrédient" pour tout type de produit alimentaire.
- Alimentation animale (très utilisé au Canada) [24].

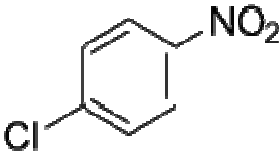
**I.12. Les composés organiques volatils :**

En raison de leur capacité d'évaporation, les composés organiques volatils (COV) sont largement utilisés dans l'industrie.

On peut définir les COV comme étant des substances dont la tension de vapeur à la température ambiante est suffisamment élevée (supérieure ou égale à 10 Pa) pour estimer justifiée l'affirmation selon laquelle ces composés sont presque totalement à l'état de vapeur

[44].

**I.12.1. P-chloronitro-benzène :****Tableau III.1. Identification et caractérisation [45 ; 46 ; 47]**

p-chloronitro-benzène	Formule brute	Forme physique
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Solide cristallin jaune

**Tableau III.2. Propriétés physique du p-chloronitro-benzène :**

Paramètres	Valeurs
Masse molaire	157,56
Température de fusion	82 °C
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Densité	1,52 g/ml à 20 °C
Température de vapeur	31 Pa à 38 °C
Température d'ébullition	242 °C

**I.12.2.Utilisation du p-chloronitro-benzène :**

Le 1-chloro-4-nitrobenzène est principalement utilisé comme intermédiaire de synthèse dans l'industrie chimique et pharmaceutique.

**I.12.3.Principales sources des rejets du p-chloronitro-benzène :**

Il est retrouvé de manière accidentelle dans l'environnement, en particulier dans l'eau. Il peut par ailleurs être formé à partir des nitrobenzènes lors de la chloration de l'eau potable. Il a également été identifié chez diverses espèces de poissons à proximité de rivières polluées par ce composé [48].

Des résultats montrent que le secteur d'activité chimie est le principal émetteur de cette substance, suivi du traitement des textiles [48].

**I.12.4.Toxicité du p-chloronitro-benzène :****✓ Chez l'homme :**

L'exposition humaine peut être considérée comme plausible par ingestion d'eau contaminée, par inhalation de vapeurs ou d'aérosols (épisodes de bains et de douches, dégazage de la nappe) et par passage cutané de vapeurs et/ou d'aérosols de CNB contenus dans l'eau potable (bains, douches). Du fait de ses propriétés physico-chimiques, la principale voie d'exposition chez l'homme, hors exposition professionnelle, semble être la voie orale (ingestion directe ou indirecte d'eau contaminée) [49].

En 2004, l'Union européenne a classé le para-chloronitro-benzène (P-CNB) comme cancérigène de catégorie 3 (substance préoccupante pour l'homme en raison de ses possibles effets cancérigènes) et mutagène de catégorie 3 (substance préoccupante pour l'homme en raison de ses possibles effets mutagènes) [49].

**✓ Chez l'animale :**

Le P-chloronitro-benzène est hématotoxique lors d'expositions subchroniques par voie orale et par voie respiratoire chez l'animal. Des signes de toxicité hépatique sont également observés chez les rongeurs. L'O-CNB et le P-CNB sont tous deux responsables d'effets hématotoxiques et hépatotoxiques toutefois le P-CNB apparaît davantage hématotoxique que l'O-CNB, en relation avec son fort pouvoir méthémoglobinisant [49].

**I.7.Introduction :**

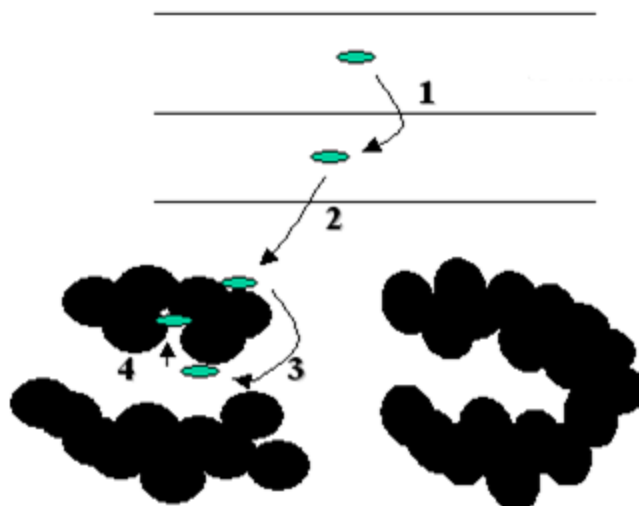
L'adsorption s'est avérée une des méthodes les plus économiques pour dépolluer les eaux. Il en ressort que la recherche d'un meilleur adsorbant s'impose. Parmi les nombreux adsorbants, on cite les charbons actifs qui, en raison de leur grande capacité d'adsorption connaissent à l'heure actuelle un intérêt croissant. Ce sont les corps les plus poreux que l'on connaisse à ce jour, et sont des composés carbonés traités afin d'accroître leur pouvoir adsorbant. L'application de ces produits date du XIX<sup>ème</sup> siècle. En effet, le charbon de bois a été utilisé pour la décoloration et la séparation des liquides [25 ; 26 ; 27].

**I.8.Définition :**

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelées adsorbats viennent se fixer sur la surface d'un solide appelé adsorbant.

Le phénomène d'adsorption peut se faire selon quatre étapes :

- 1ère étape : Transfert de la particule vers l'adsorbant. Etape très rapide.
- 2ème étape : Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact de l'adsorbant. Etape rapide.
- 3ème étape : Diffusion à l'intérieur de l'adsorbant, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.
- 4ème étape : Adsorption dans un micropore. Etape très rapide.



**Figure I.4. Schéma de principe de l'adsorption sur charbon actif.**

**I.9.Type d'adsorption :**

Il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [28].

**I.9.1.Adsorption physique :**

Il peut exister des énergies d'attraction basées sur un système de forces électrostatiques de Van Der Waals, entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée.

Elle est complètement réversible et l'équilibre est établi rapidement. La chaleur libérée (phénomène exothermique) est assez basse [29].

**I.9.2.Adsorption chimique :**

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant.

Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à  $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . [30]

Le processus est généralement irréversible, Les molécules adsorbées subissent des changements dans leurs structures chimiques [31].

**I.10. Les différents types d'adsorbants:**

Il existe de nombreux types d'adsorbants, ils sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudre ou de solides filés. Ils sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique plus au moins grande, celle-ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance fixée par unité de solide.

Les adsorbants ont une action spécifique vis-à-vis de l'adsorbat, par exemple, le gel de silice est un adsorbant énergétique de l'eau. C'est pour cette raison qu'on choisit souvent le charbon actif qui de plus, à une capacité d'adsorption très favorable pour la majorité des produits organiques [32].

**Tableau I.1. Caractéristique des principaux adsorbants industriels [33].**

Adsorbant	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g <sup>-1</sup> )	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actifs	400-2000	1.0-4	0.4-0.8
Zéolithes	500-800	0.3-0.8	0.3-0.4
Gels de silice	600-800	2-5	0.4-0.5
Alumines	200-400	1-6	0.3-0.6

### I.11. Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, la quantité de produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non..., et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [30].

#### I.11.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption.

La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant  $q_e$  (exprimée en mg/l) est calculée à l'aide du bilan de matière :

$$Q_e = (C_0 - C_e) * V / m_{ads} \quad (\text{mg/g adsorbant}) \quad (I-1)$$

Ou :

$C_0$  : la concentration initiale de la solution (mg/l) ;

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

$V$  : le volume de solution (ml) ;

$m_{ads}$  : la masse initiale d'adsorbant (g).

**I.11.2. Modèles mathématiques :****I.11.2.1. Isotherme de type 1 : Modèle de LANGMUIR :**

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz ou de liquide sur des surfaces plane [34].

Elle repose sur les hypothèses suivantes [35] :

- ✓ l'adsorption se produit en monocouche.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'isotherme repose sur l'équation empirique suivante :

$$Q_e = Q_m \cdot K_1 \cdot C_e / (1 + K_1 \cdot C_e) \quad (I-2)$$

Ou :

$Q_e$  : concentration de la phase solide à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : concentration de la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

$Q_m$  : concentration maximale de la phase solide (mg/g).

$K_1$  : constante de LANGMUIR.

**I.11.2.2. Isotherme de type 2 : Modèle de FREUNDLICH :**

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène, on utilise le modèle d'adsorption de FREUNDLICH :

$$q = K_f \times C_e^{1/n} \quad (I-3)$$

Avec :

$q$ : quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$ : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_f$  et  $1/n$ : constantes de Freundlich.

**I.11.3. Classification des isothermes d'adsorption :**

Une classification des isothermes dans le cas d'adsorption en phase liquide a été élaborée par GILES et ses collaborateurs en 1960[36]. Ils ont classés ces isothermes en quatre types principales nommées :

**S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

Les différents types d'isothermes d'adsorption sont représentés sur la figure (I.5).

**Type S :**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [37].

**Type L :**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [37].

**Type H :**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [37].

**Type C :**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. [37].



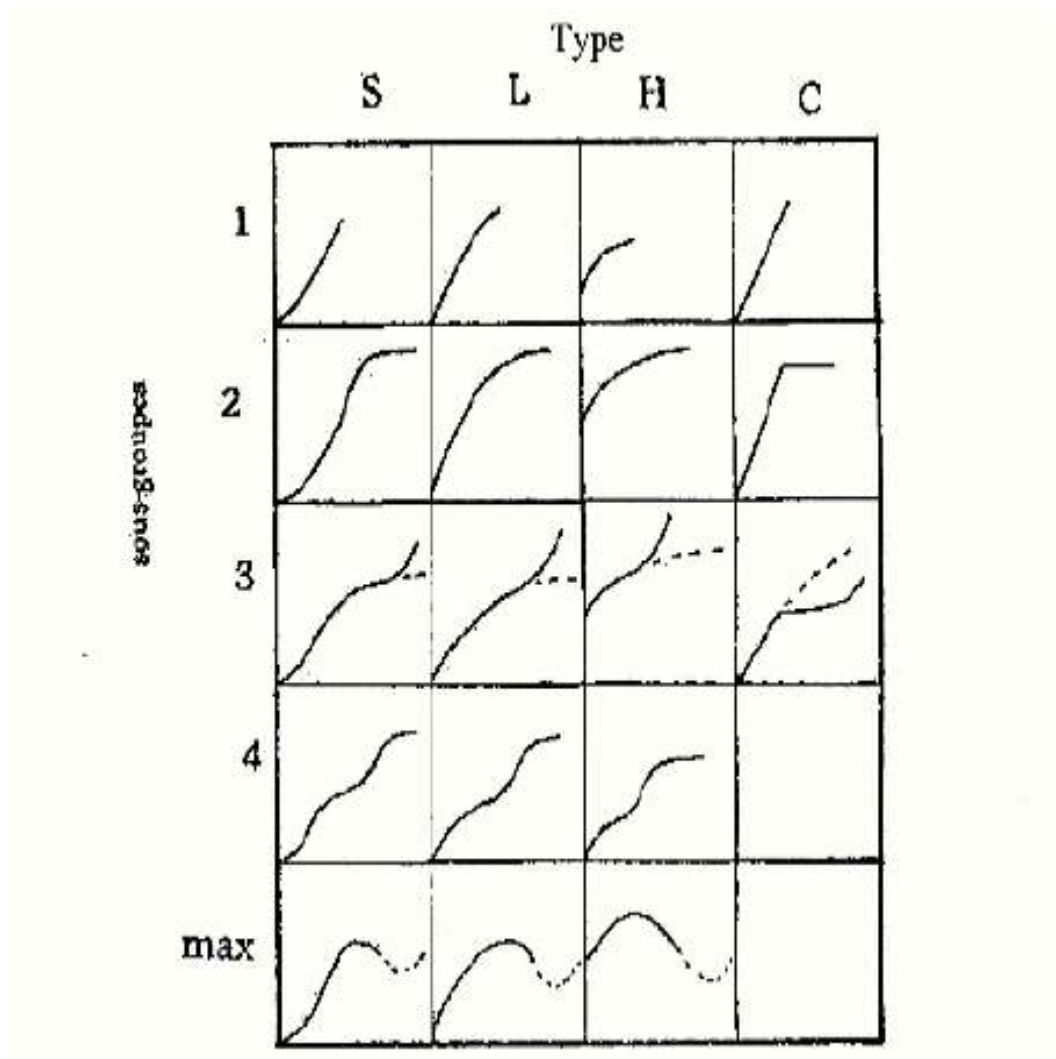


Figure I.5. Classification des isothermes d'après Giles [38].

#### I.11.4. Cinétique de l'adsorption :

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant et d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [39].

D'après De Laat[40], la vitesse d'adsorption du soluté est déterminée soit par la vitesse de transfert de l'adsorbant à travers la couche limite (première étape) et/ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur du grain (deuxième étape).

La cinétique d'adsorption, proprement dite, n'est pas encore décrite de façon satisfaisante ; divers modèles cinétiques sont proposés.

**I.11.5 Les modèles cinétiques d'adsorption :**

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

**a) Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)**

**Lagergren** (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (I.4)$$

Où :

$K_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ;

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (II.1) donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (I.5)$$

**b) Modèle de la cinétique du deuxième ordre :**

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (I.6)$$

Où :

$K_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_t} \quad (I.7)$$

**I.11.6. Facteurs influençant l'équilibre l'adsorption :**

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

- **Surface spécifique :** L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique du matériau et le rapport surface/masse dépend de la porosité.
- **La porosité :** La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [36].
- **Nature de l'adsorbat :** D'après la règle de LUNDENIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». d'après la règle de TRAUBE, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues [41].
- **Polarité :** Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant polaire [42].
- **Le pH :** Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats acquis au pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [43].
- **La température :** L'adsorption est exothermique d'où les résultats sont meilleurs à des températures relativement basses [36].

**II.2. Techniques de caractérisation :****II.2.1 Les titrages de masse :****II.2.1.1 Principe :**

La mise en suspension d'un solide de PZC (point of zero charge) donné dans une solution de pH initial différent de ce PZC induit une variation du pH. En effet, si le pH est inférieur au PZC, la surface du charbon actif capte des charges négatives, entraînant une diminution du pH de la solution. Des ajouts successifs de solide vont entraîner autant de baisses de la valeur de ce pH, de manière à réduire l'écart le séparant du PZC. Cet écart est la force motrice de la modification de pH.

**II.2.1.2 Mise en œuvre :**

Une quantité donnée des échantillons de charbon actif a été ajoutée soigneusement et successivement à 50 ml de chlorure de sodium (NaCl) 0.1 N.

Cette addition est effectuée d'une façon progressive à des intervalles de temps de 24 heures, les masses ajoutées sont de 0.1g, les suspensions ont été mises sous agitation pendant 24 h et les pH ont été mesurés après décantation du solide par un pH mètre HANNA INSTRUMENT.

**II.3. Application à l'adsorption :****II.3.1. Cinétique d'adsorption :**

Cette étude a permis de suivre les variations de la concentration du polluant en fonction du temps de contact. Le temps de saturation (ou d'équilibre) de charbon actif est alors déterminé. Il s'agit du temps à partir duquel la concentration n'évolue plus. Cela est obtenu en traçant la quantité adsorbée en fonction du temps ( $q = f(t)$ ). (Voir annexe).

**II.3.1.1. Mode opératoire :**

Dans une série de flacons, 0.05g de charbon actif sont placés dans 50 ml de solution de P-chloronitro-benzène avec une concentration de 5mg/l. L'agitation est assurée à l'aide d'un secoueur et la température est maintenue à 25 °C. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers. Après filtration de chacun de ces échantillons à l'aide d'une pompe à vide, on procède à l'analyse par spectrophotomètre UV-Vis aux longueurs d'ondes appropriées.

**II.4. Détermination des isothermes d'adsorption :**

L'isotherme d'adsorption sert à établir une relation entre la quantité du polluant restante dans la solution et celle qui est adsorbée par le charbon actif à l'équilibre

**II.4.1. Mode opératoire :**

Dans une série de flacons, on prend les mêmes volumes d'échantillons et on fait varier la masse de l'adsorbant de 0,02 à 0,15g. Les préparations sont soumises aux mêmes conditions d'agitation et de filtration que celles respectées dans l'étude de la cinétique, pendant un temps de contact adéquat. Ces suspensions sont filtrées, puis les densités optiques sont mesurées par spectrophotomètre UV-Vis aux longueurs d'ondes appropriées.

**II.4.2. Calcul des quantités adsorbées :**

Connaissant la concentration initiale du polluant en phase liquide, la concentration finale  $C_e$ . La quantité  $q_e$  adsorbé à l'équilibre est déduite par la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * V / m_{ads}$$

Où :

$q_e$  : quantité adsorbée de soluté à l'équilibre (mg/g) ;

$C_0$  : concentration initiale de la phase liquide (mg/l) ;

$C_e$  : concentration à l'équilibre de la phase liquide (mg/l) ;

$m_{ads}$  : la masse de l'adsorbant (g) ;

$V$  : volume de la solution (ml).

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée  $q_e$  en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  dans la phase liquide ( $q_e = f(C_e)$ ).

### III.1. Caractérisation du charbon actif commercial :

#### III.1.1. Titration de masse :

Le PZC est la valeur du pH pour laquelle la surface est neutre. Les résultats acquis par titration de masse sont regroupés dans le tableau de l'annexe.

La figure III.1 montre l'évolution du pH en fonction de la masse cumulée du charbon actif.

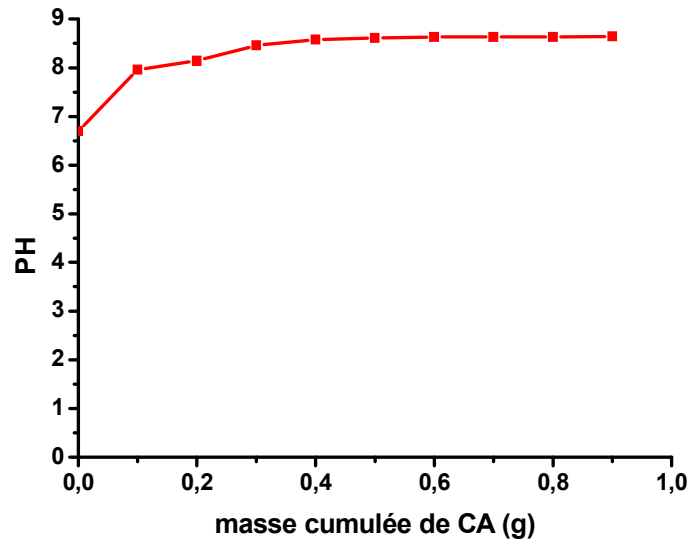


Figure III.1. Détermination du PZC de charbon actif par titrage de masse.

Tableau III.1. Valeur de point de charge nulle.

Echantillon	Charbon actif
PZC	8,64

Les valeurs de pH en fonction de la masse cumulée du charbon actif évoluent pour enfin se stabiliser à une valeur fixe dite le point de charge nulle.

La valeur de PZC montre qu'il semble agir comme une base, puisque la limite du pH est de 8,64. Cela signifie que le charbon a un caractère basique.

#### III.2. Application de l'adsorption

Les tests d'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les caractéristiques de charbon actif commercial sur p-chloronitro-benzène. Ils concernent, l'étude cinétique, l'isotherme d'adsorption, l'effet de concentration initial et l'effet du pH.

### III.2.1. La courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage du polluant, représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution ( $Abs = f(C)$ ), est représentée dans la figure suivante :

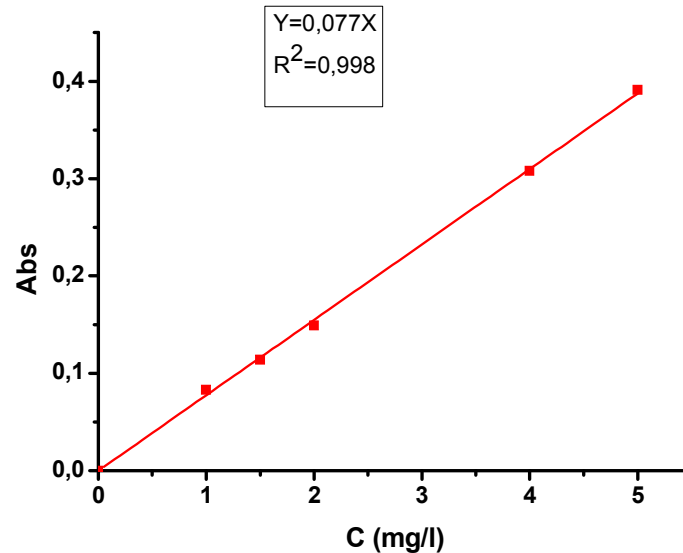


Figure III.2. Courbe d'étalonnage du p-chloronitro-benzène.

### III.2.2. Cinétique d'adsorption :

L'étude de l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps  $q = f(t)$  permet de connaître le temps d'équilibre. Ce temps correspond à la saturation.

Dans le cadre de cette étude, la courbe cinétique est représentée sous forme de rendement d'adsorption en fonction du temps  $R\% = f(t)$ .

Afin d'examiner et de comprendre les mécanismes qui gouvernent le phénomène de rétention du p-chloronitro-benzène sur le charbon actif commercial, des tests ont été effectués pour permettre de quantifier la capacité de rétention du charbon actif (figure III.3).

#### III.2.2.1 Evolution de la cinétique d'adsorption en fonction du temps :

Le phénomène étudié consiste en un transfert du p-chloronitro-benzène de la phase liquide vers la phase solide. L'étude consiste à la mise en contact, du polluant à étudier et l'adsorbant considéré, en suivant les variations de la concentration de la phase liquide. Les rendements en pourcentage en fonction du temps sont représentés par la figure III.3.

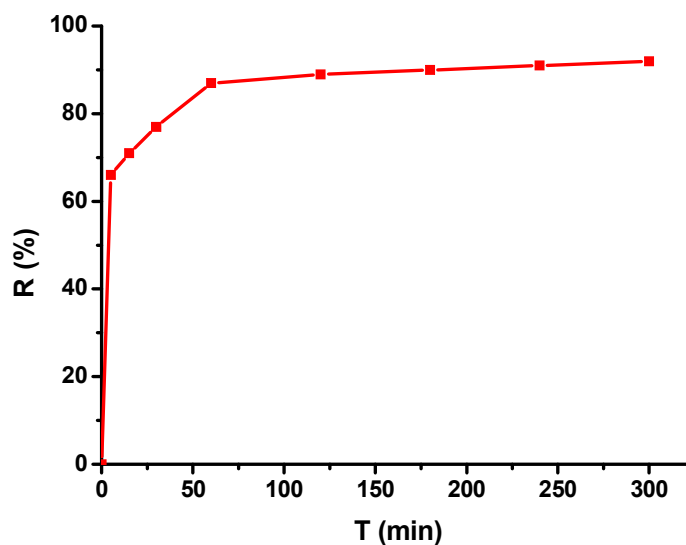


Figure III.3 Cinétique d'adsorption du p-chloronitro-benzène.

Condition : pH=9, T=25°C, C<sub>0</sub>=5mg/l, m<sub>CA</sub>=0,05g.

L'examen de courbe montre clairement que le rendement d'adsorption sur le charbon actif utilisé croît exponentiellement au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre adsorbant-adsorbat.

De façon générale, la courbe de l'étude cinétique que nous avons réalisée se subdivise en deux zones :

La première zone, située entre (5 et 60min) montre que l'adsorption commence très rapidement.

La deuxième zone, située entre (1 et 5h), se représente sous forme d'un plateau et montre clairement la saturation de l'adsorbant.

### III.2.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les modèles utilisés dans notre cas sont :

- pseudo-premier ordre.
- pseudo-deuxième ordre.

Le tableau III.2 résume l'ensemble des paramètres des deux modèles :



**Tableau III.2: Constantes des cinétiques d'adsorption pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.**

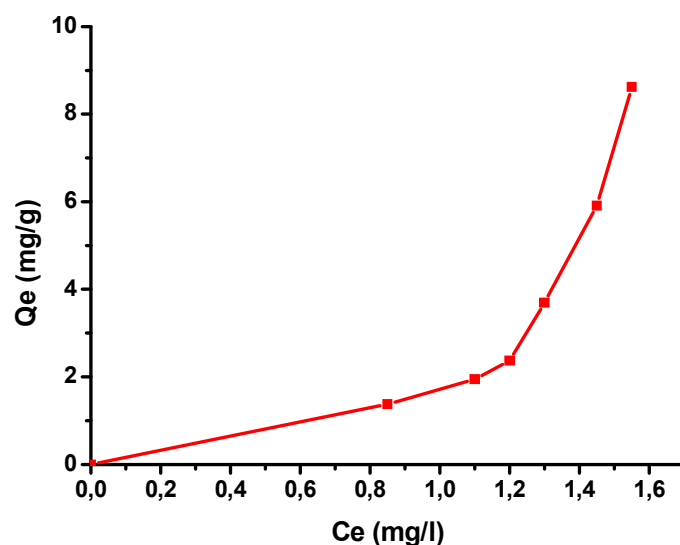
Modèle du pseudo-premier ordre		
$q_e$ (mg/g)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
85,85	0,26	0,948
Modèle du pseudo-deuxième ordre		
$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	$R^2$
89,73	0,0047	0,820

En examinant ces valeurs, nous pouvons constater que la cinétique d'adsorption est correctement décrite par le modèle cinétique de pseudo- premier ordre, avec un coefficient de corrélation égale à 0,94.

### III.2.3.Isotherme d'adsorption :

Afin de tracer l'isotherme d'adsorption nous avons porté l'évolution de la capacité de rétention à l'équilibre (maximal)  $q_e$  (mg/g), pour une masse d'adsorbant variée, en fonction des concentrations d'équilibre  $C_e$  (mg/g).

L'isotherme d'adsorption est représentée dans le tableau de l'annexe(C), alors que la courbe est représentée par la figure suivante :



**Figure III.4: Isotherme d'adsorption du p-chloronitro-benzène.**

**Condition : pH=9, T=25°C, t=3h.**

Les résultats obtenus à partir des essais sur l'adsorption à l'équilibre sur la figure précédente, montre une adsorption de type (S), Ce type s'obtient lorsque les molécules du soluté s'accrochent sur l'adsorbant par un seul groupement, lorsque la quantité adsorbée augmente l'adsorption est meilleure.

L'allure de cette isotherme nous a dictée les modèles à étudier, à savoir ceux de Langmuir et de Freundlich. Dans ce cas le modèle appliqué est celle de, ou le coefficient de corrélation est 0,97%.

### III.2.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption :

L'étude expérimentale de l'adsorption du p-chloronitro-benzène sur le charbon actif commercial, nous permis de traiter les résultats d'adsorption à l'aide du modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Les constantes de Langmuir et le coefficient de corrélations de charbon actif sont donné dans le tableau suivant :

**Tableau III.3 : Les constantes de Langmuir et le coefficient de corrélation du charbon actif commercial.**

$Q_m(\text{mg /g})$	$K_1$	$R^2$
30473,14	1,1286	0,320

Les constantes de Freundlich et le coefficient de corrélations de charbon actif sont illustrés dans le tableau si dessous :

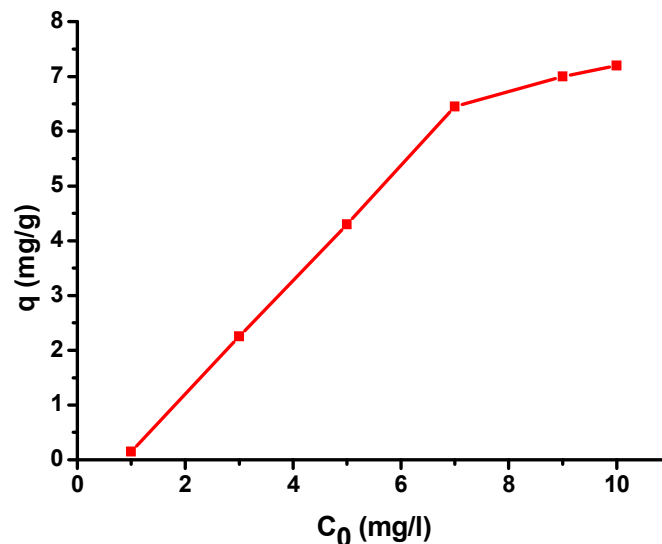
**Tableau III.4: Les constantes de Freundlich et le coefficient de corrélation de charbon actif commercial.**

$K_f$	$1/n$	$R^2$
1,168	4,490	0,97

Au vu des tableaux III.3 et III.4, il apparait clairement que les valeurs du coefficient de corrélations  $R^2$  du modèle de Freundlich est tous proche de 1(0,97%). Celui-ci confirme en effet d'une part, la bonne corrélation de ces résultats avec les points expérimentaux et d'autre part l'accord avec le fondement du modèle de Freundlich.

**III.3.Effet de concentration initiale:**

Etant donné que la concentration initiale a une influence assez important sur le phénomène d'adsorption, nous avons considéré des valeurs allant de 1 à 10 mg/let les résultats obtenus pour le p-chloronitro-benzène sur le charbon actif commerciale sont représentés sur la figure suivante :



**Figure III.5 : Effet de concentration initiale sur la capacité de rétention du p-chloronitro-benzène**

**Condition : pH=9, T=25°C, t=3h.**

La courbe indique une augmentation assez rapide de la capacité de rétention dans la zone des faibles concentrations (de 1 à 5 mg/l). La capacité de fixation Augmente avec l'élévation de la concentration initiale indiquant l'existence des forces d'attractions entre la surface d'échange et le polluant.

A partir d'une concentration initiale de 7 mg/l, il y a formation d'un palier mettant en évidence la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption.

Ce travail a pour objectif l'étude de la rétention du polluant organique sur le charbon actif commercial. L'étude en particulier de l'influence de certains paramètres (cinétique d'adsorption, pH, isotherme, concentration initiale) sur la rétention de cet adsorbat a retenu notre attention.

A l'issue de ce travail, nous pouvons conclure que :

L'étude de la cinétique d'adsorption du polluant organique sur le charbon actif commercial a montré qu'il est l'adsorbat le plus efficace pour l'élimination du p-chloronitro-benzène en particulier.

Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent d'une manière générale qu'un temps de 60 min est suffisant pour atteindre l'état pseudo-équilibre.

Pour les conditions opératoires suivants : une concentration de 5mg/l ; une température de 25°C ; un rapport de 0,05g d'adsorbant/50ml de la solution ;  $\text{pH}_{\text{initial}} \approx 9$  ont permis d'aboutir un meilleur rendement d'adsorption du p-chloronitro-benzène (92%) sur le charbon actif.

Enfin, nous suggérons pour la suite de ce travail, d'étudier les points suivants :

- ✓ Etude comparative entre l'adsorption du p-chloronitro-benzène sur un charbon actif préparé à partir de matière agricoles tels que (Halfa) et synthétique (pneus) par rapport à un charbon actif commercial.
- ✓ Etude de certains paramètres pouvant influencer le phénomène de l'adsorption tels que : la granulométrie, la température, la vitesse d'agitation, la présence d'autres polluants en solution.

## Liste de figure

Figure .I.1 Charbon actif en poudre.

Figure.I.2 : Représentations d'une feuille de graphène (a) et d'une microstructure de charbon actif (b).

Figure.I.3.Représentation schématique des différents types de pores.

Figure I.4. Schéma de principe de l'adsorption sur charbon actif.

Figure I.5.Classification des isothermes d'après Giles

Figure II.1.pH mètre de mesure.

Figure III.1.Détermination du PZC de charbon actif par titrage de masse.

Figure III.2.Courbe d'étalonnage du p-chloronitro-benzène.

Figure III.3 Cinétique d'adsorption du p-chloronitro-benzène à pH=9, T=25°C, C<sub>0</sub>=5mg/l, m<sub>CA</sub>=0.05g.

Figure III.4: Isotherme d'adsorption du p-chloronitro-benzène à pH=9, T=25°C, t=3h.

Figure III.5 : Effet de concentration initiale sur la capacité de rétention du p-chloronitro-benzène à pH=9, T=25°C, t=3h.

## Liste des Tableaux

Tableau I.1. Caractéristique des principaux adsorbants industriels.

Tableau I.2. Identification et caractérisation.

Tableau I. 3. Propriétés physique du p-chloronitro-benzène.

Tableau III.1. Valeur de point de charge nulle.

Tableau III.2: constantes des cinétiques d'adsorption pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

Tableau III.3 : Les constantes de Langmuir et le coefficient de corrélation du charbon actif commercial.

Tableau III.4: Les constantes de Freundlich et le coefficient de corrélation de charbon actif commercial.

- [1] Pankow J.F. Aquatic Chemistry concepts, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.(1991).
- [2] Elena Fernandez, « Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs » : Université de Granada 2002, p3.
- [3] J.Avom, J.K.Mbadcam, M.R.L Matip and P.Germain, « Adsorption Isotherme de l'Acide Acétique par des Charbons d'Origine Végétale », AJST, Vol 2, N°2, pp.1-7, 2001.
- [4] F.Derbyshire, M.Jagtoyen, R.Andrews, A.Rao, I.MartinGullon and E.Grulke « Carbon Materials in Enviromental Applications », In: Radovic, Editor, Chemistry and Physics of Carbon, New York, Marcel Dekker, Vol, 27, N°1, 2001.
- [5] F. Fiessinger, Y.Richard; (1975), La technologie de traitement des eaux potables par le charbon actif granulé. TSM-Eau, N°7, pp 271-283.
- [6] C. Bardot ; (1999), Les traitement de l'eau-Procédés physico-chimiques et Biologiques. EditionEllipses.Technosup, Paris.
- [7]« Microporous carbons and their characterization: the present state of the art »,(Carbon 28-1, 1990,p1-6).
- [8] S.Moumenine «Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant », diplôme d'ingénieur d'état, université de Tlemcen, Juillet 2011.
- [9]N.Lamri] « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voix photochimique et par adsorption », thèse de magister, université de Mentouri-Constantine, décembre 2010.
- [10]R.C.Bansal ; «active carbon» Macel Dekker ; Inc(1988) ;New York;P:9.



- [11] C.A.Leon; J.M.solar;V.Calemma; L.R.Radovic; «Evidence for the protonation of basal plane site on carbon»; carbon;30;(5);(1992);PP:797-811.
- [12]F.Villacanas;M.F.R.Ppereina ; J.J.M.Orfao; J.L.Figueiredo; «Adsorption of simple aromatic compounds on acyvatd carbon»;J.Colloid interface Sci; 293;(2006);PP:128-136.
- [13] I.I.Salame; T.J.Bandosz; « Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons; »J.Colloid interface Sci; 264 ;( 2003); pp: 307-312.
- [14] C. Moreno-Castilla; A« dsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials »; carbon; 42; (2004); pp: 83-94.
- [15] T.Nimali; « Role des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène : application à l'oxydation de divers acides carboxyliques » ; Thèse de l'université pierre et marie ; ParisVI(France) ; (1996).
- [16] <http://WWW.chemivironcarbon.com/fr/charbon-actif>.
- [17] N'guessan Joachim KROU, «Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques » ; thèse de doctorat de l'université de Toulouse (2010).
- [18] Degremont ; (1989),Mémento technique de l'eau. 9<sup>ème</sup> Edition, Tec et Doc Lavoisier, Paris.
- [19] Dégrémont ; (1998-2004), Watertreatmenthandbook-Lentech Traitement de l'eau et de l'air, disponible sur : <http://WWW.lenntech.com/francais/charbonactif-grain-poudre.htm>.
- [20] Bouziane « Elimination du 2-mecraptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre », université de Constantine, 2007.

- [21] [http://WWW.Culture\\_Science-Chimie.ENS.Fr/dossiers\\_trans-versaux-EEDP-traitement COV Sol micropor.html](http://WWW.Culture_Science-Chimie.ENS.Fr/dossiers_trans-versaux-EEDP-traitement_COV_Sol_micropor.html).
- [22] Bejamann « Charbon activé », journal of physics, 20 Février 2011.
- [23] M. Mansour ; W.Setofé ; « Préparation de charbon actif à partir des noyaux d'olives, application à l'adsorption des polluants organiques » ; PFE ; Université de Blida ;(2005).
- [24] [http://Fr.Wikipedia.Org/Wiki/charbon active//](http://Fr.Wikipedia.Org/Wiki/charbon_active//).
- [25] MAT SUMOTO. M. R, Weber, A.S. et Kyles ; J. H. Chem, Engrscomm, 86, (1989).
- [26] LAI. CH.LO, S.LL ETLin, Wat. Sci. Tech, 30, (1994).
- [27] Alen, S. J et Brown, P.A. Chem. Tech. Biotechnol, 62, (1995).
- [28] Marie Chaudé Dubois Clohad. « Dispersants en milieu organique, synthèse et étude physico chimique de dispersants pour carburants et lubrifiants » thèse de doctorat ; Université Pierre et Marie curie ; (paris) novembre(1998).
- [29] W.W.W. Eckenfelder ; (1982), Gestion des eaux usées urbaines et industrielles-Carractérisation-techniques d'épuration – aspects économiques. Tec et Doc Lavoisier, Paris.
- [30] Julien REUNGOAT, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels » thèse de doctorat ; Université de Toulouse (2007).
- [31] L. Robert ; (1997), Généralités sur l'adsorption, J2780-2040.
- [32] C.E. Chitour. « Physicochimie des surface ; les interfaces gaz-solide et liquide-solide ». OPU Alger (1992).

- [33] SUN L.M. et MEUNIER F. (2007) Adsorption : aspect théoriques. Techniques de l'ingénieur, J 2 730.
- [34] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [35]- Bellir Karima : « Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges T » thèse, magistère Université mentouri Constantine (2002).
- [36] Giles.C.H, Pdsilva. A.A et Eastona. A.j ; « Colloid » ; V.47 ; (1974) ; pp.775-765.
- [37] N.Kalaa, K.Markantia. « Préparation de charbon actif à partir des noyaux des dates algérienne: application à l'adsorption du cadmium/étude comparative avec l'autre type de charbon » ; PFE ; Université de Blida ; (1999).
- [38] Giles.C.H, Pdsilva. A.A et Eastona. A.j ; « Colloid » ; V.47 ; (1974) ; pp.775-765.
- [39] F. HEMMACHE ; « modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe ».(2006) ; Mémoire de magister, Université A. Mira-Bejaia.
- [40] J.DeLaat ; « contributions à l'étude de mode d'évaluation de molécules organiques, modèles sur charbon actif en grain, interaction entre le processus d'adsorption et de biodégradation », (1988), thèse de Doctorat, Université de Poitiers.
- [41] ANN.ARBOR. Carbon adsorption hand Book. Science publication(1978).
- [42] HEMSAS SABRINA, « contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorises. Etude dynamiquem » émoire de magister, Université M'hamedbougaboumerdes, 2008.
- [43] Suzuki, M. (1991). Adsorption engineering. New York, NY: Elsevier Science Publishing Company.

[44] LE CLORIEC.P « les composés organiques CO »; (1998).

[45] BO'Neil, M.J., Smith, A. et Heckelman, P.E., The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 13th ed. Cambridge, MA: Cambridge Soft; Merck & CO. (2001). [RM-403001] (CD-ROM).

[46] Lenga, R.E. et Votoupal, K.L., The Sigma-Aldrich library of regulatory and safety data. Vol. 1. Milwaukee : Sigma-Aldrich. (1993).

[47] Lide, D.R., Handbook of Chemistry and Physics on CD-ROM. Version 2002. Boca Raton (FL): Chapman & Hall / CRC Press. (2002). (CD-ROM).

[48] H.Barré, L. Geaud-Hoveman, N. Houeix, B. Lepot, C. Lehnhoff, M.Schneider ; les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains. Rapport d'étude N°DRC-07-82615-13836C, pp282-287 (2008).

[49] Relatif à l'élaboration de VTR chroniques par voie orale du chloronitrobenzène (isomères, ortho, méta et para ). Saisine Afsset n° « 070057 », 2009.

# *Annexes*

## ANNEXE

**Tableau A.1 : Tableau récapitulatif du titrage de masse**

Masse du CA(g)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
PH	6,7	7,96	8,14	8,46	8,58	8,61	8,63	8,63	8,63	8,64

**Tableau A.2 : Tableau récapitulatif de la courbe d'étalonnage du p-chloronitrobenzène**

C (mg/l)	1	1.5	2	4	5
Abs	0,083	0,114	0,149	0,308	0,391

**Tableau A.3 : Effet de la concentration initiale sur la capacité de rétention :**

C(mg/l)	1	3	5	7	9	10
Q (mg/g)	0,15	2,25	4,3	6,45	7	7,2

**Tableau A.5 : Effet du temps d'agitation :**

Temps	5	15	30	60	120	180	240	300
Q(mg/g)	3,3	3,55	3,85	4,35	4,45	4,5	4,55	4,6
R%	66	71	77	87	89	90	91	92

**Tableau A.6 :Tableau récapitulatif de l'isotherme d'adsorption :**

La masse de CA(g)	0,02	0,03	0,05	0,08	0,1	0,15
C <sub>e</sub> (mg/l)	1,55	1,45	1,3	1,2	1,1	0,85
Q <sub>e</sub> (mg/g)	8,62	5,91	3,7	2,37	1,95	1,38