

Université Kasdi Merbeh Ouargla

Faculté des Sciences et de la Technologie et Science de la matière

Département de Génie des Procédés



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté Par : BOULAAJOUL Soumia

Thème

**Etude cinétique de l'adsorption statique du
4-Nitrophénol sur charbon actif commercial
(NC60)**

Soutenu le : 15/06/2013

Devant le jury :

Mr. LAADJEL Segni	Pr	Président	UKMO
Mr. BAAMEUR Lotfi	MAA	Examineur	UKMO
Mr. SEKIRIFA M ^{ed} Lamine	MAA	Rapporteur	UKMO

Année Universitaire : 2012 /2013

Remerciements

Ce travail a été réalisé laboratoire de biogéochimie des milieux désertiques de l'université Kasdi Merbah Ouargla.

*Je tiens à remercier en premier lieu Mr **SEKIRIFA MOUHAMED LAMINE** de nous avoir proposé et dirigé ce travail.*

Je tiens à remercier les membres d'avoir accepté juger ce travail.

*J'exprime mes remerciements à tous les membres du laboratoire biogéochimie des milieux désertiques pour leur accueil chaleureux pendant la période de mon stage particulièrement M^{elle} **HOURIA MESROUK**.*

Je remercie également tous les enseignants du département de génie des procédés de l'université Kasdi Merbah Ouargla.

Mes remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Sommaire :

Introduction générale	02
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-1-Généralités sur l'adsorption	04
I-1-1-Définition de l'adsorption	04
I-1-2-Types d'adsorption	04
I-1-3- Facteurs influençant l'adsorption	05
I-1-4-Adsorbants	05
I-1-5-Isotherme d'adsorption	06
I-1-6-Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption	08
I-1-7-Cinétique d'adsorption	09
I-2-Présentation du 4-Nitrophénol	10
I-2-1-Définition	10
I-2-2-Utilisations	10
I-2-3-Effet sur la santé	10
I-2-4-Précautions	10
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	
II-1-Introduction	14
II-2-Matériels	14
II-2-1-Appareillages utilisés	14
II-2-2- Produits utilisés	14
II-3-Technique d'analyse	15
II-4-Préparation des solutions	15
II-5-Etude de l'effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption	15
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	
III-1-Courbe d'étalonnage	18
III-2-Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption	18
III-2-1-Effet de temps de contact et la masse d'adsorbant	18
III-2-2-Effet de la vitesse d'agitation	19
III-3-Etude de l'isotherme d'adsorption	20
III-4-Modélisation mathématique des résultats	21
III-5-Etude de la cinétique d'adsorption du 4-NP	23
III-5-1-Mécanisme de diffusion	23
III-5-2-Modèle de pseudo- second- ordre (Blanchard)	25
Conclusion générale	27

LISTES DES FIGURES

N°	Titre de la figure	Page
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE		
(I-1-5)	Les quatres types d'isothermes	07
(I-1-7)	Etapas de transfert de masse pour l'adsorption sur (CA)	09
CHPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION		
(III-1)	Courbe d'étalonnage du (4-NP)	18
(III-2-1)	Effet de temps de contact et la masse du (CA).	19
(III-2-2)	Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption	20
(III-3)	Isotherme d'adsorption du (4-NP) sur CA (NC60)	21
(III-4-1)	Isotherme de Langmuir	22
(III-4-2)	Isotherme de Freundlich	23
(III-5-1)	Modèle de diffusion intra-granulaire du 4-NP sur CA(NC60)	24
(III-5-2)	Modèle pseudo- second -ordre du 4-NP sur CA(NC60)	25

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre du tableau	page
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE		
(I-1-2)	Différences entre l'adsorption physique et chimique	04
(I-1-4)	Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	06
(I-1-6)	Principaux modèles « mono soluté »	09
(I-2-3)	Les voies d'exposition possibles par le 4-NP et leurs effets sur la santé	10
(I-2-4)	Précautions à prendre contre la toxicité du p-NP	11
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES		
(II-2-2-a)	Caractéristiques du CA(NC60)	14
(II-2-2-b)	Propriétés physico-chimiques du P-NP	14
(II-5)	Conditions opératoires du processus d'adsorption du 4-NP sur CA (NC60)	16
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION		
(III-2-2)	Effet de la vitesse d'agitation	19
(III-3)	Résultats d'isotherme d'adsorption du (4-NP)	20
(III-4-1)	Paramètres équationnels du modèle de Langmuir	21
(III-4-2)	Paramètres équationnels du modèle de Freundlich	22
(III-4-3)	Constantes relatives aux deux modèles	23
(III-5-1)	Résultats de diffusion intra-granulaire	24
(III-5-2)	Résultats du modèle pseudo-second ordre	25

LISTE DES SYMBOLES

CA	Charbon actif	
NC60	Charbon actif commercial	
P-NP	Para-Nitrophénol	
4-NP	4-Nitrophénol	
C₀	Concentration initiale en soluté	mg/g
C_e	Concentration du soluté à l'équilibre	mg/g
C_{0opt}	Concentration initiale en soluté optimale	mg/g
K_F	Constante de Freundlich	mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ l ⁿ g ⁻¹
K_L	Constante de Langmuir	l/mg
K_P	Constante de diffusion intra-particulaire	min ^{0.5}
K₂	Constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo-second ordre	g/mg min
Q_e	Quantité du soluté retenue à l'équilibre par unité de masse de charbon	mg/g
Q_m	Quantité maximale du soluté retenue par unité de masse de charbon	mg/g
q_t	Quantité adsorbée à un instant (t) par unité de masse de charbon	mg/g
t	Temps	min
t_{opt}	Temps optimal	min
T	Température	°C
X	Quantité de soluté adsorbée	mg
DO	Densité optique	tr/min
v_a	Vitesse d'agitation	ml
V	Volume de la solution	
m	Masse du charbon actif	g
m_{opt}	Masse du charbon actif optimal	g
n	constante de Freundlich associée à l'affinité de l'adsorption	
R²	Coefficient de corrélation	
ppm	Partie par million	mg/l
h	Vitesse initiale d'adsorption	mg/g min
K_T	Constante de Temkin	
R	Constante des gaz parfaits	J/mol °C
ΔQ	Chaleur d'adsorption	

Introduction générale

Introduction générale:

Une des conséquences de l'impact humain sur ce qui l'entoure est la pollution des eaux issues de l'agriculture et de certaines industries (teintures, produits pharmaceutiques, etc...). Forte consommatrice de produits chimiques, l'agriculture a un impact considérable sur les milieux aquatiques. L'usage de pesticides, produits extrêmement nocifs aux êtres vivants, entraîne une dissémination de ces substances dans des milieux aquatiques, souterrains ou de surface, et provoque la mort de certaines espèces animales. Les nitrates et les phosphates, contenus en fortes quantités dans les engrais, entraînent des problèmes d'eutrophisation. Le fort développement de bactéries ou d'algues de surface, qui trouvent dans les nitrates et les phosphates les éléments nécessaires à leur développement, entraîne un manque d'oxygène dissous dans l'eau, ce qui conduit au final à la destruction de toute vie animale ou végétale en dessous de la surface.

Les dérivées phénoliques sont des sous produits pétroliers classés parmi les polluants majeurs selon l'Agence de Protection de l'Environnement [1,2]. Le 4-Nitrophénol en est un exemple. Il pénètre dans l'environnement par les eaux usées et les eaux agricoles. De plus il est soluble, stable dans l'eau donc il peut affecter les sols. Il a un effet nuisible sur la santé publique; il est mutagène et cancérigène et il s'accumule dans la chaîne alimentaire.

Dans la recherche de nouvelles méthodes d'élimination ou de transformation de ces polluants, l'adsorption semblerait être une méthode de choix. Les charbons actifs sont parmi les adsorbants les plus utilisés dans le traitement des effluents toxiques. La compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'élaboration de tels matériaux est une étape primordiale. Grâce à la révolution spectaculaire que connaissent les techniques d'analyse ces derniers temps, la modélisation de ce genre de phénomène est devenue de plus en plus contrôlable.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre contribution. Il s'agit d'étudier la cinétique d'adsorption du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60) et de déterminer sa capacité absorbante.

Pour ce faire, nous avons divisé ce travail en trois chapitres. Le premier est consacré à une synthèse bibliographique sur l'adsorption et le 4-Nitrophénol. Nous présentons dans le deuxième les techniques d'analyse impliquées dans cette étude. Le troisième chapitre sera dévoué à la discussion des résultats.

CHAPITRE I:
Synthèse bibliographique

I-1- Généralités sur l'adsorption :**I-1-1-Définition :**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide (gaz/liquide) vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat. Le solide, qui est le siège de l'adsorption s'appelle adsorbant [3].

I-1-2-Types d'adsorption :

Selon la nature de la liaison adsorbat- adsorbant, on distingue deux types d'adsorption :

- Adsorption physique (physisorption)
- Adsorption chimique (chimie sorption)

✓ Adsorption physique :

Dite physisorption. C'est un phénomène réversible résultant de l'existence des forces d'attractions électrostatique de type "Van der waals". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible. Elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol [3,4].

✓ Adsorption chimique :

Dite chimie sorption. C'est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/ mol [3,4].

La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau suivant.

Tableau I-1-2: différences entre l'adsorption physique et chimique [4].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5à10Kcal/mol	20à100Kcal/mol
Température de processus	Inférieur à la température d'équilibre	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfait	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche

I-1-3- Facteurs influençant sur l'adsorption :**✓ La surface spécifique :**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [3].

✓ La température :

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [3,12].

✓ Le PH :

Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption [3].

I-1-4- Adsorbants :**✓ Charbon actif :**

Disponible en poudre ou en grains, le charbon actif est obtenu par traitement spécial (pyrolyse) de charbons naturels (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de coco carbonisé). Après traitement, le charbon actif dispose d'une surface spécifique de l'ordre de 500 à 1000 m²/g avec des pores de 10 à 60 Å, une faible densité apparente (0,5 Kg par litre) et surtout deux propriétés principales : un pouvoir adsorbant et un pouvoir catalyseur [5].

✓ Tamis moléculaires :

Du groupe des aluminosilicates cristallins, les tamis moléculaires appartiennent à la famille des minéraux connue sous le nom de zéolites. Leur structure cristalline consiste essentiellement en un squelette tridimensionnel de tétraèdres SiO₄/AlO₄, reliés entre eux la mise en commun d'atomes d'oxygène. Le diamètre effectif des pores est de 3 à 5 Å pour les tamis moléculaires commercialement appelés « type A » et de 8 à 11 Å pour ceux de type X. Les tamis moléculaires permettent la séparation des molécules d'un mélange d'après leur taille et leur forme, par exemple des hydrocarbures à chaîne linéaire et des hydrocarbures à chaînes ramifiées ou des hydrocarbures cycliques [5].

✓ **Gel de silice :**

Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m², dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å. Il s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement à la déshydratation des gaz et liquides et également au fractionnement des hydrocarbures [5].

Le (I-1-4) regroupe les principaux adsorbants utilisés dans l'industrie et leurs caractéristiques.

Tableau I-1-4 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [9].

Adsorbant	Surface BET (m ² /g)	Volumes des micropores (cm ³ /100g)	Diamètres des micropores (Å)
Charbon actif	300-500	50-60	10-30
Alumine activée	250-350	20-35	10-80
Silica gel	700-850	40-50	22-26
Zéolites 3A (K)	500-600	28	3
Zéolites X ou Y(Ba)	500-600	30	10

I-1-5- Isothermes d'adsorption :

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté retenue par le solide (Q_e) et la concentration à l'équilibre en soluté (C_e). On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoires effectués à une température constante.

On peut calculer la quantité de soluté adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

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

Où

V : Volume de la solution(l) ;

m : Masse de solide adsorbant utilisé (g) ;

C_0 : Concentration initiale en phase liquide (mg/l) ;

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

Les isothermes d'adsorption les plus couramment exploitées sont illustrées sur la (figureI-1-5) :

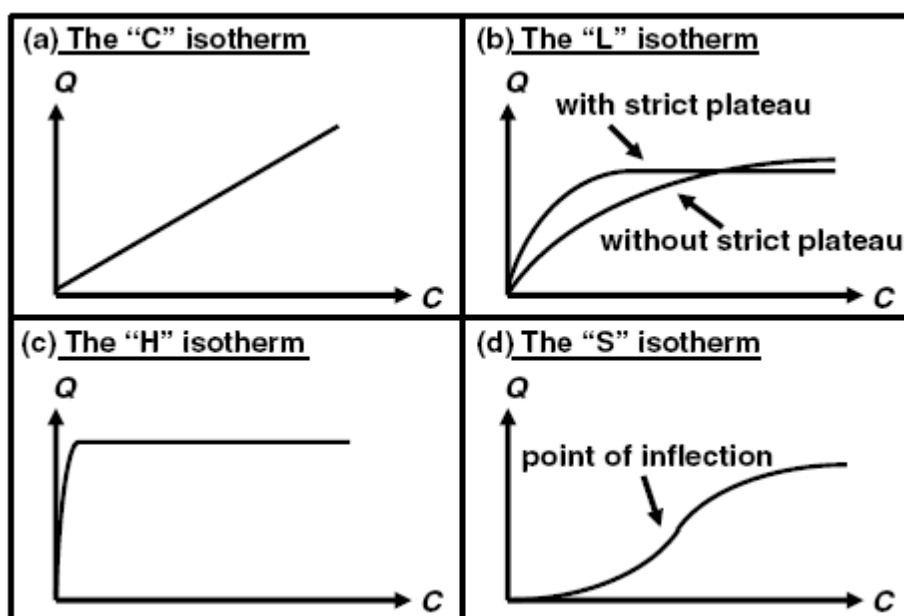


Figure I-1-5 : Les quatre types d'isothermes [6].

- ✓ La forme H, dite de « haute affinité » ;
- ✓ La forme L, dite de « Langmuir » ;
- ✓ La forme C, dite de « partition constante » ;
- ✓ La forme S, dite « sigmoïdale » [6].

La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée.

C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.

La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau.

L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles [6].

I-1-6-Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption :

✓ **Modèle de Langmuir :**

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ;

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins [6].

Il est décrit par l'expression suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

✓ **Modèle de Freundlich :**

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution [6].

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^n$$

✓ **Modèle de Temkin :**

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des

systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement ;

Cette linéarité peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante.

$$Q_e/Q_m = (RT)/(\Delta Q) \cdot \text{Ln}K_T \cdot C_e$$

La modélisation des isothermes d'adsorption est une approche pratiquement intéressante. Les formes possibles peuvent être linéaire ou non linéaire comme est montré sur le tableau suivant :

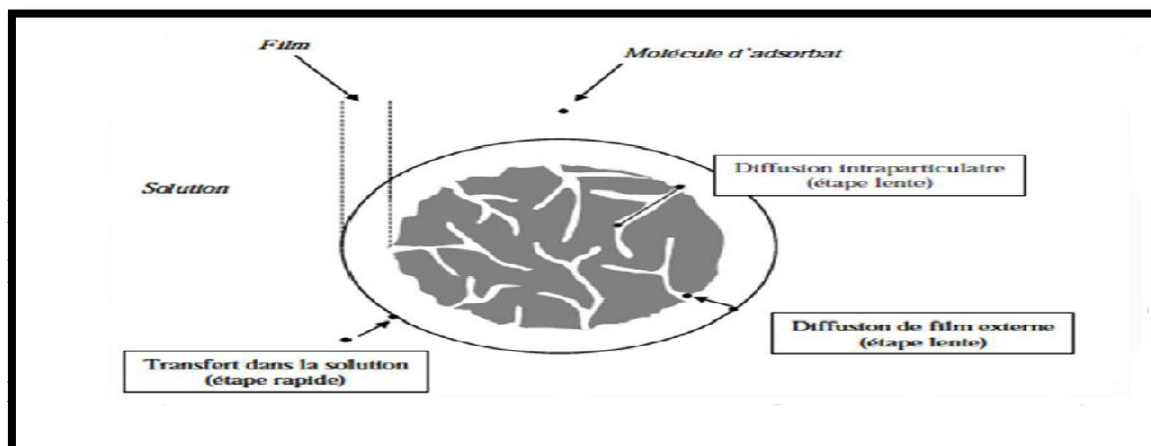
Tableau I-1-6 : Principaux modèles « mono soluté »

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire
Freundlich	$Q_e = K_F \cdot C_e^n$	$\text{Ln}(Q_e)$ $= \text{Ln}(K_F) + \text{Ln}(C_e)$
Langmuir2	$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L}$
Temkin	$Q_e/Q_m = (RT)/(\Delta Q) \cdot \text{Ln}K_T \cdot C_e$	$B_T \text{Ln}K_T + B_T \text{Ln}C_e$ (Avec $B_T = \frac{Q_m}{\Delta Q} RT$)

I-1-7-Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption sert à la description du processus d'adsorption d'un fluide sur une surface solide jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Le mécanisme d'adsorption sur un solide poreux peut être décomposé en trois étapes essentielles que l'on montre sur la figure(I-1-7):

- 1- Diffusion du soluté du volume de la solution vers la surface externe de l'adsorbant ;
- 2- Si l'adsorbant est poreux, le soluté pénètre dans le volume du solide des adsorbats à travers les pores de l'adsorbant vers les sites actifs ;
- 3- Fixation du soluté sur un site actif et ce par formation d'une liaison physique ou chimique [3].



benzylique. Sa formule moléculaire est $C_6H_5NO_3$. Le 4-Nitrophénol est un solide très stable d'odeur caractéristique. Il apparait sous forme de cristaux de couleur jaunes pâles [7].

I-2-2-Utilisation :

Le 4-NP rentre dans plusieurs industries telles que :

- ✓ La fabrication des teintures et des textiles ;
- ✓ Matière première pour la synthèse des pesticides ;
- ✓ La synthèse et la dégradation des produits pharmaceutiques ;
- ✓ La synthèse des peptides et les esters carboxyliques [1 ,9 ,10].

I-2-3-Effet sur la santé:

Le tableau (I-2-3) résume les principaux effets du 4-NP sur la santé.

Tableau I-2-3 : Les voies d'exposition possibles par le 4-NP et leurs effets sur la santé[7].

Voies d'exposition probables	Conséquences
✓ Contact avec les yeux	✓ Provoquer des brûlures aux yeux.
✓ Contact avec la peau	✓ Brûlures de la peau. ✓ Peut être nocif si absorbée.
✓ Inhalation	✓ Nocif.
✓ Ingestion	✓ Nocif.

I-2-4-Précaution :**✓ Précaution personnelles :**

Il existe certains points qu'on doit prendre en considération lors de l'utilisation de ce produit dangereux.

Tableau I-2-4 : Précautions à prendre contre la toxicité du p-NP

Types de protection	Les précautions à prendre
Protection des yeux	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Porter des lunettes de protection chimique. ✓ Prévoir un bain oculaire à proximité de tout endroit où un contact avec les yeux est possible.
Protection des mains	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Prendre toutes les précautions en vue d'éviter tout contact avec la peau. ✓ Porter des gants résistants aux produits chimiques.
Protection du corps	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Porter un vêtement de protection approprié. ✓ S'il y a risque d'éclaboussures, porter des vêtements de protection. ✓ Rincer rapidement la peau contaminée. ✓ Laver les vêtements contaminés et nettoyer l'équipement de protection avant de les utiliser de nouveau. ✓ Prévoir une douche de sécurité à proximité de tout endroit où un contact avec la peau est possible.
Protection respiratoire	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Éviter de respirer la vapeur ✓ Utiliser un équipement de protection respiratoire approuvé (masque complet recommandé) si la limite d'exposition est dépassée. ✓ Respecter les limites d'utilisation de l'appareil respiratoire données par le fabricant.
Aération	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Assurer une ventilation naturelle ou mécanique afin de minimiser l'exposition. ✓ Si possible utiliser une ventilation locale par air aspiré aux sources de contamination de l'air.

✓ Précaution environnementales:

Tout ce qu'on peut faire est d'éviter la contamination des égouts et des cours d'eau comme premier pas [7].

CHAPITRE II: Matériels et méthodes

II-1-Introduction :

Ce chapitre est consacré à la description du matériel et d'analyse utilisées pour l'identification du soluté (4-Nitrophénol) avant et après adsorption.

I-2-Matériels :

II-2-1-Appareillage utilisé :

L'appareillage utilisé dans cette étude est le suivant :

- ✓ Balance analytique type « sartorius »
- ✓ PH-mètre type « PHB-1 portable PH Meter »
- ✓ Agitateur magnétique
- ✓ Spectrophotomètre UV-visible :

II-2-2-Produits utilisés :

Les tableaux (II-2-2-a) et (II-2-2-b) résument les caractéristiques du charbon actif commercial (NC60) et les propriétés physico-chimiques du 4-NP respectivement.

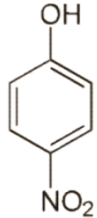
- ✓ Charbon actif commercial (NC60)

Tableau II-2-2-a: Caractéristiques du CA(NC60) [8].

Propriétés	Valeur
S_{BET} (m^2)	1245
Volume poreux (cm^3/g)	0,667
Volume microporeux (cm^3/g)	0,434
Diamètre moyen des pores (nm)	2,28

✓ 4-Nitrophénol

Tableau II-2-2-b : Propriétés physico-chimiques du P-NP [7].

Nom	4-Nitrophénol , P-Nitrophénol
Formule brute	$C_6H_5NO_3$
Structure chimique	
Etat physique	Solide cristallin
Couleur	Jaune pâle
Masse molaire (g/mol)	139.11
Densité à 20C	1.48
Solubilité dans l'eau à $T \approx 20\text{ }^\circ\text{C}$ (mg/l)	11600
pKa	7.15
Température d'ébullition ($T_{\text{éb}}$)	$279\text{ }^\circ\text{C}$
Température de fusion (T_f)	$169\text{ }^\circ\text{C}$
Coefficient d'extinction (ϵ 253,7 nm) L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	1514
Réactivité vis-à-vis de .OH ($M^{-1}.s^{-1}$)	3.8×10^9

II-3-Technique d'analyse :

Toutes analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (UV-120-02) type : Helios Gamma. La longueur d'onde maximale du 4-NP est de 316,8nm.

La mesure de la densité optique basée sur la loi de Lambert- Beer suivante :

$$DO = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon LC$$

Où

DO : La densité optique ;

I_0 et I : Intensité du faisceau de la lumière monochromatique de la longueur d'onde donnée respectivement à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence remplie en solution ;

ϵ : Coefficient d'extinction de la substance en l/g cm ;

L : Longueur de la cellule (la cuve) en cm ;

C : Concentration de la solution g/l.

II-4-Préparation des solutions :

Cinq solutions de 4-NP de concentration (50, 100, 200, 300, 400 ppm) dans l'eau distillée ont été préparées à partir d'une solution mère de concentration 500ppm.

II-5-:Etude de l'effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption :

Pour étudier l'équilibre et la cinétique d'adsorption en mode batch et une température constante $31 \pm 0,5$ °C, on va suivre la méthodologie suivante :

L'étude de l'effet de contact est effectuée par différentes masses d'adsorbant (0,1 0,2 0,3 0,5g) pour traiter des solutions de 20ml à une concentration du 4-NP de 100mg/l, et agitées à 250tr/min.

Des prélèvements sont effectués chaque dix minute jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Par contre, l'effet de concentration initiale est effectué à différentes concentrations du 4-NP (50, 100, 200, 300, 400, 500mg/l). La masse d'adsorbant 0,1g et $t = t_{opt}$.

La variation de la vitesse d'agitation sera effectuée dans l'intervalle (100-750tr/min).

Le tableau (II-4) résume les paramètres étudiés et leurs conditions opératoires.

Tableau II-4: Conditions opératoires du processus d'adsorption du 4-NP sur CA (NC60).

Paramètres à optimiser	Conditions opératoires
Temps de contact et la masse du charbon	<p>V=20ml $C_0=100\text{ppm}$ $t(\text{min})=10-20-30-40-60-90$ $m(\text{g})=0,1-0,2-0,3-0,5$ $v_a=250\text{tr/min}$ $T=31\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{PH}=7,60$</p>
Concentration initiale en 4-NP	<p>V=20ml $C_0(\text{ppm})=50-500$ $t(\text{min})=t_{\text{opt}}$ $m(\text{g})=m_{\text{opt}}$ $v_a=250\text{tr/min}$ $T=31\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$</p>
Vitesse d'agitation	<p>V=20ml $C_0(\text{ppm})=C_{0\text{opt}}$ $t(\text{min})=t_{\text{opt}}$ $m(\text{g})=m_{\text{opt}}$ $v_a(\text{tr/min})=100-250-500-750$ $T=31\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{PH}=7.1$</p>

CHAPITRE III:

Résultats et discussion

III-1-Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage du 4-Nitrophénol a été obtenue en employant des solutions du 4-Nitrophénol de concentration comprises entre 2,5 et 50 ppm. La Figure (III-1) indique une relation linéaire entre la densité optique et la concentration avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,998$.

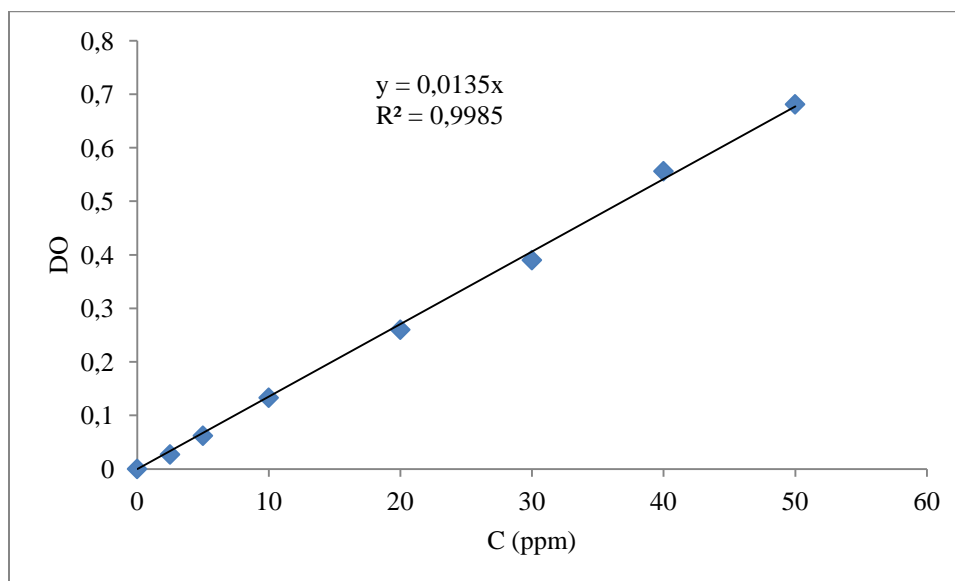


Figure III-1 : Courbe d'étalonnage du (4-NP) dans une solution aqueuse 316,8nm.

III-2-Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption :

III-2-1-Effet de temps de contact et la masse d'adsorbant :

Lorsque la masse du (CA) augmente de 0,1 à 0,5g la quantité adsorbée diminue de 19,23 à 3,98mg/g et aussi le temps d'équilibre diminue de 40 à 20min.

Ça peut être expliqué par le fait que, pour une certaine quantité de soluté, l'augmentation de la surface spécifique engendre une diminution de la quantité adsorbée par gramme de solide, et une augmentation de la quantité du soluté éliminée de la solution et par conséquent une diminution du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

La figure (III-2-1) représente la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes masses d'adsorbant.

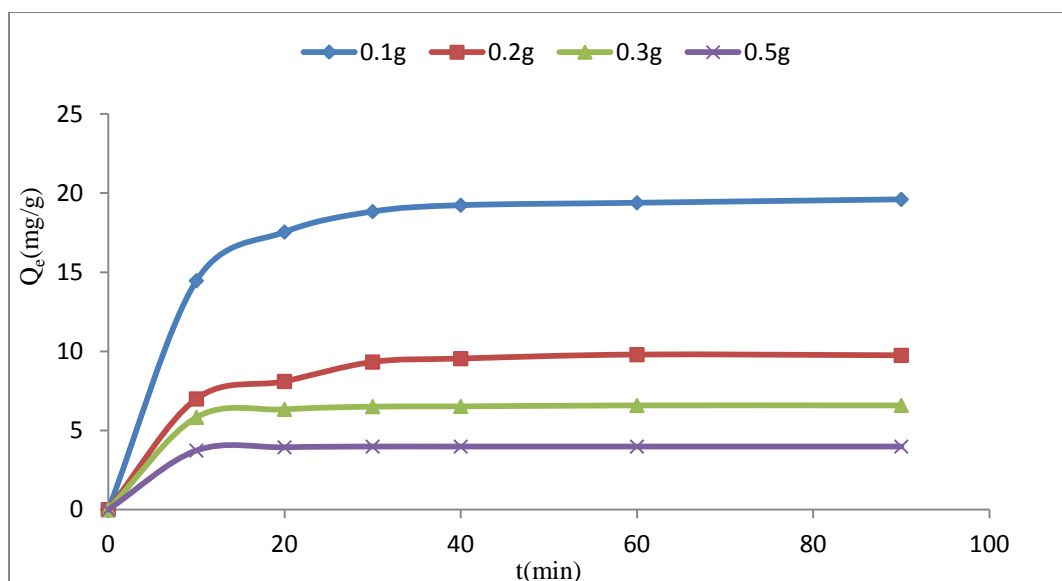


Figure III-2-1 : Effet de temps de contact et la masse du (CA).

III-2-2-Effet de la vitesse d'agitation :

Les résultats obtenus montrent que la vitesse d'agitation influe peu sur la capacité d'adsorption de 250 à 750 tr/min.

Ça peut être expliqué par le fait que, pour une faible vitesse d'agitation il y a une limitation diffusionnelle externe et après cette vitesse la résistance au transfert de matière peut être négligeable.

La figure (III-2-2) représente la variation de la quantité adsorbée en fonction de la vitesse d'agitation.

Tableau III-2-2 : Effet de la vitesse d'agitation.

v_a (tr/min)	C_e (ppm)	X (mg)	Q_e (mg/g)
100	281,23	4,38	43,75
250	60,62	8,79	87,88
500	58,85	8,82	88,23
750	40,62	9,19	91,88

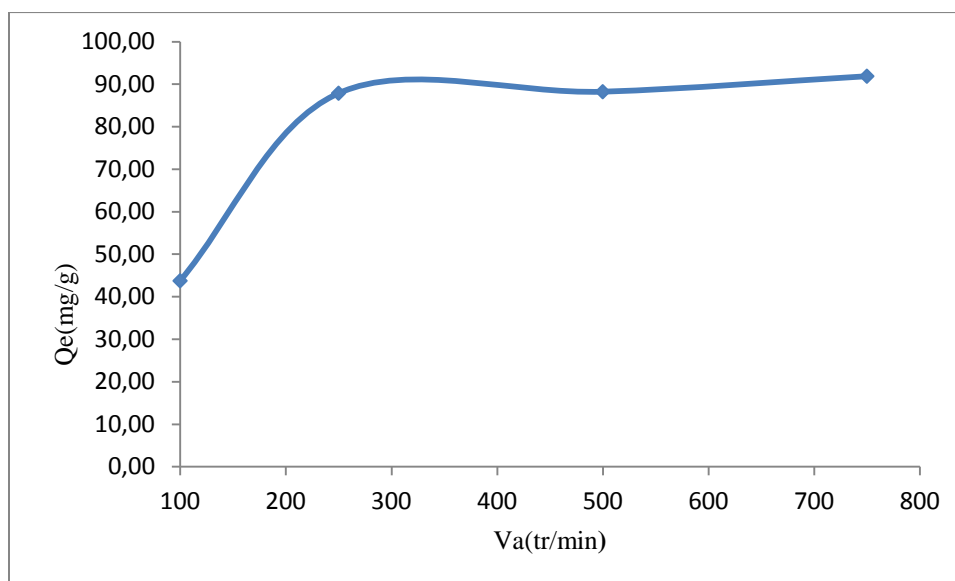


Figure III-2-2 : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption.

III-3-Etude de l'isotherme d'adsorption :

Pour déterminer le type d'isotherme qui correspond à l'adsorption du (4-NP) sur CA (NC60), nous avons représenté la variation de la quantité du (4-NP) adsorbée par gramme du CA à l'équilibre Q_e (mg/g) en fonction de sa concentration à l'équilibre en (mg/l) (figure (III-3)). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III-3).

Tableau III-3 : Résultats d'isotherme d'adsorption du (4-NP).

C_0 (ppm)	C_e (ppm)	X (mg/g)	Q_e (mg/g)
50	1,31	0,97	9,74
100	6,31	1,87	18,74
200	12	3,76	37,6
300	16,83	5,67	56,72
400	35,69	7,29	72,86
500	67,46	8,65	85,51

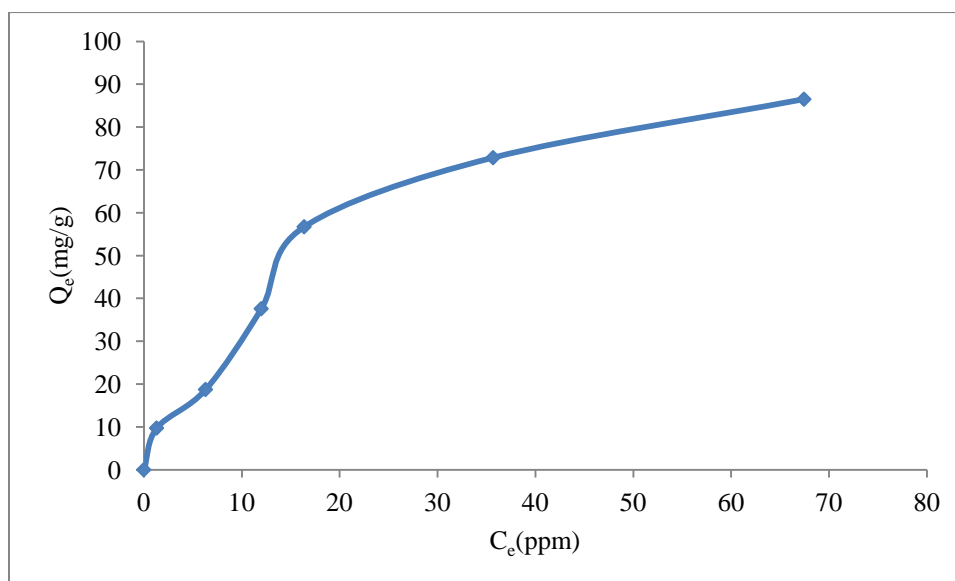


Figure III-3 : Isotherme d'adsorption du (4-NP) sur CA (NC60).

L'isotherme d'adsorption illustrée dans la figure (III-3) montre que l'adsorption du (4-NP) sur CA(NC60) est de type S.

On rappelle que le type S est rencontrée lorsque les molécules de soluté se fixent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement et quand l'adsorption du solvant appréciable. L'isotherme type S traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée [13].

III-4-Modélisation mathématique des résultats :

Pour faire une modélisation mathématique de l'adsorption du (4-NP) sur CA (NC60), nous avons choisis les deux modèles Langmuir et Freundlich. Les paramètres équationnels des deux modèles choisis pour la modélisation mathématique des résultats sont présentés dans ce qui suit.

Tableau III-4-1 : Paramètres équationnels du modèle de Langmuir

C_0 (ppm)	C_e (ppm)	Q_e (mg/g)	C_e/Q_e
50	1,31	9,74	0,13
100	6,31	18,74	0,34
200	12	37,60	0,32
300	16,83	56,72	0,29
400	35,69	77,86	0,49
500	67,46	86,51	0,78

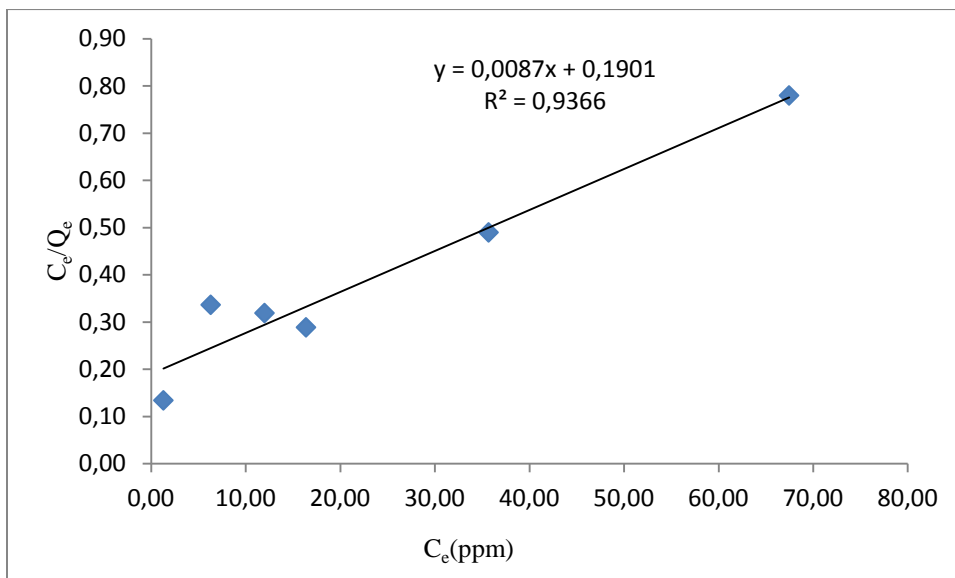


Figure III-4-1 : Isotherme de Langmuir.

Tableau III-4-2 : Paramètres équationnels du modèle de Freundlich.

C_0 (ppm)	$\ln(Q_e)$	$\ln(C_e)$
50	2,28	0,27
100	2,93	1,84
200	3,63	2,48
300	4,04	2,8
400	4,29	3,57
500	4,46	4,21

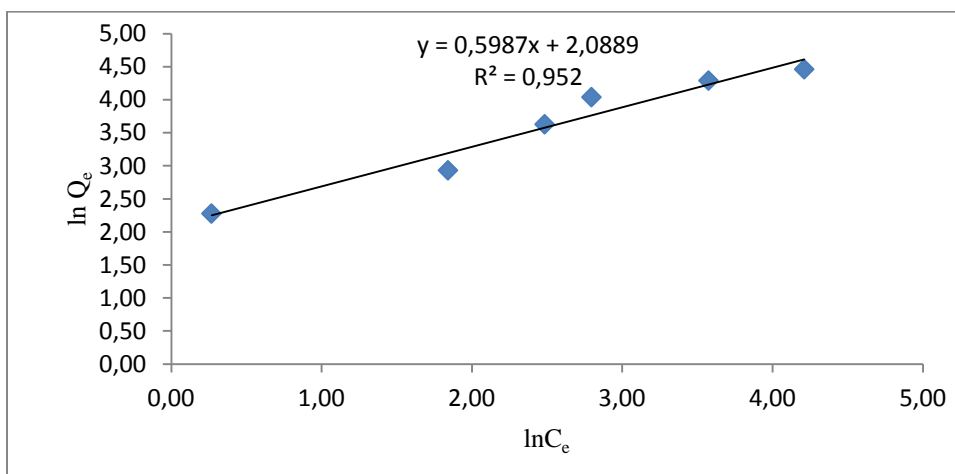


Figure III-4-2 : Isotherme de Freundlich.

Tableau III-4-3 : Constantes relatives aux deux modèles.

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
Q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F (mg/g)	N	R_2
125	0,042	0,936	8,068	0,598	0,952

L'adsorption du 4-Nitrophénol sur charbon actif NC 60 est compatible avec les deux modèles de Langmuir et de Freundlich avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,93. La capacité maximale d'adsorption est 125 et 8 mg/g pour les deux modèles respectivement.

III-5-Etude de la cinétique d'adsorption du 4-NP :

III-5-1-Mécanisme de diffusion :

Le modèle de diffusion intra-particulaire, qui est basée sur la théorie proposé par WEBER et MORRIS montre que la concentration en adsorbat (C_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée a la constante de vitesse (k_p) [5].

$$q_t = K_p \cdot t^{0.5} + C$$

K_p : Constante de diffusion intra-particulaire ;

C : Constante.

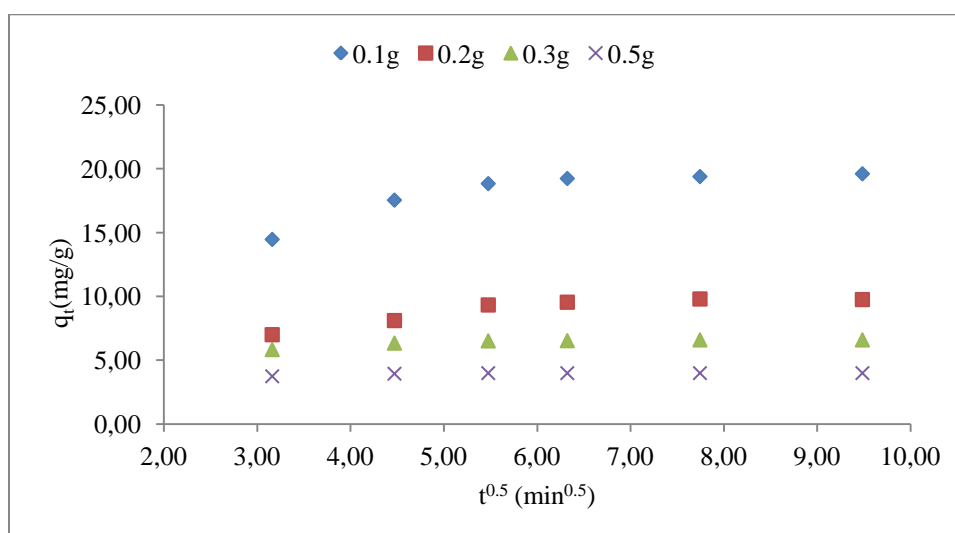
- Si $q_t=f(t^{0.5})$ est une droite qui passe par l'origine ($C=0$), la diffusion intra-granulaire contrôle le processus ;
- Si $q_t=f(t^{0.5})$ est une droite qui ne passe pas l'origine ($C \neq 0$), les deux mécanismes de diffusion intra et extra granulaire attribuent au contrôle de la cinétique ;
- Plus l'ordonnée à l'origine C est grande, plus la contribution à la diffusion extra-granulaire est importante.

Les résultats de diffusion intra-particulaire sont présentés dans le tableau (III-5-1).

Tableau III-5-1 : Résultats de diffusion intra-granulaire.

m(g)	$K_p(\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2})$	C	R^2
0,1	0,717	13,78	0,693
0,2	0,429	6,291	0,748
0,3	0,103	5,759	0,649
0,5	0,029	3,701	0,255

Les droites illustrées dans la figure (III-5-1) ne passent pas par l'origine ($C \neq 0$), ce qui implique que les deux mécanismes de diffusion intra et extra granulaire, attribuent au contrôle de la cinétique d'adsorption du (4-NP) sur CA (NC60).

**Figure III-5-1** : Modèle de diffusion intra-granulaire du 4-NP sur CA(NC60).

III-5-2-Modèle de pseudo- second- ordre (Blanchard) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e} + \frac{t}{Q_e}$$

k_2 : constante de vitesse de pseudo -second - ordre (g /mg min).

- ✓ La pente de la droite, si la linéarité est vérifiée et l'ordonné à l'origine nous donne la constante de vitesse d'adsorption k_2 (g/mg min) et l'inverse de

l'ordonné à l'origine nous donne la vitesse initiale d'adsorption h (mg/g min) en utilisant l'équation suivante: $h = k_2 Q_e^2$

Si la linéarité n'est pas vérifiée alors la cinétique d'adsorption n'est pas du pseudo-second ordre [5].

Les résultats de l'étude cinétique sont mieux présentés par le modèle de pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0,99$. (Voire tableau (III-5-1))

Tableau III-5-2 : Résultats du modèle pseudo-second ordre.

m(g)	K_2 (g/mg min)	Q_e (mg/g)	h (mg/g min)	R^2
0,1	0,015	20,41	6 ,45	0,999
0,2	0,023	10,31	2,47	0,998
0,3	0,134	6,71	6,06	0,999
0,5	0,243	4,02	3,92	0,998

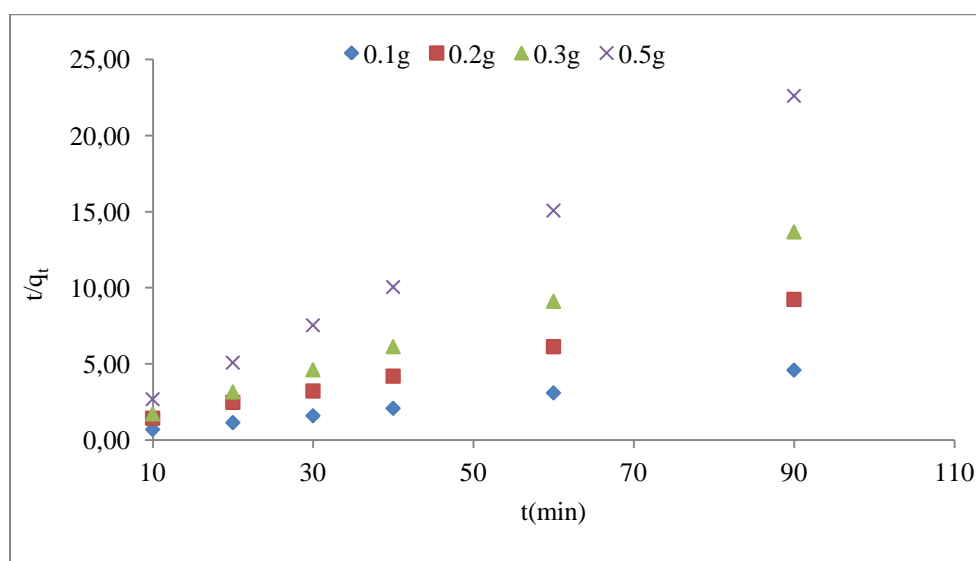


Figure III-5-2 : Modèle pseudo second ordre du 4-NP sur CA(NC60).

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

Au cours de ce travail nous avons mis en évidence la cinétique d'adsorption du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC 60). Ceci nous a conduits aux observations suivantes :

- ✓ L'état d'équilibre s'établit en temps moyen allant jusqu'au quarante minutes.
- ✓ La variation de la vitesse d'agitation n'a aucun effet sur la capacité d'adsorption dans l'intervalle 250 -750 trs.mn⁻¹.
- ✓ L'isotherme d'adsorption du 4-NP sur charbon actif NC 60 est du type S.
- ✓ L'adsorption du 4-NP sur charbon actif NC 60 est compatible avec le modèle de Langmuir et celui de Freundlich avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,93. Les capacités maximales d'adsorption dans les deux cas sont respectivement 125 et 8 mg/g.
- ✓ les deux mécanismes probables de diffusion sont intra et extra granulaire
- ✓ La cinétique d'adsorption du 4-NP est mieux représentée par le modèle pseudo-second-ordre, quelque soit la masse de l'adsorbant.

En perspective, nous espérons appliquer cette méthode à d'autres dérivées phénoliques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographique :

- [1] Hatem.A.AL .A-Oh, Isotherm kinetic studies of 4-nitrophenol absorption by NaOH-Modified Palm Oil Fuel Ash, Journal of purty, utility reaction and environnement, Vol1, No2, 2012, P104
- [2] H.MESROUK, Analyse quantitative des composés phénoliques dans les effluents industriels de la ville de Ouargla, Annales des Sciences et Technologie, Vol 4, N°2, 2012, P 95
- [3] A.ABID, B.GUIRIDA, Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium), Mémoire Master, Université de Ouargla, 2011, P 7-9
- [4] N.BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire Magister, Université de Skikda, 2007, P 17 ,18
- [5] Emilian Koller, Aide- mémoire génie chimique,3^{ème} édition,2009,p 408-409
- [6] F.ALMARDANI ,Etude de l'adsorption du pesticide Bromocil sur charbon actif en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques d'origine naturelles ,Thèse doctorat ,Université de Poitiers,2008,p
- [7] H.GAFFOUR, Elimination du 4-Nitrophénol par procédé d'oxydation avancée, Mémoire Magister, Université de Tlemcen, 2011, P 25,26
- [8] María de Lourdes DELGADO NÚÑEZ, Hydrogénation catalytique de composés phénoliques polyfonctionnels, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2005
- [9] Whittier. Raffinage et génie chimique: 2^{ème} édition tome (1): (1972), p 658 - 659
- [10] Z. Salehi, H. Yoshikawa, R. Mineta, Y.Kawase, Aerobic biodegradation of P-Nitrophenol by acclimated waste activated sludge in a slurry bubble column, Process Biochemistry 46, 2011,P 284-289
- [11] P. Ye, A. T. Lemley, Adsorption effect on the degradation of 4,6-o-dinitroresol and p-nitrophenol in a montmorillonite clay slurry by AFT, Water Research 43 (2009) 1303-1312
- [12] S.BENDOUCHE, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magister, 2009, p 33
- [13] L,AMIROUCHE, Etude du pouvoir de sorption du cuivre(II),du zinc(II) et des phénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Mémoire de Magister,2011,p19

Résumé

Ce travail concerne l'étude en mode batch à température constante de l'effet du temps de contact, de la masse du charbon ainsi que la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption du 4-Nitrophenol sur charbon actif commercial (NC60).

L'état d'équilibre adsorbant-adsorbat a été établi après 40 minutes. Les résultats obtenus montrent que la cinétique d'adsorption est compatible avec le modèle de Langmuir et celui Freundlich. Les capacités d'adsorption dans ce cas sont respectivement 125 et 8 mg/g.

L'étude du mécanisme de diffusion a révélé également que la cinétique d'adsorption est à la fois intra et extra granulaire. Il en résulte que la cinétique d'adsorption du 4-NP serait mieux décrite par le modèle pseudo-second ordre.

Mots clés : Adsorption, charbon actif, cinétique, isothermes, 4-Nitrophénol.

Summary

This work concerns the study in batch mode at constant temperature the effect of contact time, mass of the coal and the agitation speed on the adsorption capacity of 4-Nitrophenol on the commercial activated carbon (NC60).

The adsorbent-adsorbate equilibrium state was established after 40 minutes. The results show that the adsorption kinetics is consistent with Langmuir and Freundlich models. The adsorption capacity in this case was respectively 125 and 8 mg / g.

The study of the diffusion mechanism also shows that the adsorption kinetics is both intra and extra granular. A pseudo-second-order model might be adequate for the description of the adsorption kinetics of 4Nitrophenol.

Keywords: Activated carbon, Adsorption, Kinetic, isotherm, 4-Nitrophenol.