



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



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la Technologie
Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De Master académique en
Filière : Industries Pétrochimiques
Spécialité : Génie du Raffinage

Présentée par : **CHABIL Ali et FEKIH Nourelislam**

Thème

Cinétique et thermodynamique d'élimination d'aniline et benzoate de sodium sur
Les composants d'un charbon brut et activé

Déposé le, 12.07.2021....

Devant le Jury :

Mohammed TAIBI	Président	MCB	Univ-Tissemsilt
Abbes BOUCHETTA	Encadreur	MCB	Univ-Tissemsilt
Djamila MOKHTAR	Examinatrice	MAA	Univ-Tissemsilt
Meriem BOUKANOUN	Examinatrice	MAA	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2020-2021

Résumé :

Nous avons adopté dans ce mémoire sur l'expérience d'étudier un type spécifique de charbon commercial parce qu'elle est très efficace dans le domaine de traitement chimique.

L'adsorption est une technique économique et facile à mettre en œuvre. Elle est largement employée dans l'élimination des polluants organiques (dérivés de pétrole) à partir des solutions, dans le but de préserver l'environnement, ce travail montre la haute capacité d'adsorption de charbon vis-à-vis des polluants organiques, où nous avons expérimenté l'adsorption de (benzoate de sodium et l'aniline) dans l'eau par l'étude cinétique, thermodynamique, et nous avons obtenu des résultats positifs.

Mots clés : charbon, dérivés de pétrole, benzoate de sodium, aniline, polluants organiques, adsorption.

ملخص

اعتمدنا في هذه الرسالة على تجربة دراسة نوع معين من الفحم التجاري لأنه فعال للغاية في مجال المعالجة الكيميائية. الامتزاز تقنية اقتصادية وسهلة الاستخدام. يستخدم على نطاق واسع في إزالة الملوثات العضوية (المشتقات البترولية) من المحاليل، بهدف الحفاظ على البيئة، ويظهر هذا العمل قدرة امتصاص عالية للكربون مقابل مزيلات الملوثات العضوية، حيث شهدنا امتزاز (بنزوات الصوديوم وأنيلين) في الماء عن طريق دراسة حركية وديناميكية حرارية وحصلنا على نتائج إيجابية. الكلمات المفتاحية: الفحم، المشتقات البترولية، بنزوات الصوديوم، الأنيلين، الملوثات العضوية، الامتزاز.

Abstract:

In this thesis, we have relied on the experience of studying a specific type of commercial coal because it is highly effective in the field of chemical processing.

Adsorption is an economical and easy-to-use technology. It is widely used in removing organic pollutants (petroleum derivatives) from solutions, with the aim of preserving the environment, and this work shows a high carbon adsorption capacity versus organic pollutant removers, where we witnessed the adsorption of (sodium benzoate and aniline) in water through a kinetic and thermodynamic study and obtained Positive results.

Key words: coal, petroleum derivatives, sodium benzoate, aniline, organic pollutants, adsorption.

REMERCIEMENT

Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de pétrochimie de l'Université de Tissemsilt, sous la direction du Monsieur Abbes bouchetta.

Je tiens à la remercier pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire. Je lui exprime ma profonde gratitude pour ses conseils et son aide pour avoir dirigé la réalisation des expériences avec patience et efficacité, tant pour l'esprit critique et la disponibilité.

Mes remerciements les plus sincères aussi pour tous les enseignants de mon département pour leur patience et leurs efforts à la cour de ma formation de Master.

Ali & Islem

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments.

A mes sœurs

A mes frères

*Je remercie tous ceux qui m'ont aidé, je cite spécialement ma femme
pour l'encouragement durant la période de mes études*

Sans s'oublier mes amis Ilias zaki Ayoub boualem

A tous qui m'ont aidé pour préparer ce travail, de près ou de loin, même avec
Un mot d'encouragement et de gentillesse.

Alilou

DEDICACE

À mon cher père

Pour sa patience et ses considérables sacrifices

À ma chère mère au ciel

À mes frères et mes sœurs

En leur souhaitant la réussite dans leurs études et leurs vies

À tous ma famille

À tous les amis

À tous les personnes de laboratoire du centre universitaire tissemsilt

À toute la promotion

À tous ceux qui m'ont aidé afin de réaliser ce travail

À tous ceux que j'aime et qui m'aiment

À tous ceux-ci je dédie ce travail

Nourelslam

Sommaire

Introduction général	1
----------------------------	---

Chapitre I : L'eau et pollution

I-1 Introduction	4
I-2 Le rôle de l'eau :	4
I-3 Pollution.....	4
I-3-1 Définitions	4
I-4 L'origine de la pollution	5
I-5 Source de pollution	5
I-5-1 La pollution naturelle	5
I-5-2 La pollution industrielle	5
I-5-3 Pollution urbaine	6
I-5-4 La pollution agricole	6
I-5-5 Source microbiologique	7
I-6 Différentes types de polluants	7
I-6-1 Polluants naturels	7
I-6-2 Polluants dus aux activités humaines	7
I-7 Benzoate de sodium.....	8
I-8 Identité propriétés physiques et chimiques.....	8
I-8-1 Autres paramètres physiques et chimiques	9
I-9 Réglementation	9
I-9-1 Européenne.....	9
I-10 Utilisation des conservateurs alimentaires	10
I-11 Mode d'action du benzoate de sodium	10
I-12 L'aniline.....	10
I-13 Caractéristiques physico-chimiques de l'aniline	11
I-14 Propriétés physico-chimiques.....	12
I-15 Toxicité de l'aniline	13
I-16 Les effets de la pollution.....	13
I-16-1 Les conséquences sanitaires	13
I-16-2 Conséquences écologiques	14
I-16-3 Conséquences économiques	14

Chapitre II : Charbon

Introduction	16
II-1 Définition.....	16
II.2 Structure du charbon actif:.....	16

II-3 L'adsorbant (le charbon actif)	17
II-4 Différentes formes de charbon actif	17
II-4-1 Charbon actif en poudre	18
II-4-2 Charbon actif en grain	18
II-4-3 Charbon actif extrudé	19
II-5 Quelques applications du charbon actif	19
II-6 Principales applications	19
II-7 Production et activation du charbon actif	20
II-8 Texture du charbon actif	21
II-8-1 Les macrospores	21
II-8-2 Les mésopores	21
II-8-3 Les micropores	21
II-9 Propriétés superficielles du charbon actif	22
II-10 Fonctions de surface	22

Chapitre III:phénomène d'adsorption

Introduction	254
III-1 Définition	25
III-2 Les types d'adsorption	25
III-2-1 Adsorption physique	26
III-2-2 Adsorption chimique « la Chimisorption »	26
III-3 Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique	26
III.4 Comparaison entre la chimisorption et la physisorption :	27
III-5 Les adsorbants	27
III-6 Facteurs influençant l'adsorption	27
III-6-1 Température	27
III-6-2 PH	28
III-6-3Présence d'espèces compétitives	28
III-6-4 Surface spécifique	28
III-6-6 Polarité	28
III-7 Classification des isothermes d'adsorption	28
III-7-1 Les isothermes de Type S	29
III-7-2 Les isothermes de type L	29
III-7-3 Les isothermes de type H	29
III-7-4 Les isothermes de type C:	29
III-8 Modélisation de l'équilibre d'adsorption	30
III-8-1 Model de Langmuir	30
III-8-2 Model de Freundlich	31
III-9 Cinétique d'adsorption	32
III-10 Mode de mise en œuvre de l'adsorption	33
III-10-1 Adsorption statique	33

III-10-2 Adsorption dynamique.....	33
Conclusion.....	34
Chapire IV: Partie experimental	
IV.1. Préparation de charbon.....	36
IV.1.1. Activation chimique du charbon brut par H ₂ SO ₄	36
Résultats et interprétations :	36
IV.1.2. Méthodes de dosage de benzoate de sodium.....	36
IV.1.2.2. Dosage du benzoate de sodium par méthode spectrophotométrie :	37
IV.1.3. Méthodes de dosage de l'aniline.....	38
IV.1.4. Cinétique de la fixation du (BENZOAT DE SODIUM) sur le charbon activé	40
Résultats et interprétations :	40
IV.1.5. Etude thermodynamique	43
Résultats et Interprétations :	43
Conclusion général	251
Références bibliographique	

Liste des figures

Figure 1: Structure chimique du benzoate de sodium	8
Figure.2 : Formule de l'aniline.....	11
Figure 3 : Structure cristalline (A) charbon actif, (B) graphite	17
Figure 4: Charbon actif en poudre (CAP)	18
Figure 5 Charbon actif en grain (CAG).....	18
Figure 6: Charbon actif extrudé.....	19
Figure 7 Structure des pores du charbon actif.....	22
Figure 8: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	25
Figure 9: Représentation des différentes isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	29
Figure 10 : Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir	31
Figure 11: Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich	31
Figure 12: Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.....	32
Figure.13 : La longueur d'onde maximale pour C=50mg/l	37
Figure14 : Courbe d'étalonnages de benzoate de sodium pour C benz=50mg/	38
Figure.15 : La longueur d'onde maximale pour C=50mg/l	39
Figure16 : Courbe d'étalonnages de l'aniline pour C aniline=50mg/	39
Figure.17 : Cinétique de fixation du benzoate de sodium et l'aniline sur charbon actif par H ₂ SO ₄ et le charbon brut.....	42
Figure18 : Fixation du BENZOATE DE SODIUM sur le charbon activé.....	48
Figure19 : Fixation du benzoate de sodium sur le charbon activé	48
Figure20 : Fixation du l'aniline sur le charbon activé	49
Figure21 : Fixation l'aniline sur le charbon activé.....	46
Figure22 : Fixation du benzoate de sodium sur le charbon brut	47
Figure23 : Fixation du benzoate de sodium sur le charbon brut	48
Figure24 : Fixation du l'aniline sur le charbon brut.....	49

Liste des tableaux

Tableau 1: résumé certains contaminants, et leurs sources	5
Tableau 2: Principales caractéristiques du charbon activé.....	17
Tableau 3 : Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique	26
Tableau 4: Différence entre chimisorption et physisorption	27
Tableau 5 : Valeurs de rendement du charbon de activé.....	36
Tableau.6: Longueur d'onde maximale du benzoate de sodium.....	37
Tableau 7 : Valeurs de La courbe d'étalonnage de benzoate de sodium.....	38
Tableau.8 : Longueur d'onde maximale du l'aniline	38
Tableau 9 : Valeurs de La courbe d'étalonnage de l'aniline.....	39
Tableau.10 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation de benzoate de sodium sur charbon actif par H ₂ SO.....	40
Tableau 11 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation de l'aniline sur charbon actif par H ₂ SO ₄	41
Tableau 12 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du benzoate de sodium sur charbon brute	41
Tableau 13 : Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation de l'aniline sur charbon Brut.....	42
Tableau 14 : Fixation du BENZOATE DE SODIUM sur le charbon activé par H ₂ SO ₄	44
Tableau 15 : Fixation de l'ANLINE sur le charbon activé par H ₂ SO ₄	49
Tableau 16 : Fixation du benzoate de sodium sur le charbon brute	47
Tableau 17 : Fixation de l'aniline sur le charbon brut	48

LISTE DES ABREVIATIONS

H₂SO₄ : Acide sulfurique

g: gramme

°C : degré Celsius

nm : nano mètre

UV : ultraviolet

DO : densité optimale

ABS : absorbance

C_{abs}: concentration absorbé

X : fraction massique

mg : milligramme

m : la masse

% ads : pourcentage d'adsorption

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant

A : Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g⁻¹) et qui correspond à la formation d'une Monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide

b : coefficient d'adsorption (L.mg⁻¹), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant.

a . b = KL : constante d'équilibre de Langmuir (L.g⁻¹)

K_a : constante de distribution (L/g)

ΔH : Variation de l'Enthalpie (KJ/mole) ;

ΔS: variation de l'Entropie (J/mole K)

C₀ : concentration initiale de l'adsorbât (mg/L),

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

T : température absolue (K).

Introduction

Générale

Introduction générale

L'eau est une ressource naturelle dont la vie dépend pour son entretien et son développement. Cependant, la conjonction des activités humaines et la demande croissante en eau au fil des années constitue une menace permanente sur la qualité et la quantité des ressources.

L'adsorption qui est un phénomène physico-chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide, cette méthode est particulièrement intéressante. En effet, la physisorption est une technique non destructive, elle trouve donc tout son intérêt, technique et économique, dans les applications d'épuration avec récupération de produits. [1] Son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi. [2] et sa capacité de diminuer la mobilité des polluants [3].

Le but de notre travail est de préparer des adsorbons à partir de matières végétales et pour un produit d'éliminations fiable à deux pigments.

On a divisée en deux grandes parties théoriques Qui comprend trois chapitres :

Le chapitre I sera réservé à l'analyse des phénomènes de pollution et Les différentes méthodes d'essais d'isolateurs sous pollution naturelle et artificielle,

Le chapitre II consiste en la collecte de données bibliographique sur les charbons actifs (origine, mode de fabrication, propriétés physico – chimiques, applications et leur capacité d'adsorption en phase aqueuse).

Le chapitre III porte sur l'étude du phénomène d'adsorption, en particulier la description des différents modèles mathématiques généralement employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Dans la deuxième partie (partie expérimentale) de notre travail comprend deux chapitres

Le quatrième chapitre : est consacré aux matériels et méthodes de travail. Le protocole expérimental utilisés pour étudier l'adsorption de deux dérivés du pétrole (benzoate de sodium et l'aniline) sur le charbon brute et active telle que : l'étude cinétique et thermodynamique et comprendra les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Et dernièrement, j'ai terminé mon mémoire par une conclusion générale dans laquelle j'ai parlé de mon travail

Chapitre I

L'eau et la pollution

Chapitre I: L'eau et la pollution

I-1 Introduction :

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement. De plus, cette pollution a fait disparaître certaines espèces, tandis que d'autres proliféraient. Par conséquent, les eaux usées doivent être traitées avant d'être rejetées dans la nature. Par conséquent, comprendre leur nature et leur origine est essentiel pour qu'un traitement approprié puisse s'y adapter. Le passage de ce courant entraîne un tarissement partiel. Sur cette surface, l'arc démarre et peut se développer. Isolez la surface jusqu'à ce qu'elle contourne l'isolant et que la structure soit mise hors service. Par conséquent, différentes méthodes peuvent être utilisées pour mesurer la gravité de la pollution. [4].

I-2 Le rôle de l'eau :

Indispensable à la régulation du climat, au développement de la vie sur terre, au maintien des écosystèmes, aux populations, au développement de l'agriculture, de l'industrie comme à la production d'énergie, l'eau est un élément vital.

Dans la nature, l'eau est un élément qui façonne le paysage. Il écrase les roches, érode le sol, creuse des vallées et contribue à rendre la terre fertile. L'eau est un excellent solvant qui peut dissoudre un grand nombre de composés solides, c'est pourquoi on l'appelle un solvant universel. C'est pourquoi il est utilisé dans de nombreuses industries pour le lavage, le rinçage, le trempage et la dissolution. L'eau est aussi une source d'énergie mécanique. Les centrales hydroélectriques produisent de l'électricité renouvelable en convertissant l'énergie hydraulique en électricité. L'eau du ruisseau fait tourner une turbine reliée à un générateur, générant ainsi de l'électricité [5].

I-3 Pollution

I-3-1 Définitions

Est un changement défavorable à l'environnement naturel, il est complètement ou en partie comme sous-produit du comportement humain, par influence directe ou indirecte. Changer la méthode de distribution du flux d'énergie et du niveau de rayonnement, La composition physique et chimique de la pollution des eaux, est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques, et/ou biologique de l'eau. De créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune, à la flore terrestre et aquatique [6].

Chapitre I: L'eau et la pollution

I-4 L'origine de la pollution

La source de pollution peut être une source naturelle. En effet, dans ce cas lignes aériennes et stations installées en bord de mer, dépôts d'embruns emportés par le vent une couche de sel sur l'isolant. Lorsque cette couche est mouillée par la brume, Elle est devenue chef d'orchestre.

Conditions of strength Humidité, à savoir le brouillard ou la pluie, la résolution des sels contenus dans ces particules provoque les formes d'un électrolyte. Il serait Pourtant errer penser que les régions éloignées de la mer ou des centres industriels sont exclues de Pollution [7].

Le tableau suivant résume certains contaminants, et leurs sources:

Tableau 1: résumé certains contaminants, et leurs sources

Contamination naturelle anthropogénique	Source probable de pollution
H ⁺	Atmosphère
NO, NO ₂ , CO ₂ , NO ₄ , NH ₃ , SO ₂ , NH ₄	Atmosphère, Fertilisation, combustion
SO, NO ₃ , NH ₄ ⁺ , CL ⁻	Mer, brouillard, précipitation
Na ⁺ , Mg ⁺⁺ , Ca ⁺⁺ , K ⁺	Mer

I-5 Source de pollution

Les divers types de pollution atmosphérique les plus fréquemment observés peuvent être regroupés selon leurs origines et classés comme suit :

I-5-1 La pollution naturelle

La teneur en substances nocives de l'eau n'est pas toujours le résultat des activités humaines. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple

- Des poussières du sol (notamment lors de chantiers importants ou des régions agricoles).
- La pollution naturelle d'origine marine
- Des sables véhiculés par le vent en régions désertiques [8].

I-5-2 La pollution industrielle

La pollution industrielle provient des fumées émises à proximité de la raffinerie, Cimenteries, complexes sidérurgiques et chimiques, même autour des centrales électriques chaudes. Pour les zones sans fumée, cette pollution peut provenir (Chauffage, véhicule, voiture...).

Chapitre I: L'eau et la pollution

Leur très grande diversité suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [9].

Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),

- des métaux (produits chimiques, métaux lourds)
- usine doit aussi trier ses déchets et favoriser le recyclage
- Les usines utilisent très fréquemment des systèmes d'aspiration de poussières dans leur process de fabrication

I-5-3 Pollution urbaine

C'est l'eau des maisons et des entreprises qui a causé la pollution urbaine l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les ordures ménagères et les eaux de lavage Tous les produits jetés par les collectifs et les habitants en particulier, la quantité des déchets industriels rejetés par l'entreprise est différente, en fonction de l'importance de l'agglomération et de ses activités [10].

Transportent des corps en suspension ex (rejets organiques) et des corps en solution (ex : phosphates issus des produits ménagers)

- Les ressources en eau potable de la planète sont mal réparties et menacées. Ceux qui en disposent doivent les préserver précieusement.
- Les déchets solides sont en quantité croissante et les centres d'enfouissement (décharges) sont de plus en plus saturés. Certains déchets sont dangereux (piles, solvants.)

I-5-4La pollution agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [11].

Les engrais apportent aux végétaux cultivés les nutriments nécessaires à leur croissance. Les trois principaux sont : l'azote, le phosphore et le potassium.

- Les pesticides sont des produits chimiques destinés à détruire les champignons (fongicides),
- Le ruissellement des eaux de pluie ou d'arrosage drainent le sol et transportent vers des cours d'eau les produits de traitement des cultures (engrais et pesticides).
- Les infiltrations **d'eau**, de pluie ou d'arrosage, entraînent vers les nappes phréatiques les mêmes produits de traitement des cultures (engrais et pesticides)

Chapitre I: L'eau et la pollution

I-5-5 Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut également être à l'origine de problèmes aigus et chroniques. Une désinfection incorrecte des canalisations peut provoquer des accidents, entraînant une mauvaise qualité de l'eau, ce qui peut être un facteur de risque pour de nombreuses maladies, en particulier le système digestif [12].

I-6 Différentes types de polluants

Les polluants de l'air (ou polluants atmosphériques) peuvent être d'origine naturelle ou provenir des activités humaines (industries, transports). Ils sont présents en quantité extrêmement faible.

I-6-1 Polluants naturels

Les polluants d'origine naturelle sont principalement le dioxyde de soufre (SO₂) et dioxyde d'azote (NO₂). Ils proviennent d'éruptions volcaniques, de la décomposition de la matière organiques (animaux et plantes morts) et feux de forêt.

Les particules en suspension dans l'air (aérosols) peuvent également être causées par des éruptions Volcans ou déserts, et sont transportés sur de longues distances. C'est le cas par exemple des sables et poussière du désert du Sahara (Afrique), emportés par le vent Jusqu'en Europe.

Ces polluants naturels ne sont pas très dangereux car ils ne restent pas longtemps Dans l'air [13].

I-6-2 Polluants dus aux activités humaines

Les principaux polluants émis par l'homme dans l'atmosphère sont : le dioxyde de carbone (CO₂), le dioxyde de soufre (SO₂), le dioxyde d'azote (NO₂), l'ozone (O₃) et les particules en suspension. Ces polluants proviennent de la combustion de combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel), de l'industrie (métallurgie et aciérie, incinérateurs de déchets, raffineries de pétrole, etc.) et du transport routier. Au 19^{ème} siècle, elle était surtout présente dans les zones urbaines et causait de graves problèmes de santé aux humains. La pollution était plus grave les jours de températures élevées (fortes températures) et sans vent [14].

I-7 Benzoate de sodium

Est le sel de sodium de l'acide benzoïque, de masse molaire 144,11 Da, connu sous le nom E211 qualifié en tant que conservateur dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire [15].

Le benzoate de sodium est retrouvé dans de nombreux produits alimentaires comme conservateur mais il est également utilisé comme antiseptique dans certains médicaments et employé dans plusieurs produits cosmétiques. Il s'agit du sel de sodium de l'acide benzoïque qui a pour formule C_6H_5COOH . Le benzoate de sodium est une base faible. Il est soluble dans l'eau et l'alcool. Une fois dissout, il produit de l'acide benzoïque, soit par précipitation en présence d'acides forts comme l'acide sulfurique, soit il est produit par la neutralisation de l'acide benzoïque avec de l'hydroxyde de sodium. Le benzoate de sodium est commercialisé sous forme de poudre cristalline ou de granulés. La figure (5) montre la formule générale du benzoate de sodium :

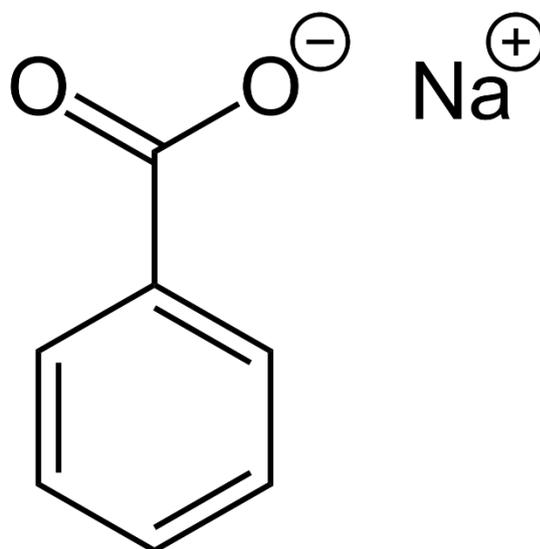


Figure 1 : Structure chimique du benzoate de sodium

Le benzoate de sodium est très soluble dans l'eau (au contraire de l'acide benzoïque), il est principalement obtenu par synthèse chimique. Il est retrouvé naturellement dans certains fruits comme les airelles, les canneberges, la cannelle, les pruneaux, les clous de girofle [16].

I-8 Identité propriétés physiques et chimiques

Aspect	
État physique	solide (poudre cristalline)
Couleur	blanc
Odeur	inodore
Seuil olfactif	Il n'existe pas de données disponibles

Chapitre I: L'eau et la pollution

I-8-1 Autres paramètres physiques et chimiques [17]

(Valeur de) pH	7 – 9 (eau : 100 g/l, 20 °C)
Point de fusion/point de congélation	436 °C à 1.013 hPa
Point initial d'ébullition et intervalle d'ébullition	>450 °C à 1.013 hPa
Point d'éclair	>100 °C
Densité 1,5 g/cm ³ à 20 °C	
Densité globale	~ 350 kg/m ³
Solubilité(s)	
Solubilité dans l'eau	556 g/l
Coefficient de partage	
n-octanol/eau (log KOW)	1,88 (ECHA)
Température d'auto-inflammabilité	>500 °C
Viscosité	non pertinent (matière solide)
Autres informations	
Tension superficielle	72,9 mN/m (20 °C)

I-9 Réglementation

I-9-1 Européenne

Le benzoate de sodium peut être utilisé dans tous les types de cosmétiques (List Of préservatives allowed in cosmetics products, European Commission, Health and consumers) mais a des pourcentages différents en fonction de si le produit est (Annex VI to Directive 76/768/EEC) :

-Un produit à rincer (sauf les produits bucco1dentaires).

Dans ce cas la concentration maximale autorisée est de 2,5% pour les préparations prêtes à l'emploi (produits finis)

- Un produit bucco1dentaires : 1,7%

- Un produit sans rinçage : 0,5%

Chapitre I: L'eau et la pollution

La SCCP a statué sur l'utilisation de l'acide benzoïque et du benzoate de sodium. Ces conservateurs peuvent être utilisés avec sécurité pour conserver les produits cosmétiques dans ces concentrations [18].

I-10 Utilisation des conservateurs alimentaires :

Selon les conditions d'hydrophilie et de pH, ces additifs ont des spectres d'action sur diverses classes de micro-organismes et donc des emplois justifiés et précis. En effet, l'acide benzoïque et ses sels 'benzoate de sodium' sont souvent employés dans des boissons aromatisées sans alcools, crevettes cuites, confitures, gelées, marmelades à faibles teneur en sucre ainsi que les produits similaires à valeur énergétique réduite ou sans sucre et autres pâtes à tartiner à base de fruits. Dans certains cas, ils sont utilisés pour la conservation des laits fermentés et des yaourts [19].

Le benzoate de sodium est également retrouvé dans certains médicaments comme les trophires pour les nourrissons. Il est généralement le principal agent actif du médicament. On le retrouve aussi dans quelques produits cosmétiques comme les gels douches et les shampoings. C'est l'un des rares conservateurs autorisés avec la vitamine E. Pouvant présenter quelques problèmes de toxicité, la dose maximale est de 150 mg/L [20].

I-11 Mode d'action du benzoate de sodium

C'est un groupe de conservateurs très important qui inhibent la croissance des bactéries et des champignons et ont aussi une action sur la germination des spores bactériennes. Ils doivent leurs effets bactériostatiques à leur fonction acide faible ainsi qu'à des propriétés spécifiques de leurs molécules

Ils peuvent induire deux types d'effets :

- La modification du pH
- La dissociation des molécules d'acides faibles en fonction du pH du milieu [21].

I-12 L'aniline

En 1826, Otto Unverdorben isole une nouvelle espèce chimique par distillation de l'indigo, espèce également obtenue en 1834 par Friedlieb Runge à partir des goudrons d'houille., en 1841, par Carl Fritzsche en faisant réagir de l'indigo avec de la potasse. L'indigo étant extrait de la plante *Indigofera anil*, le nom d'aniline sera donné à ce nouveau composé organique. En 1856, William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant, la mauvéine, à partir d'aniline. En 1865, est

Chapitre I: L'eau et la pollution

fondée, en Allemagne, la « Badische Aniline & Sodafabrik », qui deviendra la BASF. L'aniline est alors largement utilisée à l'échelle industrielle pour la production de colorants, comme la fuchsine. Ces colorants seront rapidement supplantés par un nouveau type de molécules : les colorants azoïques, obtenus à partir d'aniline par des réactions de diazotation. Aujourd'hui, l'aniline reste un composé organique de première importance. Elle est préparée par réduction du nitrobenzène ou par action d'ammoniac sur le chlorobenzène. La plus grosse partie du tonnage produit est utilisée dans la chimie des polymères, en particulier pour la préparation du monomère diisocyanate intervenant dans la synthèse du polyuréthane. Les colorants noirs à base d'aniline sont encore employés pour la teinture des cuirs, dans les encres d'imprimerie ou pour le marquage du linge. L'aniline reste utilisée dans le procédé de vulcanisation des caoutchoucs, ainsi que dans le domaine pharmaceutique pour la conception d'agents bactéricides tels que les dérivés de sulfanilamides. Depuis quelques années, l'aniline connaît un renouveau dans le domaine des matériaux innovants. En effet, en polymérisant l'aniline, on obtient un polymère conducteur. L'aniline, dont la formule est donnée figure 1, est largement exploitée car elle possède une réactivité très riche, de par la présence simultanée d'un cycle benzénique et d'une fonction amine au sein de sa molécule [22].

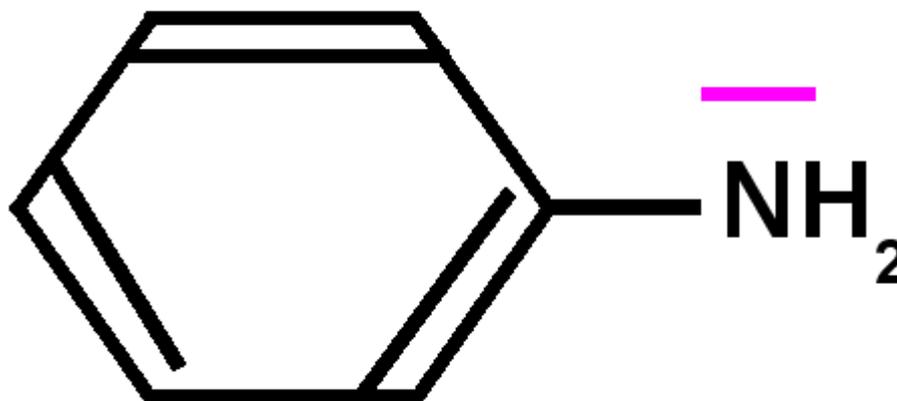


Figure 2 : Formule de l'aniline

I-13 Caractéristiques physico-chimiques de l'aniline

- Température d'ébullition sous 1013 hPa : 184,3 °C
- Température de fusion sous 1013 hPa : - 6,2 °C

Chapitre I: L'eau et la pollution

- Solubilité dans l'eau à 25 °C : 36 g·L⁻¹

I-14 Propriétés physico-chimiques

Dans les conditions normales, l'aniline est un liquide huileux incolore, d'odeur désagréable, et facilement inflammable. Elle s'oxyde lentement au contact de l'air, pour former une résine de couleur brun-rouge.

L'aniline est une base faible. La délocalisation du doublet non-liant de l'atome d'azote sur le cycle aromatique fait que la forme protonée de l'aniline est moins favorisée que dans le cas des amines aliphatiques (plus basiques). Elle réagit avec les acides forts en formant des sels contenant l'ion anilinium ($C_6H_5-NH_3^+$). Elle réagit également avec les halogénures d'acyle (par exemple le chlorure d'éthanol) en formant des amides. Les amides formés à partir de l'aniline sont parfois nommés anilides, comme l'acétanilide.

L'aniline, comme toutes les amines, est facilement oxydable. Son oxydation est catalysée par la lumière, la chaleur et les impuretés métalliques et permet la formation de l'azobenzène, composé azoïque coloré. Une fois oxydée, l'aniline prend une couleur brune. Cette réaction impose la conservation de l'aniline dans des flacons bruns, éventuellement sous azote, au frais et en présence de chélateurs et d'antioxydants.

L'aniline réagit avec les iodures d'alkyle en formant des amines secondaires ou tertiaires. L'acide chromique permet de la transformer en quinone. Elle réagit avec les ions chlorates en présence de sels métalliques (notamment de vanadium) en formant du noir d'aniline. Elle réagit avec l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium en formant du chloranile. L'oxydation par le permanganate de potassium produit du nitrobenzène en milieu neutre, de l'azobenzène, de l'ammoniaque et de l'acide oxalique en milieu basique, et du noir d'aniline en milieu acide. Elle réagit avec l'acide hypochloreux en formant du para-amino phénol et du para-amino diphénylamine.

Tout comme le benzène ou le phénol, l'aniline est réactive par substitution électrophile aromatique. Par exemple, elle peut subir une sulfonation pour former de l'acide sulfonique, qui peut être transformé en sulfonamides (médicaments très utilisés au début du xx siècle comme antiseptique

Chapitre I: L'eau et la pollution

L'aniline réagit avec l'acide nitreux pour former des sels de diazonium. Par leur intermédiaire, le groupement amino peut être transformé simplement en groupement hydroxy, cyano ou halogénure [23].

I-15 Toxicité de l'aniline

Des clusters de cas de cancer des voies urinaires ont été rapportés chez des travailleurs exposés à l'aniline, mais dans toutes les publications divers facteurs de confusion (tabagisme et surtout, Co-exposition à d'autres amines aromatiques cancérigènes) auraient pu suffire à expliquer les associations observées. Les études épidémiologiques qui prennent en compte ces facteurs de confusion ne montrent pas d'excès de risque de cancer des voies urinaires associé à l'exposition professionnelle à l'aniline.

L'administration orale de chlorhydrate d'aniline n'a pas induit de cancer chez la souris. Dans une étude par voie orale chez le rat, les animaux exposés ont développé des fibrosarcomes, des sarcomes et des hémangiosarcomes de la rate et de la cavité péritonéale (on considère généralement que ces effets sont secondaires à l'hémolyse induite par l'aniline qui entraîne des dépôts d'hémossidérine favorisant la production de structures radicalaires, à l'origine de l'effet cancérigène : en d'autres termes, que l'effet cancérigène est à seuil et nécessite une exposition répétée à des doses hémolysantes).

A partir de ces données,

Le Centre international de recherche sur le cancer a estimé que la cancérigénicité de l'aniline n'était pas évaluable (groupe 3),

Dans l'Union européenne, l'aniline est classée dans le groupe 3 (2 CLP) des agents possiblement cancérigènes pour l'espèce humaine [24].

I-16 Les effets de la pollution

I-16-1 Les conséquences sanitaires

Les effets de la pollution de l'eau sur la santé humaine sont, bien entendu, ceux qui doivent être considérés en priorité. Ils seront souvent différents selon le mode de contamination humaine, par ingestion ou par simple contact, sans oublier les modes intermédiaires de contamination, comme la consommation de poissons eux-mêmes contaminés par des eaux polluées.

Chapitre I: L'eau et la pollution

En matière d'eau potable, les pays développés ont établi des normes très strictes pour la qualité sanitaire de l'eau. S'il y a de la pollution, elle doit être enlevée pendant le traitement.

On ne peut pas en dire autant de la planète entière, car les maladies d'origine hydrique tuent encore aujourd'hui des millions de personnes dans le Tiers Monde. Il peut s'agir de pathologies liées à l'absorption d'eau polluée, vecteur d'épidémies microbiologiques ou de produits toxiques, ou de pathologies liées au simple contact avec le milieu aquatique (ce qui est le cas de nombreuses parasitoses) [25].

I-16-2 Conséquences écologiques

Les conséquences écologiques de la pollution de l'eau se reflètent dans Dégradation des écosystèmes aquatiques. Comme tout milieu naturel, les écosystèmes aquatiques A sa propre capacité à éliminer la pollution qu'il a subie : c'est sa capacité d'autoépuration. Cependant, lorsque la consommation de substances indésirables est trop importante, cette capacité Face à la saturation, les conséquences écologiques peuvent être différentes. Et donc, L'ingestion accidentelle de grandes quantités de substances toxiques peut provoquer un désastre écologique Faune aquatique spectaculaire. Le cas des fleuves d'Andorre est un exemple Conséquences écologiques typiques des écosystèmes aquatiques [26].

I-16-3 Conséquences économiques

L'impact de la pollution de l'eau sur l'économie d'une ville et d'une région Ou un pays peut avoir plusieurs formes. Il existe de nombreux exemples de sites Web Leur prospérité repose sur le développement d'abondantes ressources en eau... et ils ont subi de lourdes pertes. Gestion imprudente des mêmes ressources, estimées à tort comme inépuisables Se salir à volonté.

Les sociétés économiquement développées ont reconnu ce dernier L'augmentation continue de la pollution et des prélèvements d'eau depuis des décennies a entraîné des risques Mettre en danger le développement futur [27].

Chapitre II

Charbon

Introduction

Le charbon actif est un produit adsorbant fabriqué à partir de matières premières riches en carbone. Le charbon actif est tout charbon qui a été spécialement préparé, il a donc un haut degré d'immobilisation et de rétention de certaines molécules en contact avec lui. Le charbon actif peut être obtenu sous forme de poudre ou de granulés avec des pores de quelques micromètres. Par conséquent, le charbon actif constitue l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé dans l'industrie. [28]

II-1 Définition

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Le charbon actif peut être obtenu sous forme de poudre ou de granulés avec des pores de quelques micromètres. Pour cette raison, il suffit de déterminer la valeur de capacité de la monocouche en fonction de l'isotherme d'adsorption. Un adsorbant présente une surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à $3000 \text{ m}^2/\text{g}$, Cette surface provient de la fragmentation intérieure de la structure capillaire du solide

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [29].

II.2 Structure du charbon actif:

La structure du charbon de bois peut être considérée comme des feuillets assemblés au hasard. Un plan formé de cycles polycycliques aromatiques (également appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuilles constitue la porosité du carbone, révèle que sa structure est graphitique mais avec quelques différences, notamment, par la disposition des couches planes d'atomes de carbone, en un agencement désordonné, et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [30]. En revanche, ces modifications structurales peuvent produire des interactions spécifiques (groupes fonctionnels) et non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant. [31].

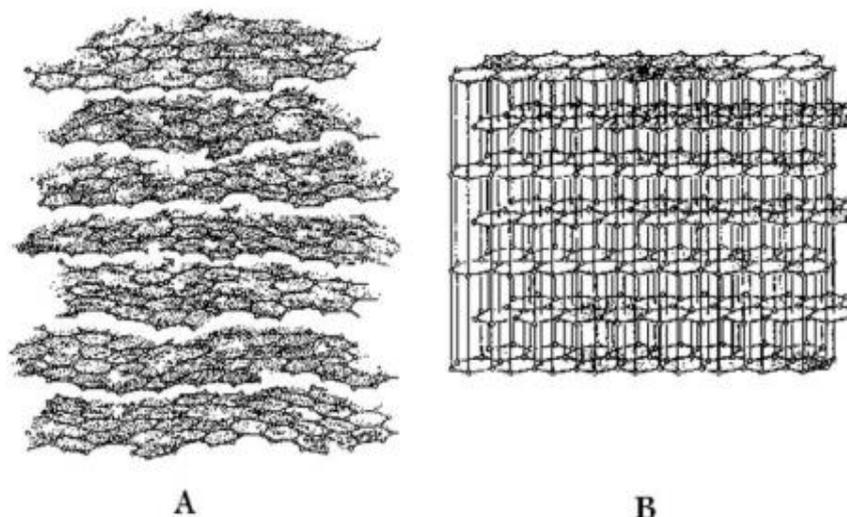


Figure 3: Structure cristalline (A) charbon actif, (B) graphite.[32]

II-3 L'adsorbant (le charbon actif):

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Plus de détails seront exprimés plus loin. [33]

Tableau 2: Principales caractéristiques du charbon activé.

Caractéristique	Description
Diamètre effectif	Poudre : 8 - 9 μm ; granules 0,55 - 01,05 mm augmentation du taux D'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m^2 /g, plus cette surface est grande, plus le charbon activé est efficace.
Nombre d'iode	De 700 à 1100 mg/g, associé à la capacité du charbon activé d'adsorber les impuretés de faible masse moléculaire.
Nombre de mélasse	Associé à la capacité du charbon activé d'adsorber les impuretés de masse moléculaires élevée.
Densité brute	Évaluation du volume de charbon activé utilisé.

[34].

II-4 Différentes formes de charbon actif

Selon les différentes formes de charbon actif, le charbon actif a Disponible sous forme de poudre ou de fibre [35].

Chapitre II : Charbon

II-4-1 Charbon actif en poudre

La granulométrie du charbon actif en poudre est inférieure à 100 μm (Figure 2), le diamètre moyen est compris entre 15 et 25 μm , avec une surface extérieure et une faible profondeur de diffusion. Cela produit un taux d'adsorption très rapide. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques. [36]



Figure 4: Charbon actif en poudre (CAP) [36]

II-4-2 Charbon actif en grain

La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Par conséquent, le phénomène de diffusion dans les pores est d'une grande importance dans le processus d'adsorption. Ces charbons sont mieux utilisés pour adsorber les gaz et la vapeur dans un lit fixe. Ils sont généralement utilisés pour traiter l'eau [37].



Figure 5 Charbon actif en grain (CAG) [37]

Chapitre II : Charbon

II-4-3 Charbon actif extrudé

Le charbon actif est de forme cylindrique (figure N° 4), avec des diamètres allant de 0.8 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussière [36].



Figure 6: Charbon actif extrudé

II-5 Quelques applications du charbon actif

Les charbons sont couramment utilisés dans le traitement des eaux par l'adsorption de certains colorants organiques de rejets liquides des industries, tels que Le charbon actif est utilisé en combinaison avec d'autres procédés. Initialement, le charbon était injecté avant ou en même temps que le floculant. Dans ce cas, les particules de carbone forment un centre pour stimuler et améliorer la floculation, Après filtration de la précipitation, le filtrat est chloré : textile, papier, plastique...etc. Il existe d'autres utilisations du charbon actif qui sont :

- La récupération des solvants (tunnels de peinture) ou d'essence.
- La dessiccation des gaz ou des liquides.
- L'élimination des poly phénols et des métaux lourds.
- Utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux [38].

II-6 Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [39] :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

Chapitre II : Charbon

- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Ce procédé est utilisé au niveau de la station d'épuration de l'unité Couvertex de Aïn-Djasser, Wilaya de Batan, pour l'élimination des colorants.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

II-7 Production et activation du charbon actif:

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m² /g) et une porosité également très élevée.

Cela explique le fait que ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles. Nous citons de façon brève les étapes de production de cet absorbant [30].[32].[40]

- Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc. ...
- La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400⁰ à 600⁰ C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.
- L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température d'environ 400⁰ C.

Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O) à des températures élevées.

Le produit à fabriquer est un produit avec un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et au niveau des groupements fonctionnels (le type de fonctions organiques présentes en surface) indispensables au processus d'adsorption.

Chapitre II : Charbon

II-8 Texture du charbon actif:

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres : l'aire spécifique et la porosité. Ces derniers sont essentiels pour déterminer les capacités et les cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores [31].[39].[40]

II-8-1 Les macropores:

Ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å, voir jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (de 0,5 à 2 m² /g) implique une faible influence sur la capacité d'adsorption.

II-8-2 Les mésopores:

si le diamètre est compris entre 2,5 nanomètres et 50 nanomètres (50nm). Leurs surfaces spécifiques (25 à 75m² .g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores.

Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

II-8-3 Les micropores:

si le diamètre est inférieur à 2 nanomètres (2 nm). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes,

Principalement celles à haut poids moléculaire. Ceci permet de contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

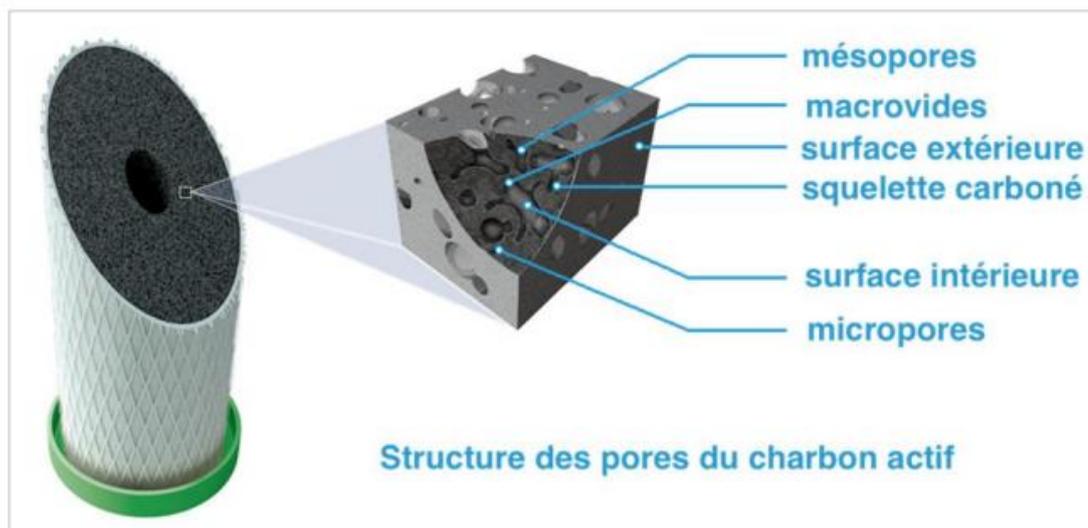


Figure 7 : Structure des pores du charbon actif

II-9 Propriétés superficielles du charbon actif

Comme il a été suggéré précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline a engendré la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation [32] [41]. Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soit les propriétés acides du charbon (type L), soit les propriétés basiques (type H). Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétries ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones [32]. [41]

II-10 Fonctions de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres.

Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, lactone, phénol, et carbonyle. Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Chapitre II : Charbon

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques (interactions π - π ,) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants, [32] [41]

Chapitre III

Phénomène

d'adsorption

Chapitre III : Phénomène d'adsorption

INTRODUCTION

L'adsorption est une technique efficace et facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plus efficace dans le domaine à des faibles concentrations. L'adsorption est utilisée dans différentes industries (pétrolière, pétrochimique, chimique...), et dans des applications pharmaceutiques et environnementales.

III-1 Définition

L'adsorption est un phénomène physique et chimique qui provoque des changements de concentration à l'interface entre le fluide et le solide. C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, entraînant un changement de phase du soluté ou une transformation de la surface solide. La nature des liaisons formées lors de la rétention des molécules à la surface du solide et l'énergie libérée permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [42].

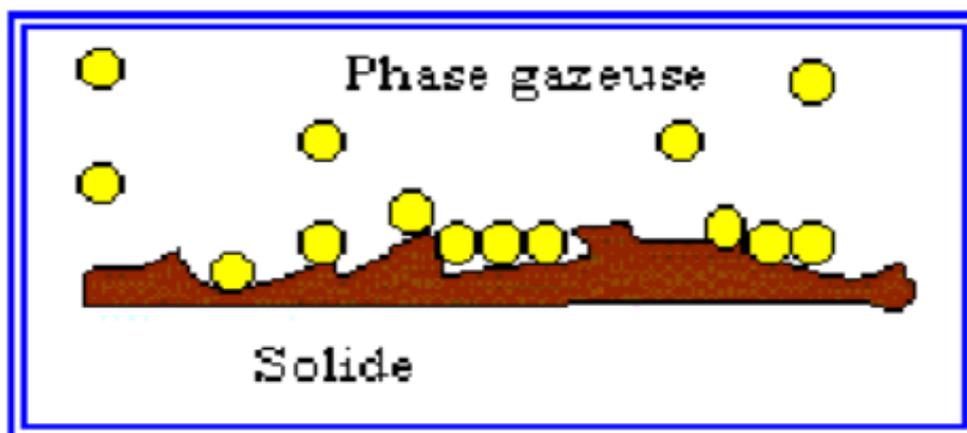


Figure 8: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [43].

III-2 Les types d'adsorption

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Chapitre III : Phénomène d'adsorption

III-2-1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou adsorption physique est un phénomène réversible provoqué par l'attraction intermoléculaire entre les molécules solides et les molécules de la substance adsorbée. L'adsorption physique est rapide et est généralement limitée par des phénomènes de diffusion. La force de l'interaction entre 5 à 40 kJ.mol⁻¹ est considérée comme faible. Dans ce cas d'adsorption, le temps de séjour de la substance adsorbée est court, et la surface de l'adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produits d'adsorption. [44].

III-2-2 Adsorption chimique « la Chimisorption »

Dans ce cas, l'adsorption révèle l'interaction chimique entre les atomes à la surface du solide et les molécules adsorbées. L'adsorption chimique n'est qu'une molécule unique, car il existe une liaison de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui élimine la possibilité de couches moléculaires multiples. Dans ce cas, l'énergie est plus importante et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de l'adsorption physique. La chimisorption se produit au niveau de certains groupes fonctionnels ou de sites spécifiques à la surface du substrat. L'énergie mise en jeu est généralement comprise entre 40-100kcal/mol, et l'adsorption est irréversible [45].

III-3 Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique.

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau 3 : Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique

Caractéristiques Adsorption	Adsorption physique	Adsorption chimique
Prise de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouches
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation	Peut-être impliquée
Température	Le rendement est plus Appréciable pour une température plus basse que Celle du point d'ébullition De l'adsorbant.	L'adsorption a lieu même à une plus haute température.

Chapitre III : Phénomène d'adsorption

Nature du support	Le rendement dépend de l'adsorbant plus que l'adsorbant	Dépend du support et de l'adsorbant (affinité spécifique)
Chaleur d'adsorption	De l'ordre de 40 Kcal/mole.	50-100Kcal/mole.

III.4 Comparaison entre la chimisorption et la physisorption : [46]

Tableau 4: Difference entre chimisorption et physisorption :

Propriétés	Chimisorption	Physisorption
Température de processus	Plus élevé	Relativement basse
Chaleur	Plus de 20Kcal	5kcal/mol environ
Cinétique	Lente, irréversible	Rapide, réversible
Désorption	Difficile	Facile
Couches formées	Monocouche	Mono ou multicouches

III-5 Les adsorbants : les adsorbants industriels les plus utilisés sont : [47]

- les zéolithes.
- les gels de silice.
- les alumines activées
- les argiles activées.
- le plus utilisé est le charbon actif

III-6 Facteurs influençant l'adsorption

III-6-1 Température

L'adsorption physique se produit à basse température (phénomène exothermique), tandis que l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées (phénomène endothermique). Cela

Chapitre III : Phénomène d'adsorption

nécessite de régler la température du processus dès le début. En fait, il n'y a pas de changement évident dans la plage de 5-20°C [48].

III-6-2 PH

La valeur du pH est un facteur important dans l'étude des phénomènes d'absorption, car elle affecte la structure et le mécanisme d'absorption de l'adsorbant et de l'adsorbat. Par conséquent, il est sage de comprendre la capacité d'adsorption à différentes valeurs de pH [49].

III-6-3 Présence d'espèces compétitives

D'une manière générale, la présence de compétition réduit la capacité de chaque substance sur l'adsorbant. Nous avons étudié l'influence des alcools gras sur l'adsorption des acides aminés (feuilles et tyrosine) sur du charbon actif en poudre. Cette étude montre que les alcools à chaîne ramifiée peuvent inhiber l'adsorption de ces acides aminés. Le nombre de ces acides aminés est de 85. [50]

III-6-4 Surface spécifique

Pour un matériau donné, la caractéristique « adsorption » est étroitement liée à sa surface spécifique. Evidemment, on cherche à donner à l'adsorbant une grande surface spécifique [51].

III-6-5 Masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est supérieure à la masse d'adsorbant La solution est importante. Le coût des adsorbants étant généralement élevé, il est recommandé de choisir le meilleur rapport liquide-solide [52].

III-6-6 Polarité

Les solutés polaires ont une plus grande affinité pour les solvants ou les adsorbants polaires. L'adsorbant et l'adsorbat doivent avoir une polarité similaire [53]

III-7 Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration du soluté dans la solution à une température donnée. La forme de l'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. La forme de l'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. L'isotherme d'adsorption a été classée par Giles et al. En quatre classes principales [54] :

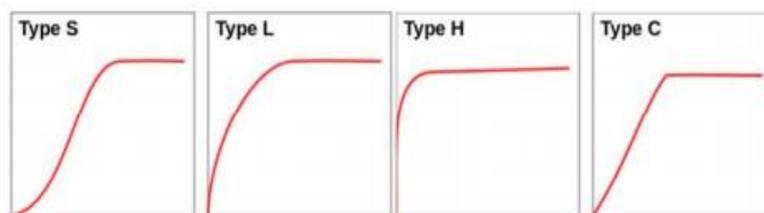


Figure 9: Représentation des différentes isothermes d'adsorption selon Giles et al

III-7-1 Les isothermes de Type S (dit sigmoïde)

La courbe est en forme de S, il y a donc un point d'inflexion. Ce type est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. L'adsorption de composés organiques non polaires sur l'argile dans des solvants polaires en est un exemple typique. Lorsque les molécules de soluté sont attachées au solide par un seul groupe, le système est caractérisé par une faible interaction adsorbant-adsorbant. C'est ce qu'on appelle la Co-adsorption. De telles isothermes ont une concavité vers le haut à de faibles concentrations [55].

III-7-2 Les isothermes de type L (dite Langmuir):

La courbe est concave sur l'axe de concentration, ce qui signifie que la compétition entre solvant et soluté pour la position d'occupation est faible, entraînant la saturation progressive du solide. Il existe deux variantes du type L qui sont les plus courantes. Ce comportement se produit lorsque la capacité d'adsorption est faible et que les molécules [55]. On le trouve lorsque l'assurabilité du solvant est faible et que l'orientation moléculaire de l'adsorbat est plate [56]. La courbe n'admet pas de plateaux, donc le solide ne montre pas clairement une limite) d'adsorption [55].

III-7-3 Les isothermes de type H (haute affinité) :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale et la quantité d'adsorption devient importante lorsque la concentration de soluté dans la solution est presque nulle. Ce phénomène se produit lorsque l'interaction entre les molécules adsorbées et la surface solide est très forte. [57].

III-7-4 Les isothermes de type C:

La courbe est une droite passant par l'origine et est un signe de répartition constante entre adsorbat et adsorbant. La quantité d'adsorption est directement proportionnelle à la concentration. Reste le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est souvent appelé coefficient de distribution [55].

Chapitre III : Phénomène d'adsorption

III-8 Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Pour de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés. Les plus utilisées sont les suivants.

III-8-1 Model de Langmuir

C'est le modèle le plus couramment utilisé pour commenter les relations trouvées lors de l'adsorption de composés organiques dans des solutions aqueuses. Son but est de décrire de manière simple la formation d'une couche unique d'adsorbat à la surface du métal. Elle repose sur plusieurs hypothèses, on peut les citer [58].

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- L'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est L'isotherme de Freundlich peut être décrite par l'équation suivante [59]:

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Avec :

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

a : Capacité d'adsorption à la saturation ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et qui correspond à la formation d'une Monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

b : coefficient d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant adsorbat

$a \cdot b = \mathbf{KL}$: constante d'équilibre de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) ; La linéarisation de l'équation conduit à l'équation suivante [60] :

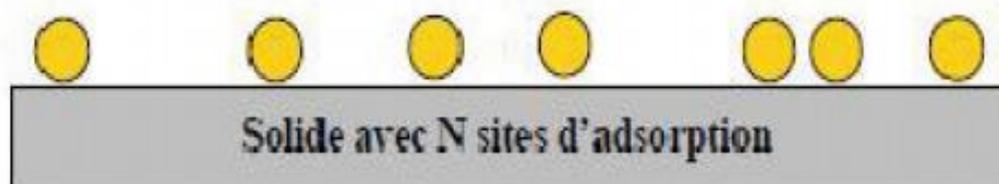


Figure 10: Isotherme ET Modélisation de l'adsorption selon Langmuir [61]

III-8-2 Model de Freundlich

La relation empirique de Freundlich a été largement utilisée dans les systèmes hétérogènes, en particulier pour décrire le changement exponentiel de la densité des sites. Ce modèle est le plus couramment utilisé pour l'adsorption physique. Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = k c e^{1/n}$$

x/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K: et **n** sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque température et qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$, et d'ordonnée à l'origine $\log K$. en général, n est compris entre 0,8 et 2, et proportionnel à la force de l'adsorption.

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour lesquelles il est recommandé [62].

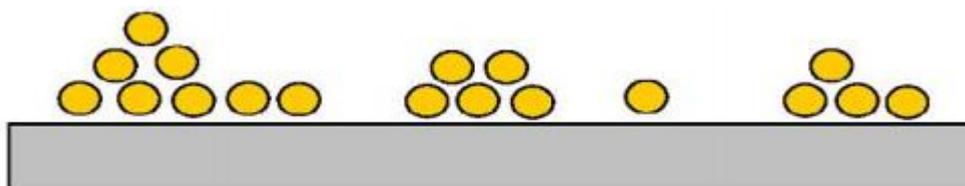


Figure 11: Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich [63]

III-9 Cinétique d'adsorption

Ces étapes s'effectuant en série, la plus lente impose sa loi cinétique. Pour la plupart des auteurs, les étapes 1 et 4 sont rapides par conséquent, c'est le transfert de masse externe et la diffusion interne (superficielle et/ou poreuse) qui régit la cinétique d'adsorption

Le transfert d'un adsorbé de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure III.6, fait intervenir les étapes suivantes :

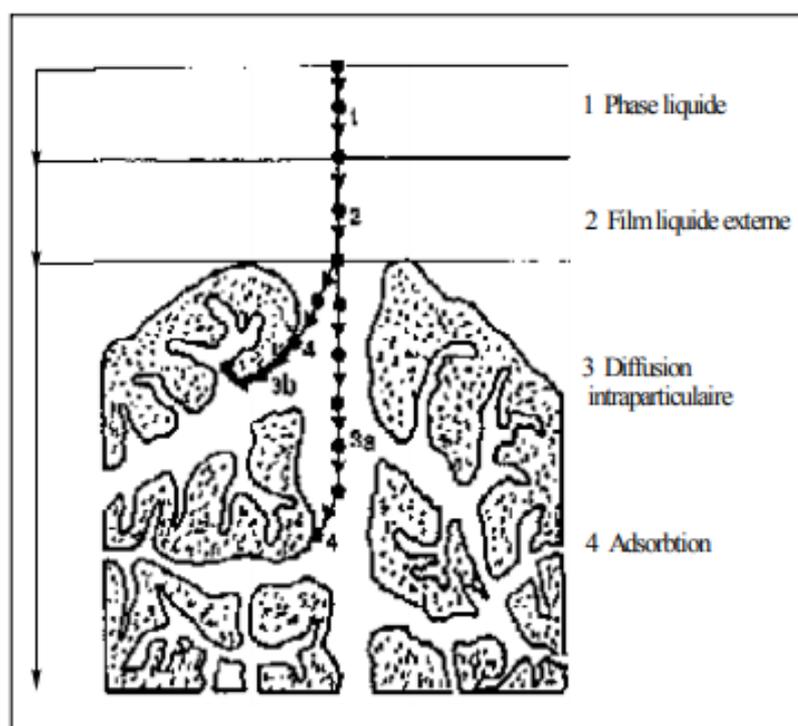


Figure 12: Différences étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur UN matériau microporeux [32]

- 1- Transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules (diffusion externe)
- 2- Diffusion de surface Les molécules adsorbées sur les parois des pores peuvent migrer en passant d'un site actif à un autre .
- 3- Diffusion de surface : ce processus est une migration des espèces concentrées vers les moins concentrées. On peut le comparer à un mécanisme de diffusion.
- 4- Adsorption proprement dite ; c'est à dire sa fixation à la surface de l'adsorbant [64].

Généralement, dans le cas des solides poreux, c'est l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption. Si l'adsorbant n'est pas poreux, afin de définir les étapes qui limitent l'adsorption,

Chapitre III : Phénomène d'adsorption

nous utilisons un modèle cinétique, qui permet de mieux comprendre le transfert de masse des molécules de la phase liquide vers le centre de l'adsorbant [65].

III-10 Mode de mise en œuvre de l'adsorption

III-10-1 Adsorption statique

Lors de l'adsorption statique [66], c'est-à-dire : Lorsqu'on met en contact un fluide avec un adsorbant, on remarque une diminution de la concentration du composé adsorbé dans le mélange jusqu'à l'équilibre.

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption. Nous avons utilisé les lois dynamiques des modèles de diffusion de pseudo premier ordre, pseudo-second ordre et intraparticulaire dans cette étude. La vitesse globale d'adsorption est régie par:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

q_e et q_t : représentent les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre et aux temps t

k_1 : la constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de premier ordre (min^{-1})

- Les conditions de transfert de matière entre le soluté et l'adsorbant,
- La concentration et la taille du soluté adsorbé
- La surface spécifique offerte qui est liée à la nature et quantité de l'adsorbant
- Les conditions expérimentales: pH, température, forces ioniques.

III-10-2 Adsorption dynamique

L'adsorption sur colonne est un procédé efficace et économique, car son double rôle se résume d'une part à adsorber les particules ayant une affinité pour l'adsorbant, et d'autre part c'est un filtre pour empêcher la matière organique et de nombreux composés. [67] . La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\ln k_d = \frac{\Delta s}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

avec :

$$k_d = \frac{q_e}{c_e}$$

K_d : constante de distribution (L/g)

ΔH : Variation de l'Enthalpie (KJ/mole) ; ΔS : variation de l'Entropie (J/mole K)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât (mg/L), C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre (mg/L)

T : température absolue (K)

Conclusion

L'adsorption solide-liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par les polluants solubles. Cette caractéristique est renforcée par les nombreux résultats rapportés dans la littérature, particulièrement durant les trois dernières décennies. Ces résultats ont mis en évidence le potentiel de plusieurs types de matériaux naturels et de supports biologiques, qu'on peut utiliser comme adsorbants et des substituts aux charbons actifs dont le coût est un facteur limitant.

Partie

expérimentale

Chapitre IV:Partie expérimentale

IV.1. Préparation de charbon

Le charbon utilisé dans ce présent travail est un charbon commercial.

Les échantillons subissent un nettoyage par la flottation dans l'eau, puis séché à 40°C dans une étuve. On obtient un charbon, d'une couleur noir homogène, c'est le charbon brut.

IV.1.1. Activation chimique du charbon brut par H₂SO₄

L'activation détruit les hydrocarbures restant fixés dans le charbon, elle permet aussi de développer les pores, par conséquent augmente la surface de la substance activée. [68]

La calcination permet d'éliminer la matière volatile afin de ne conserver que le squelette carboné.

IV.1.1.1. Mode opératoire :

Un échantillon de 2g de charbon a été mélangé avec une solution contenant 10 cm³ d'eau et 4g de l'agent actif, pendant 2h

Les échantillons ont été séchés à 110°C pendant 24h dans une étuve. Les mélanges secs ont été traité thermiquement dans des flux d'argon (80 cm³ / min) dans un four cylindrique horizontal. Le taux de chauffage était de 5°C / min et la température d'activation était 700°C, pendant 2h.

Les échantillons activés ont été lavés avec une solution de 5M de HCl puis, avec de l'eau distillée jusqu'à épuration d'ions chlorures. Enfin, l'échantillon a été séché à 110°C pendant 12h.

Résultats et interprétations :

Les résultats de ces expériences sont indiqués dans le (tableau 7).

Tableau 5: Valeurs de rendement du charbon d'activé

Masse Initial 2g	Masse Finale	Rendements de charbon	Taux des cendres
Charbon activé par H₂SO₄	1.75	87%	9%

IV.1.2. Méthodes de dosage de benzoate de sodium

IV.1.2.1. Spectrophotomètre UV-visible :

Les analyses sont effectuées sur un JENWAY.

Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps.

IV.1.2.2. Dosage du benzoate de sodium par méthode spectrophotométrie :

Le dosage du benzoate de sodium est effectué dans l'UV avec une longueur d'onde de 240 nm correspondant au maximum d'absorbance

IV.1.2.3. Etalonnage des solutions :

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'adsorption, en fonction de la concentration et qui obéit à la relation de Beer Lambert.[69]

Les résultats de ces expériences sont regroupés dans le (tableau 3 et 4), ainsi que leurs courbes sur la (figure 3 et 4)

IV.1.2.4. Longueur d'onde du benzoate de sodium

Tableau 6 : Longueur d'onde maximale du benzoate de sodium

λ	200	210	220	220	230	240	250	255	260
Abs	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.75	0.020	0.30	0.312
λ	270	300	310	320	330	340	350	360	400
Abs	0.010	0.08	0.050	0.030	0.20	0.010	0.00	0.00	0.00

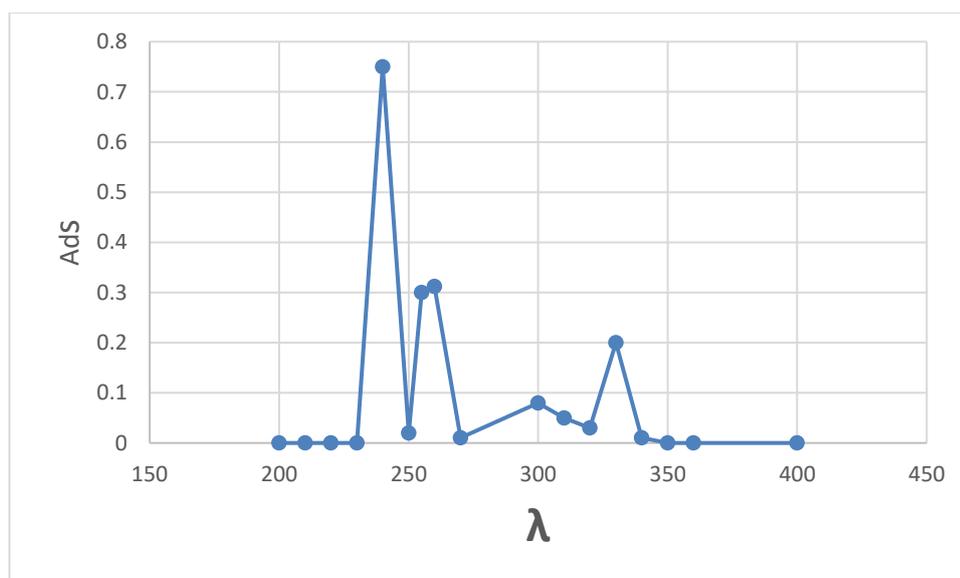


Figure.13: La longueur d'onde maximale pour C=50mg/l

IV.1.2.5. Courbe d'étalonnage :

Pour une longueur d'onde maximale $\lambda=240\text{nm}$, la courbe d'étalonnage se présente comme suit :

Tableau 7 : Valeurs de La courbe d'étalonnage de benzoate de sodium

C (mg/l)	2	4	6	8	10	12	14
Abs	0,038	0,061	0,073	0,99	0,131	0,153	0,186

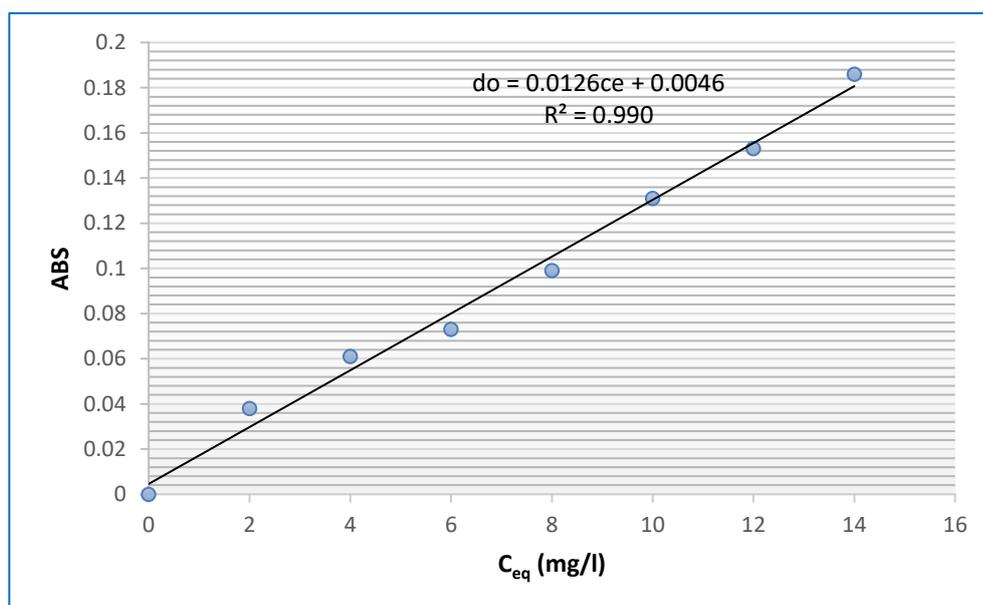


Figure14: Courbe d'étalonnages de benzoate de sodium pour C bnz=50mg/l

IV.1.3. Méthodes de dosage de l'aniline

Le dosage de l'aniline est effectué dans l'UV avec une longueur d'onde de 235 nm correspondant au maximum d'absorbance

IV.1.3.1. Longueur d'onde du l'aniline

Tableau 8 : Longueur d'onde maximale du l'aniline

λ	200	205	210	220	225	230	235	240	260
Ads	0,00	0,00	0,00	0,01	0,026	0,030	0,050	0,36	0,112
λ	270	300	310	320	330	340	350	360	400
Ads	0,024	0,01	0,050	0,025	0,020	0,013	0,008	0,00	0,00

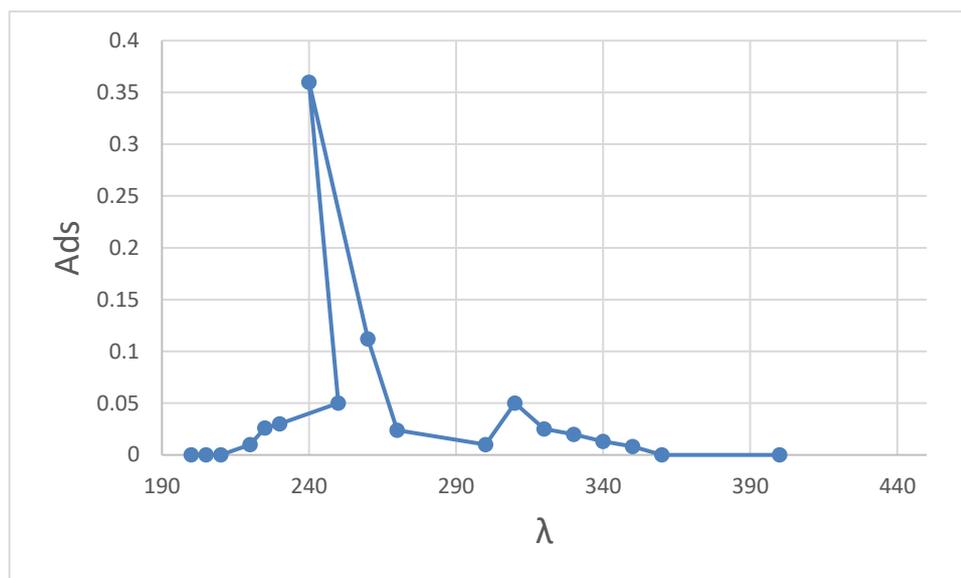


Figure 15: La longueur d'onde maximale pour C=50mg/l

IV.1.3.2. Courbe d'étalonnage :

Pour une longueur d'onde maximale $\lambda=235\text{nm}$, la courbe d'étalonnage se présente comme suit :

Tableau 9 : Valeurs de La courbe d'étalonnage de l'aniline

C (mg/l)	2	4	6	8	10	12	14
Abs	0.026	0.057	0.083	0.111	0.124	0.156	0.174

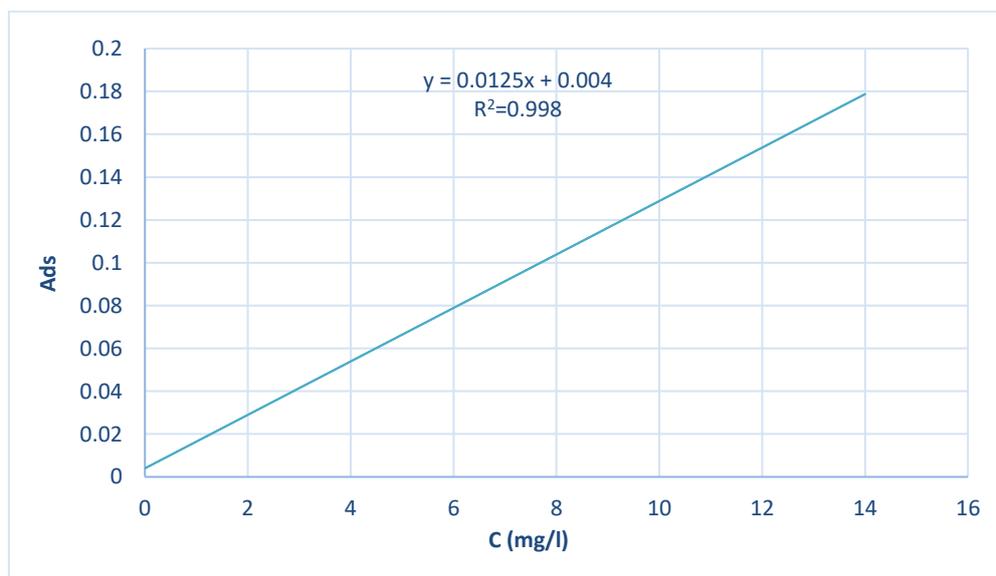


Figure 16 : Courbe d'étalonnages de l'aniline pour C_{aniline}=50mg/

IV.1.4. Cinétique de la fixation du (BENZOAT DE SODIUM) sur le charbon activé

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption.

IV.1.4.1. Mode opératoire :

Le taux d'adsorption de (BENZOAT DE SODIUM ET ANLIE) est déterminé par addition d'une quantité de 1g de charbon (brut ou charbon activé), a un volume de 500 ml d'une solution du BENZOATE DE SODIUM ET ANILINE de concentration initiale de 70mg /L.

Le mélange liquide est versé dans des flacons en verre fermés hermétiquement. L'homogénéisation de la solution est faite par agitation magnétique (5000tr /min) a 20°C.

Résultats et interprétations :

Les résultats de ces expériences sont indiqués dans les tableaux et la courbe est représenté sur la figure

Tableau10 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation de benzoate de sodium sur charbon actif par H₂SO

C_i (mg/l)	70							
Masse du charbon (g)	1							
Volume solution (ml)	500							
Abs	0,95	0,878	0,871	0,823	0,773	0,717	0,66	0,658
Temps (mn)	0	5	10	20	30	40	55	60
C_e (mg/l)	70	69,317	68,761	64,952	60,984	56,539	52,015	51,857
C_{ads} (mg/l)	0	0,682	1,238	5,047	9,015	13,46	17,984	18,142
Q_e (mg/g)	0	0,34	0,619	2,523	4,507	6,730	8,992	9,071
% ads	0	0,975	1,768	7,210	12,879	19,229	25,691	25,918

Tableau 11 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation de l'aniline sur charbon actif par H₂SO₄

C_i (mg/l)	70					
Masse du charbon (g)	1					
Volume solution (ml)	500					
Abs	0,852	0,816	0,757	0,721	0,642	0,609
Temps (mn)	0	5	10	20	30	40
C_{eq} (mg/l)	70	64,96	60,24	57,36	51,04	48,4
C_{ads} (mg/l)	0	5,04	9,76	12,64	18,96	21,6
Q_e (mg/g)	0	2,52	4,88	6,32	9,48	10,8
% ads	0	7,2	13,942	18,057	27,085	30,857

Tableau 12: Valeurs des paramètres caractérisants la cinétique de fixation du benzoate de sodium sur charbon brute

C_i(mg/l)	70									
masse du charbon	1									
Volume(ml)	500									
Abs	1,06	0,878	0,874	0,871	0,866	0,851	0,827	0,822	0,821	0,82
Temps(mn)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80
C_{eq} (mg/l)	70	69,317	69	68,761	68,365	67,174	65,269	64,873	64,793	64,714
C_{ads}(mg/l)	0	0,682	1	1,238	1,634	2,825	4,730	5,126	5,206	5,285
Q_e(mg/g)	0	0,341	0,5	0,619	0,817	1,412	2,365	2,563	2,603	2,642
% ads	0	0,975	1,428	1,768	2,335	4,036	6,757	7,324	7,437	7,551

Tableau 13 : Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation de l'aniline sur charbon Brut

C_i (mg/l)	70								
Masse du charbon (g)	1								
Volume (ml)	500								
Abs	1,01	0,87	0,861	0,857	0,843	0,838	0,826	0,815	0,811
Temps (mn)	0	5	10	20	30	40	50	60	70
C_{eq}(mg/l)	70	69,28	68,56	68,24	67,12	66,72	65,76	64,88	64,56
C_{ads} (mg/l)	0	0,72	1,44	1,76	2,88	3,28	4,24	5,12	5,44
X (mg)	0	0,36	0,72	0,88	1,44	1,64	2,12	2,56	2,72
X /m (mg/g)	0	0,36	0,72	0,88	1,44	1,64	2,12	2,56	2,72
% ads	0	1,028	2,057	2,514	4,114	4,685	6,057	7,314	7,771

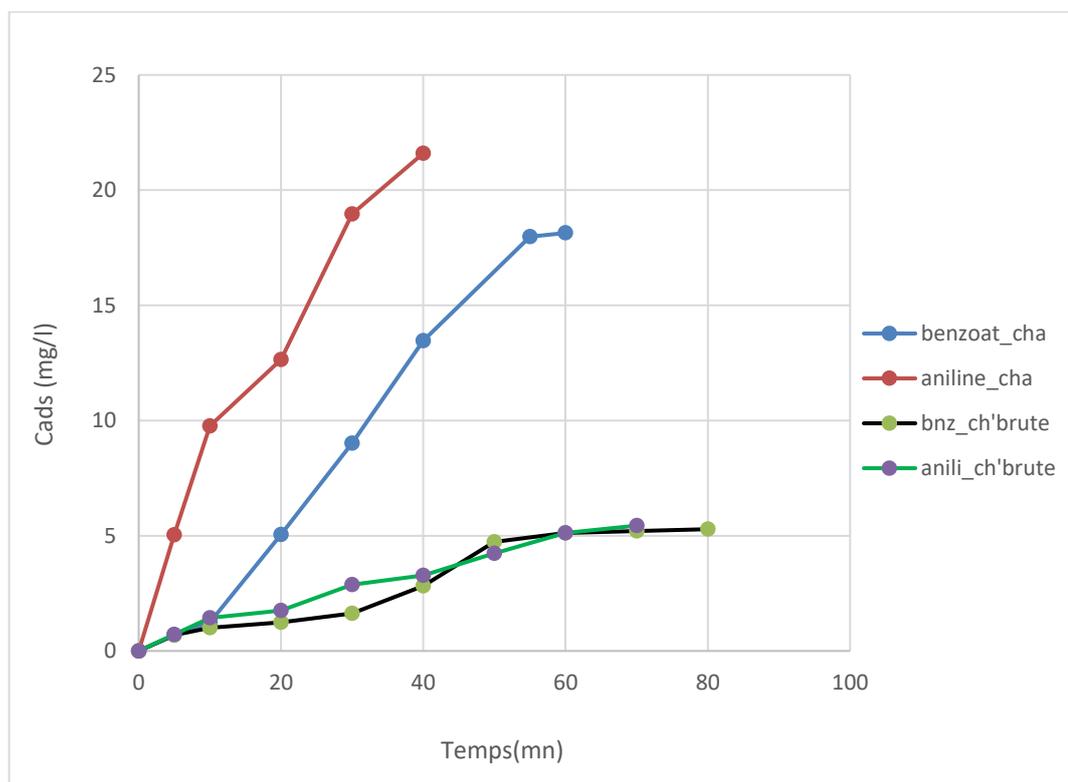


Figure 17 : Cinétique de fixation du benzoate de sodium et l'aniline sur charbon actif par H₂SO₄ et le charbon brut

Nous remarquons qu'au bout de 05 min de contacte (solution benzoate de sodium avec du charbon activé) par H₂SO₄, nous avons 1% respectivement de rétention du phénol, et au bout de 60 min, nous avons 26%

Nous constatons également que l'efficacité de ce charbon activé par H_2SO_4 est importante ; car son rendement de rétention du benzoate de sodium à l'équilibre est de 87.1% par contre l'équilibre du charbon brut et atteint au bout de 50 min de contact avec un rendement de 6,75% qui nettement inférieur au charbon actif.

Et bout de 5 min de contacte (solution aniline avec du charbon activé) par H_2SO_4 , nous avons 7.2 % respectivement de rétention du l'aniline, et au bout de 60 min, nous avons 31% par contre l'équilibre du charbon brut et atteint au bout de 50 min de contact avec un rendement de 6,057% qui nettement inférieur au charbon actif.

IV.1.5. Etude thermodynamique

IV.1.5.1. Modélisation de l'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont tracées par la méthode dite de simple équilibre (méthode Freundlich et Langmuir).

IV.1.5.2. Mode opératoire :

La méthode consiste à déterminer la concentration à l'équilibre C_{eq} pour différentes concentrations en BENZOATE DE SODIUM ET ANILINE. Pour cela, après avoir déterminer les conditions optimales de fixation (temps de contact, paramètres cinétiques), 200 ml d'une solution de deux dérivés de pétrole à une concentration initiale fixée est agitée en présence de 0.2g de charbon activé par H_2SO_4 , à $pH= 4$ et température $20^{\circ}C$

Le surnageant est dosé par méthode spectrométrique à l'aide d'un spectrophotomètre d'adsorption UV-visible, après centrifugation à 400 tr/min.

Résultats et Interprétations :

- Les résultats de ces expériences sont indiqués dans les tableaux et les courbes sont représentées sur les figures

Tableau14 : Fixation du BENZOATE DE SODIUM sur le charbon activé par H₂SO₄

M (g)	0,2					
V (ml)	200					
C_i (mg/L)	10	20	30	40	60	80
C_{eq} (mg/L)	9,634	11,77	17,96	20,746	26,619	34,63
C_{ads} (mg/L)	0,36	8,22	12,031	19,253	33,380	45,365
Ads	0,126	0,153	0,231	0,266	0,34	0,441
X/m (mg/g)	0,365	8,222	12,031	19,253	33,380	45,365
Log C_{eq}	0,983	1,071	1,254	1,316	1,425	1,539
Log Q_e	-0,437	0,914	1,080	1,284	1,523	1,656
1 /C_{eq}	0,103	0,084	0,055	0,048	0,037	0,028
1 /(Q_e)	2,739	0,121	0,083	0,051	0,029	0,022
% ads	1,26	0,765	0,77	0,665	0,566	0,551

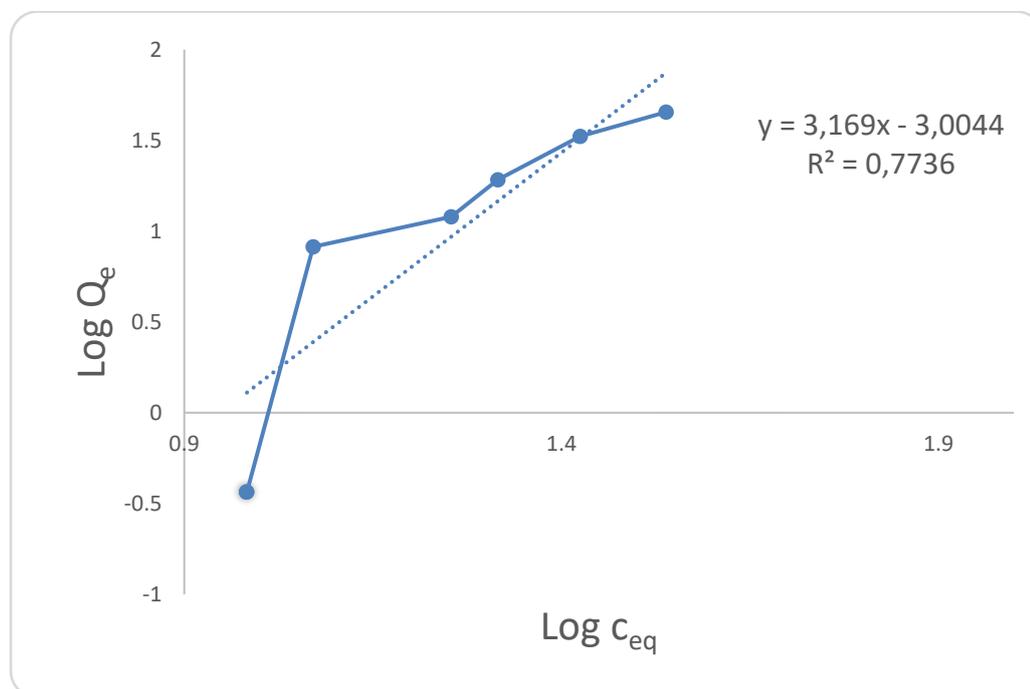


Figure 18:Fixation du BENZOATE DE SODIUM sur le charbon activé
Log Q_e=f (log C_e), relation de Freundlich

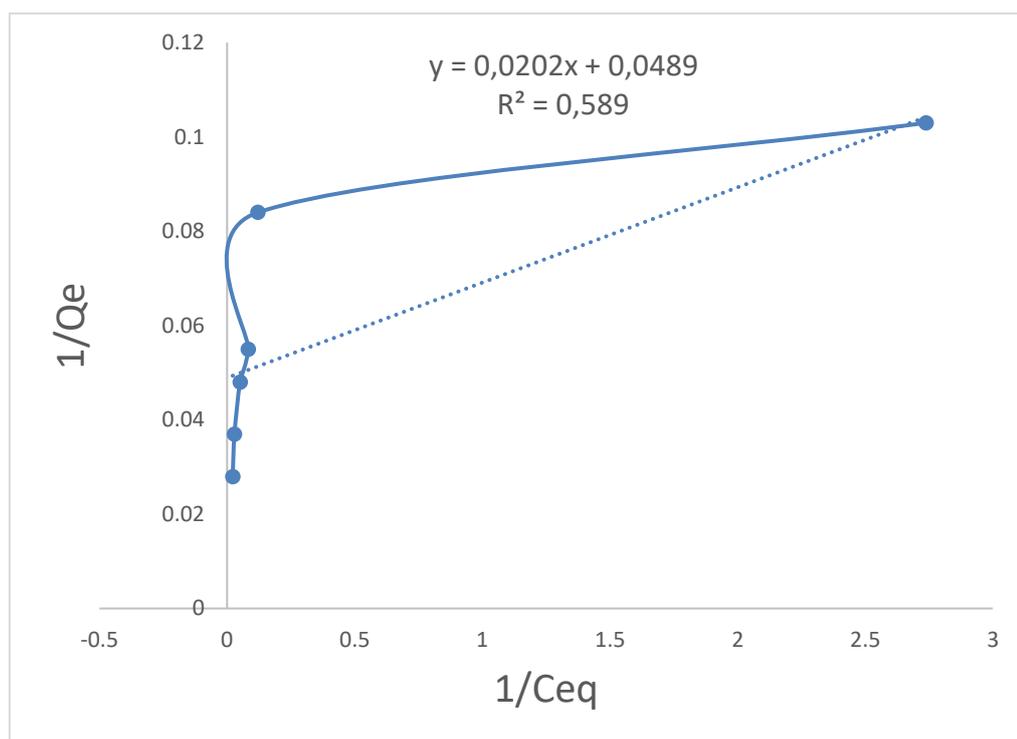


Figure 19 : Fixation du benzoate de sodium sur le charbon activé
 $1/Q_e = f(1/C_e)$, relation de Langmuir

Tableau 15 : Fixation de l'ANLINE sur le charbon activé par H_2SO_4

M (g)	0.2					
V (ml)	200					
C_i (mg/L)	10	20	30	40	60	80
C_{eq} (mg/L)	7.6	13.92	21.2	28.24	44.24	55.76
C_{ads} (mg/L)	2.4	6.08	8.8	11.76	15.76	24.24
Abs	0.099	0.178	0.269	0.357	0.557	0.701
Q_e (mg/g)	2.4	6.08	8.8	11.76	15.76	24.24
Log C_{eq}	0,880	1,143	1,326	1,450	1,645	1,746
Log Q_e	0,380	0,783	0,944	1,070	1,197	1,384
1/C_{eq}	0,131	0,071	0,047	0,035	0,022	0,017
1/(Q_e)	0,416	0,164	0,113	0,085	0,063	0,041
% ads	0.99	0.89	0.896	0.8925	0.928	0.876

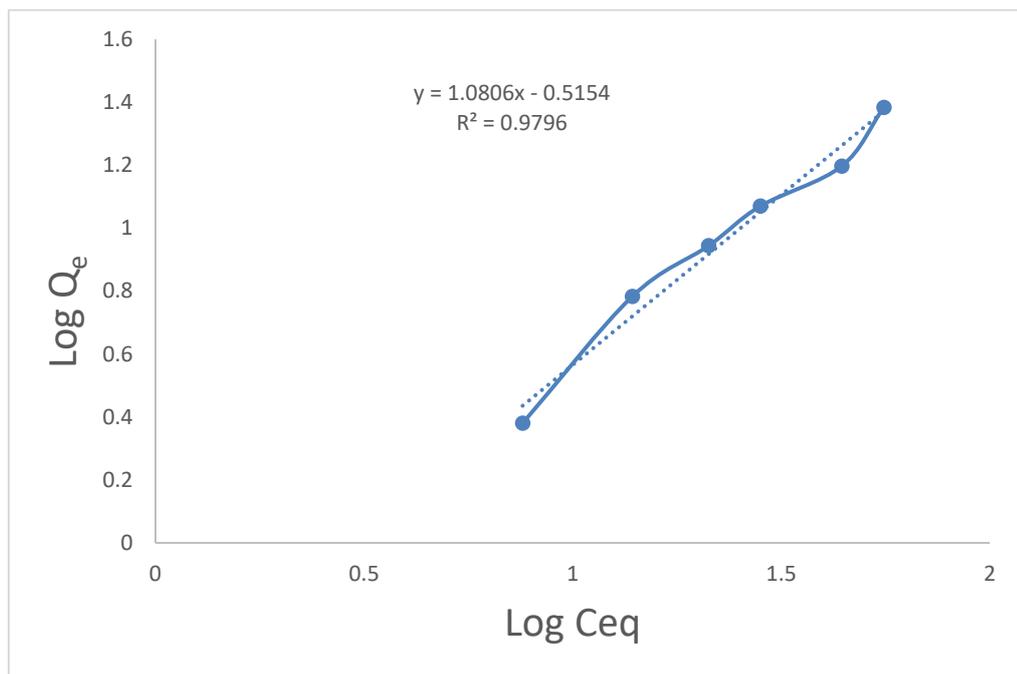


Figure 20: Fixation du l'aniline sur le charbon activé
log Q_e=f (log C_e), relation de Freundlich

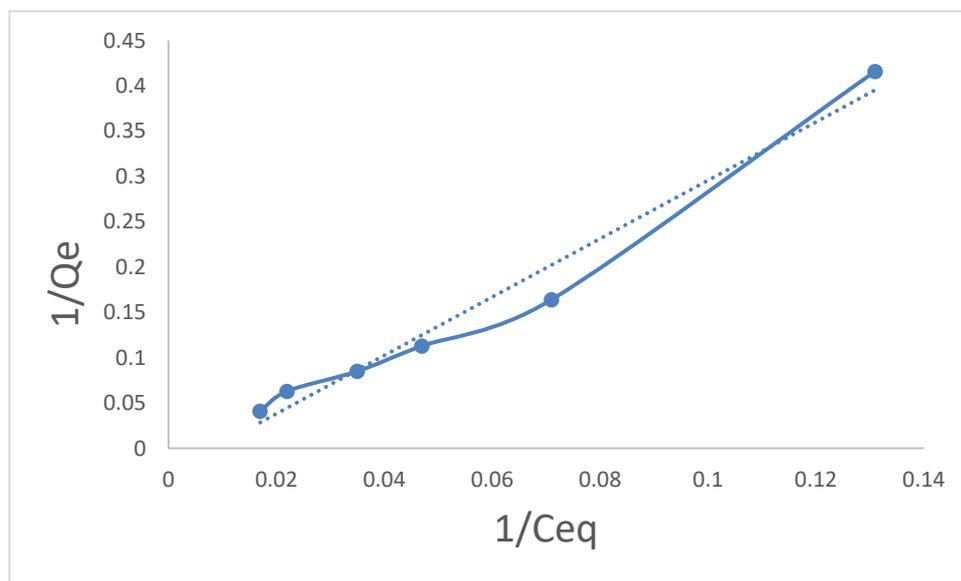


Figure 21: Fixation l'aniline sur le charbon activé
1/ Q_e=f (1/C_e), relation de Langmuir

Tableau 16 : Fixation du benzoate de sodium sur le charbon brut

M (g)	0.2					
V (ml)	200					
C_i(mg/L)	10	20	30	40	60	80
C_{eq} (mg/L)	0.825	17.333	27.174	38.444	43.841	47.015
C_{ads}(mg/L)	9.174	2.666	2.825	1.555	16.158	32.984
Abs	0.015	0.223	0.347	0.489	0.557	0.597
Q_e(mg/g)	9.174	2.666	2.825	1.555	16.158	32.984
Log C_{eq}	-0,083	1,238	1,434	1,584	1,641	1,672
Log Q_e	0,962	0,425	0,451	0,191	1,208	1,518
1 /C_{eq}	1,211	0,057	0,036	0,026	0,022	0,021
1 /(Q_e)	0,108	0,375	0,353	0,642	0,061	0,030
% ads	0.15	1.115	1.156	1.222	0.928	0.746

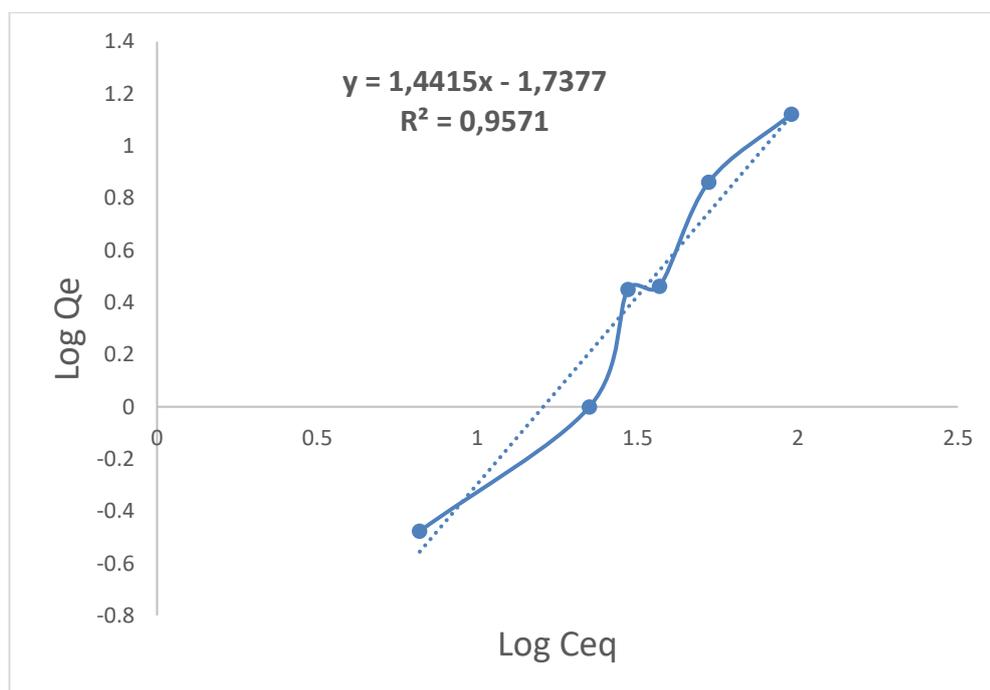


Figure 22: Fixation du benzoate de sodium sur le charbon brut
Log Q_e=f (log C_e), relation de Freundlich

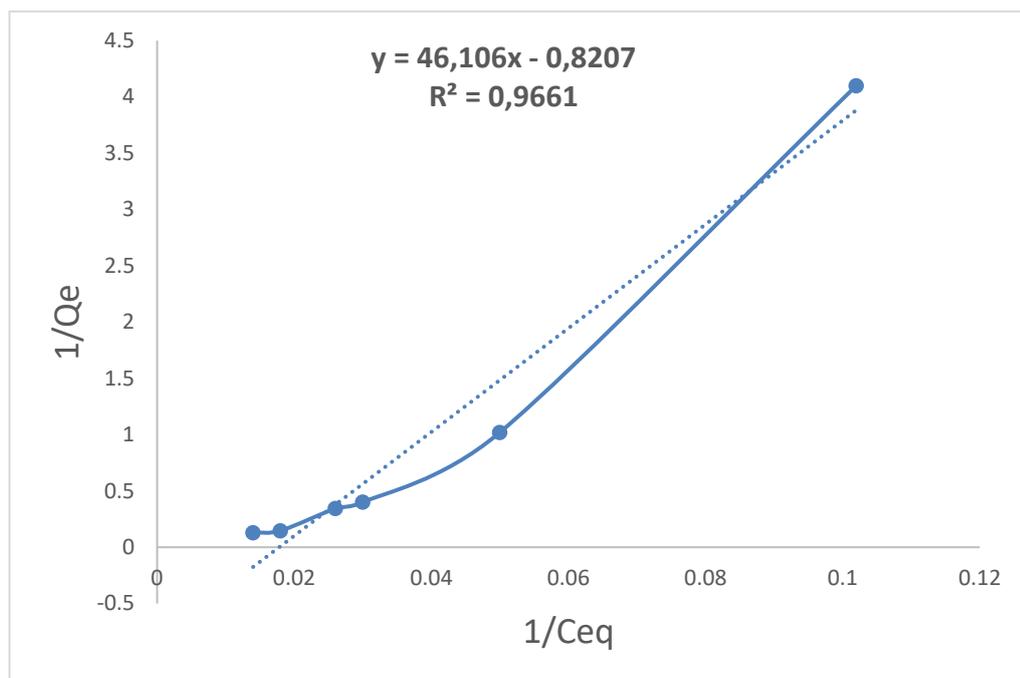


Figure 23: Fixation du benzoate de sodium sur le charbon brut
 $1/Q_e=f(1/C_e)$, relation de Langmuir

Tableau 17 : Fixation de l'aniline sur le charbon brut

M (g)	0.2					
V (ml)	200					
C_i(mg/L)	10	20	30	40	60	80
C_{eq}(mg/L)	9.74	19	27.5	37.094	52.735	69.316
C_{ads}(mg/L)	0.26	1.00	2.5	2.906	7.265	10.684
Abs	0.120	0.228	0.327	0.440	0.623	0.817
Q_e (mg/g)	0.26	1.00	2.5	2.906	7.265	10.684
Log C_{eq}	0.988	1.27	1.43	1.569	1.722	1.840
Log Q_e	-0.588	00.00	0.39	0.463	0.861	1.028
1 /C_{eq}	0.102	0.05	0.03	0.026	0.018	0.014
1 /(Q_e)	3.846	1	0.4	0.344	0.137	0.093
% ads	2.60	2.60	8.3	7.26	12.10	13.35

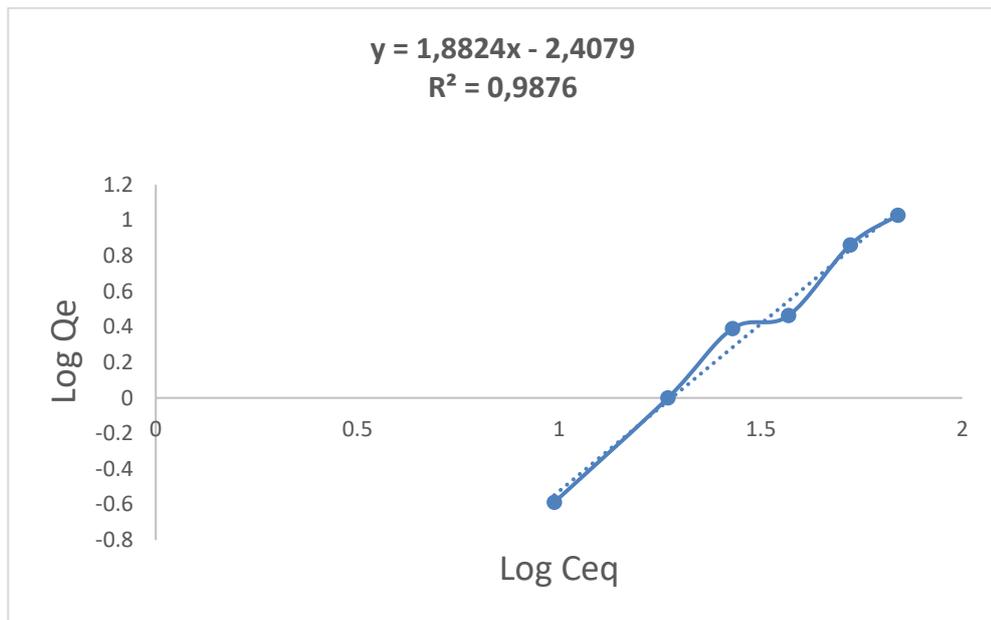


Figure 24: Fixation de l'aniline sur le charbon brut
Log Qe=f (log Ce) relation de Freundlich

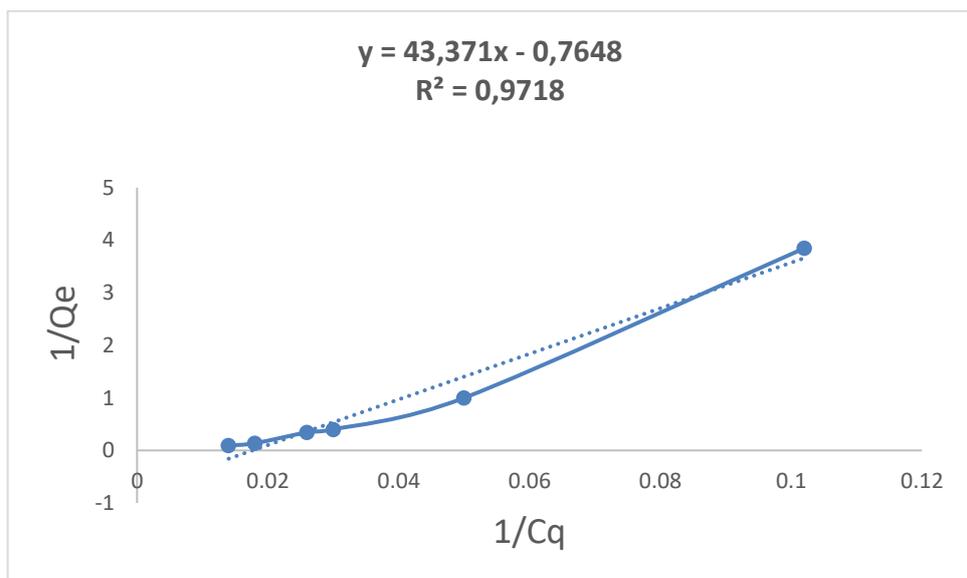


Figure25: Fixation de l'aniline sur le charbon brut
Relation de Langmuir 1/ Qe=f (1/Ce)

Résultats :

Les isothermes d'adsorption du benzoate de sodium sur l'adsorbant charbon activé par H₂SO₄ et charbon brut linéarité à partir de la relation de Freundlich :

$$\frac{x}{m} = k_F \cdot (C_{eq})^{1/n} \quad X/M=Q_e$$

- La fixation du benzoate de sodium sur charbon activé par H₂SO₄ obéit bien au

Chapitre IV:Partie expérimentale

- Modèle de Freundlich avec un coefficient de régression $R^2 = 0,7736$

La constante caractéristique $K_F=0.01$; $n= 0.7$ et l'isotherme suit l'équation $X/m=1.01(Ce)^{0.62}$

- La fixation du benzoate de sodium sur charbon brut, le modèle de Freundlich avec le coefficient de régression $R^2 = 0.957$

La constante $K_F= 0.001$; $n= 0.31 \implies X/m = 0.0033 (Ce)^{1.8}$

La valeur de la constante $1/n$ indique l'intensité de l'adsorption

$n < 1$: adsorbant faible

- L'isotherme de fixation du l'aniline sur charbon activé , obéit au modèle de Freundlich avec un coefficient de régression $R^2 = 0.979$

La constante $K_F= 0.3$; $n=0.92 \implies X/m = 0.23 (Ce)^{1.09}$

- La fixation du l'aniline sur charbon brut, obéit au modèle de Freundlich avec un coefficient de régression $R^2 = 0.987$

La constante $K_F = 0.003$; $n= 0.53 \implies X/m = 0.20 (Ce)^{1.16}$

La valeur de la constante $1/n$ indique l'intensité de l'adsorption

$n < 1$: adsorbant faible

$n > 1$: bon adsorbant

- pour benzoate de sodium :

n charbon active par H_2SO_4 faible adsorbant mais bon par a pour le charbon brut est très faible adsorbant

- pour l'aniline :

n charbon active par H_2SO_4 Bon adsorbant

n charbon brute faible adsorbant

Les capacités d'adsorption de benzoate de sodium sur charbon brut et active peuvent être classées de la façon suivante :

$n H_2SO_4 > n CHB$

L'aniline :

$n CHA > n CHB$

L'adsorption de l'aniline sur charbon active par H_2SO_4 donne des meilleurs résultats parmi

L'adsorption de benzoate de sodium sur charbon active et brute

Le tracé graphique des figures représente l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich, la linéarisation obtenue confirme la validité de ce modèle.

Chapitre IV:Partie expérimentale

Les figures représentent l'isotherme d'adsorption selon Langmuir de la relation $1/Q_e=f(1/C_e)$ là aussi la valeur de 98%Obtenue pour le facteur ce qui caractérise la linéarité du tracé est estimée suffisamment acceptable pour pouvoir affirmer que cet isotherme obéit bien à ce modèle.

Conclusion générale

Conclusion générale

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines :

Chimie des matériaux (l'utilisation de charbon), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux).

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de charbon dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants.

La caractérisation physico-chimique de charbon a montré quelques différences caractéristiques concernant la granulométrie, la composition chimique, et la morphologie de surface. Les cinétiques d'adsorption des adsorbats (benzoate de sodium et l'aniline) sur le charbon (brute et active)

L'adsorption des polluants sur ce charbon est un processus spontané et exothermique caractérisé par un désordre du milieu.

Les capacités d'adsorption de l'aniline sur charbon active et brute de peuvent être définie par Le charbon traité avec de H_2SO_4 donne des meilleurs résultats parmi les adsorbants étudiés.

Dans ce mémoire, nous utilisons des expériences pour étudier des types spécifiques de charbon commercial car il est très efficace dans le domaine du traitement chimique.

La présente étude montre que les charbons actifs pourraient être utilisés pour l'élimination des polluants en solution aqueuse.

Le meilleur agent activant dans nos conditions de travail est la soude. La théorie de Freundlich permet de mieux dans notre étude.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Référence

- [1] Institut national de la recherche et de la santé (INRS). (2006). Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, Adsoption. Edition : 4263
- [2] Weckhuysen B.M., Wachs C.P., Schoonheydt R.A. (1996). Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. Chem. Rev. p3327-3349.
- [3] Weber W.J., Vanvielt B.M Ann. (1980). Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor, 1, 15.
- [4] Melle YAKOUBI Kahina ,M elle SAMI Lidya, 2015. Valorisation des eaux usées épurées de la STEP de boukhalfa en agriculture : Impact sur le rendement de quatre espèces céréalières. - Approche Expérimentale, PP 03
- [5] Mme : GUERMAH DJEDJIGA et TADJADIT KARIMA ;2016 ; Evaluation de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux brutes et traitées du barrage Taksebt (cas de la station monobloc). pp 05
- [6] A.ADEL KARA, « Contribution à l'étude d'un modèle dynamique de contournement d'un
- [7] M. SFORZINI, «Cigre discussion group 33 », paris 1970, pp92-31.
- [8] Mayet J. « La pratique de l'eau » Paris 2eme édition.
- [9] F. Edeline, 1993, «Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5 » Paris.
- [10] T. DEBIECHE, Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle, présenté pour l'obtention de doctorat en Hydrogéologie et Environnement, U. F. R. des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté, 2002.
- [11] Olivier Atteia «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier, (2005)
- [12] KHALFAOUI AMEL THèse DOCTORAT EN SCIENCES EN GENIE DES PROCÉDES Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE 2012
- [13] CHABANE Dahmane ,BENT CHAKAL Hakim .2007. Etude du comportement électrique d'un isolateur plat en verre pollué et soumis à une tension alternative.PP25

Références bibliographiques

- [14] Hayat SI TAYEB Karim TITOUCHE,2016. Influence de la pollution sur la tension de contournement des isolateurs sous tension alternative. Génie Electrique .PP 22
- [15] Mémoire de Master Filière : Sciences Biologique Option : Pharmacologie Moléculaire Thème Présenté par : ABBOU Soumia Soutenu le : 11 juin 2016
- [16] Mémoire de fin d'études En vue de l'obtention du diplôme de MASTER Option : Biochimie Appliquée Présenté par Melle ABDOUNE Sabrina et Melle MEZAGUER Tassadit 2015
- [17] Fiche de données de sécurité selon le Règlement (CE) no 1907/2006 (REACH), modifié par le règlement no 2015/830/U date d'établissement : 16.10.2019
- [18] SODIUM BENZOATE ET MIT Louis1Nicolas Gombault Présentée le 10/12/2014
- [19] QUATTRUCCI et MASCI, 1992
- [20] ANONYME 11, 2013
- [21] Mémoire de fin d'études En vue de l'obtention du diplôme de MASTER Option : Biochimie Appliquée Présenté par Melle ABDOUNE Sabrina et Melle MEZAGUER Tassadit 2015
- [22] ccs2018.pdf,Marilou 10/07/2018
- [23] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Aniline>
- [24] Article in Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement · Septembre 2017
DOI: 10.1016/j.admp.2017.05.006
- [25] Toufik CHOUCANE.2009. SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET APPLICATION DE MATÉRIAUX CATALYTIQUES.PP10
- [26] S.SALVADOR, Pozzolanitic Properties of flash-calcined kaolinite, a comparative study with soak-calcined products, Cement and Concrete research, vol. 25(1), 102-112,1995.
- [27] Toufik CHOUCANE.2009. SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET APPLICATION DE MATÉRIAUX CATALYTIQUES.PP10
- [28] *L. Meljac*, 2004, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne.

Références bibliographiques

- [29] J. Omlin, L. Chesaux, 2010, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lause
- [30] Smisek M., Cerney S., Elsevier Publishing Company Amsterdam, (1970).
- [31] Soyinka V. L. and Weber W. J., J. Environ SciTech. 1, 228-234, (1967).
- [32] De Lat. J., Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Université de Poitiers, Thèse de doctorat de 3ème cycle, (1988).
- [33] Bouziane N. (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole Par voie photochimique et par adsorption sur La bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de magister, université mentouri de Constantine, p15-27.
- [34] Desjardins R, 1990.le traitement des eaux, deuxieme édition revue et enrichie Montréal.
- [35] Creanga C M, 2007. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat. École
- [36] Villa p, 2003. La culture de l'olivier. Edition De Vecchi S.A. Paris.(78)
- [37] Yahiaoui N, 2012.Mémoire de Magister. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif.(80)
- [38] Lemarchand D ,1981.Thèse de Doctorat. Contribution a l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif, Université de Renne, France.(53)
- [39] Memento technique de l'eau. 9ème Edition (1989).
- [40] Jelly M., Information Chimie, 166, 157-171 (1977)
- [41] Cookson J.T., Adsorption Mechanismes: the chemitry of organic adsorption on activated . Edited by chrimisinoff P. N. and Ellerbush F ;"carbon adsorption Haudbook"carbon, in Ann Arbor science, USA, (1978).
- [42] A., Swiatkowski. M. Pakula. "Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behavior in the presence of lead (II) ions". (2004). vol. 42, pp. 3057-3069.

Références bibliographiques

- [43] Aksas H, 2013. Thèse de Doctorat. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels.(4)
- [44] EDELINE F. 1992. L'épuration physico-chimique des eaux: théorie et technologie. Edition Cebedoc, Lavoisier.
- [45] B. Park., Y. "Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution", Water Research. (2000). vol. 36, pp. 350-355.
- [46] CHITOUR C E. PHYSICO-CHIMIE DES SURFACES. 2ème édition. ALGER : OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES. (2004)
- [47] SEDIRA N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. MAGISTER. Université Mohamed Chérif Massalia Souk-Ahras. (2013).
- [48] CARDOT C. 1999. Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus. Edition Ellipses.
- [49] Boulkrah H, 2008. Mémoire de Magister. Etude comparatives de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. (19)
- [50] Fernando O, Boubane H, 2001. Influence des alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides aminés sur charbon actif. Laboratoire des sciences de l'eau et de l'environnement, France, C.R.Acad. SCI, Chimie/Chemistry.4, 879-883.(41)
- [51] M. Lopez-Ramon V. Stickle., F. Moreno -Castillo., C. Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon, 37. (2000). pp. 1215-1221
- [52] RIAZ Q, ABDUL HAMEED R. 2002. A study of adsorption of phénol by activated carbon from aqueous solutions. Turk J Chem.
- [53] Sahraoui N, 2012. Etude de l'adsorption des composés phénologiques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite, et charbon actif. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [54] C. Giles, D. Smith, J. Colloid intern. Sci. (1974).47, 755-765.
- [55] G. Limousine, J. P. Gaudi, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès , M. Krimissa, "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement", Applied Geochemistry

Références bibliographiques

- [56] C.M. Creanga, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non Biodégradables (Par adsorption puis oxydation catalytique) », thèse doctorat, université de Toulouse, (2007).
- [57] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, "Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications", Academic Press, 1999.
- [58] CHITOUR C E. PHYSICO-CHIMIE DES SURFACES. 2ème édition. ALGER : OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES. (2004).
- [59]. Dipa G., Krishna G. B., J. Applied Clay Science, 20, 295-300, (2002)
- [60] Demirbas A., Sari A., Isildak O., J. hazardous Materials B, 135, 226-231, (2006)
- [61] Nait Merzoug N, 2014. Application des tiges de dates dans l'adsorption de pollution Organique. Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de magister, Université Mohamed Cherif Massada Souk-Ahras. Algérie.(62)
- [62] MESSAOUDENE Hassiba, REKIBI Safia 2014. Adsorption du phénol et du benzène sur charbons activés issu du bois de chêne zeen et du grignon d'olives
- [63] Bouchemal F , Achour S , 2007.Essai d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. Lartyss journal. ISSN 1112-3680, n° 06.pp.81-89.(16)
- [64] TATEMANTE F. Adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'olivier De la région de Tazmelte. Mémoire de Master. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. (2014).
- [65] CHIKHI Khalid.2013, adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla.
- [66] M lle. DAHEB Zohra MEMOIRE DE MASTER 2012 Option : Chimie de l'environnement
- [67] KHALFAOUI Amel.2012, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orange et de banane, thèse de doctorat, université Mentouri Constantine.
- [68] Louis Robert, operation unitaire adsorbants industriels(charbon actif)J2 , technique de l'ingénieur génie chimique ,ISSN 0246-005X,p2730-9,1983
- [69] O.bechiri, M.E. samar, M. abbessi, 'dépollution d'un effluent charge du phénol en utilisant l'extraction par membrane liquide Émulsionnée, B.P12 ,23000

