

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem



قسم الكيمياء
Département de chimie

Date de dépôt..... Sous le n° :...../2017

Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master
Spécialité : Analyses Spectrales en Chimie

Thème

ETUDE DE LA RÉGÉNÉRATION D'UN
CHARBON ACTIF PAR LA SPECTROSCOPIE
INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURRIER
(FTIR)

Présenter par : LAIDI Laidia

Devant le jury composé de :

Président : A.BELOUATEK	Pr	Université de Mostaganem
Examinatrice : H.BELAYACHI	M.C.B	Université de Mostaganem
Encadreur : S.BOURAHLA	M.A.A	Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE 2016/2017

Remerciements

*En préambule à ce mémoire, j'adresse ces quelques mots pour remercier notre grand dieu **ALLAH** tout puissant pour exprimer ma reconnaissance envers sa grande générosité. Dieu m'a donné la volonté, la patience, la santé et la confiance durant toutes mes années d'études.*

Je remercie mes parents d'être si patients, si généreux et tellement merveilleux, ils ont toujours été une source de motivation d'encouragements et de beaucoup de bonheur.

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Structure Elaboration et Application des matériaux moléculaire (S.E.A.M.M) dirigé par M. le professeur **M.Belouatek**.*

Je remercie Monsieur le Professeur Belouatek Aissa, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire S.E.A.M.M en sa qualité de directeur. Je le remercie encore pour l'intérêt qu'il porte à nos travaux pour ses encouragements pour l'aide qu'il m'a apporté tout le long de ce travail, et que malgré ses nombreuses taches me fait l'honneur de présider ce jury. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

*Je tiens à remercier sincèrement **Madame BOURAHLA Sarra** en tant que mon encadreur, s'est toujours montré à l'écoute tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi que pour son aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer.*

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance et mes sincères remerciements aux membres du jury d'accepter d'honorer de leur présence et leur compétence la soutenance de mon mémoire.

En effet, je voudrai remercier mon université, ma famille, mon encadreur et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de mon mémoire.

Je remercie également mes camarades de Master II. Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à toute l'équipe de laboratoire pour ses disponibilités à toutes épreuves, pour leur gentillesse et patience, pour ses orientations et ses remarques fructueuses. Tous mes respects et gratitude, merci.

Accepter nos admirations les plus profondes

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes chers parents que je les
remercie énormément pour leurs sacrifices, leur soutien
et leurs encouragements durant toutes ces années ; que dieu les gardes
pour moi.*

Mes frères : Safi, Omar, Hafid, Lakhdar.

Mes oncles et mes tantes.

Toute la famille Laidi.

Tous mes amis de promotion ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE.

Tous mes amis spécialement : Yamina, Fatiha, Fatima, Med amine,

Mansouria

Tous ceux qui me connaissent

Résumé

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la régénération par voie chimique pour évaluer la capacité de réutiliser le charbon actif par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

Le marc de raisin considéré comme déchet végétal a été activé chimiquement pour être utilisé dans l'adsorption d'un colorant azoïque en solution aqueuse. Le matériau valorisé à montrait d'importante capacité d'adsorption du colorant orangé II (AO7).

Cependant, les informations issues de la spectroscopie FT-IR se présentent sous forme des spectres d'absorption qui nous a permis d'identifier des groupements fonctionnels. Lors de l'interprétation des spectres des charbons actifs, nous avons constatés, qu'il y à une différence dans les spectres à chaque cycle, a s'avoir l'apparition de certains groupements fonctionnels dans le charbon qui viennent de la fixation de notre solvant après avoir mis en contact avec le charbon.

Finalement, nous avons peu conclure que notre matériau valorisé est facilement régénérable et sa capacité d'adsorption peut atteindre 5 cycle d'adsorption-désorption.

Mots clés : le charbon actif, orangé II, régénération, spectroscopie infrarouge FTIR, adsorption.

Abstract

The objective of this work is to study chemical regeneration to evaluate the capacity to reuse active carbon by quadrant transform infrared spectroscopy.

The grape marc considered as vegetable waste has been chemically activated for use in the adsorption of an azo dye in aqueous solution. The material exhibited high adsorption capacity of the orange dye II (AO7).

However, the information obtained from FT-IR spectroscopy is presented in the form of absorption spectra which enabled us to identify functional groups. When interpreting the spectra of activated carbons, we have found that there is a difference in the spectra at each cycle, that certain functional groups in the coal occur, which arise from the fixation of our Solvent after contacting with the charcoal.

Finally, we have little to conclude that our recovered material is easily regeneratable and its adsorption capacity can attract 5 adsorption-desorption cycles.

Key words: activated carbon, orange II, regeneration, infrared spectroscopy FTIR, adsorption.

ملخص

والهدف من هذا العمل هو دراسة تجديد كيميائيا لتقييم القدرة على إعادة استخدام الفحم التي كتبها فوربيه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء تحويل.

وقد نظرت مارك النفايات النباتية تفعيلها كيميائيا لاستخدامها في ادمصاص الصبغة أزو في محلول مائي. وأظهرت المادة على أهمية بقيمة قدرة الادمصاص من البرتقال صبغ (AO7 II).

ومع ذلك، المعلومات من التحليل الطيفي FT-IR هي في شكل أطياف الامتصاص الذي سمح لنا لتحديد الفئات الوظيفية. عند تفسير أطياف الكربون المنشط، أدركنا أن هناك فرقا في أطياف في كل دورة، لا بد أن يكون ظهور مجموعات وظيفية معينة في الفحم قادمة من تحديد لدينا مذيب بعد احتكوا مع الفحم.

وأخيرا، فإننا نستنتج أن المواد لدينا القليل تعافى يتم إعادة بسهولة وقدرة الادمصاص يمكن ان تصل 5 دورة الادمصاص-الامتزاز.

كلمات البحث: الكربون المنشط والبرتقالي II، تجديد، FTIR الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، والامتزاز.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I. Etude Bibliographique	
Parties 1 : Charbon actif	
I.1.1. Charbon actif	3
I.1.1.1. Définition	3
I.1.1.2. Structure poreuse d'un charbon actif	4
I.1.1.3. Différents types de charbon actif	5
I.1.1.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)	5
I.1.1.3.2. Charbon actif granulé (CAG)	5
I.1.1.4. Sources du charbon actif	6
I.1.1.5. Utilisation du charbon actif	6
Partie 2 : Adsorption	6
I.2.1. Définition	6
I.2.2. Différents types d'adsorption	6
I.2.2.1. Adsorption chimique	6
I.2.2.2. Adsorption physique	7
I.2.3. Les facteurs influençant l'adsorption	8
I.2.4. Description du mécanisme d'adsorption	10
I.2.5. Les équilibres d'adsorption	11
I.2.5.1. Les différentes formes des isothermes d'adsorption	11
I.2.5.2. Classification des isothermes d'adsorption	13
I.2.6. Utilisation industrielle de l'adsorption	14

Chapitre II. La régénération

II.1. Régénération du charbon actif	15
II.2. Méthodes de régénération classiques	15
II.2.1. Régénération à la vapeur d'eau	15
II.2.2. Régénération thermique	15
II.2.3. Régénération par tirage au vide	16
II.2.4. Régénération chimique	16
II.2.5. Régénération biologique	16

Chapitre III. La spectroscopie infrarouge FT-IR

III.1. Introduction	17
III.2. Historique	17
III.3. Définition	17
III.3.1. Infrarouge	17
III.3.2. Spectrométrie infrarouge	17
III.4. Base et Théorie	18
III.4.1. Phénomène d'absorption	18
III.4.2. Modèle simplifié des interactions vibrationnelles	19
III.5. Généralités sur la spectroscopie FT-IR	21
III.5.1. Description d'un spectromètre FT-IR	21
III.5.2. principe de fonctionnement de spectromètre FT-IR	22
III.5.3. Les applications industrielles	23

Chapitre IV. Procédure Expérimentale

IV.1. Préparation du support adsorbant	25
IV.2. Substance étudiée	26
IV.2.1. Caractéristiques physico-chimiques de colorant	27
IV.3. Préparation des solutions	27
IV.4. Régénération de l'adsorbant	28
IV.5. Analyses	28
IV.5.1. Dosage par spectrophotométrie	28
IV.5.1.1. Loi d'absorption	29
IV.5.1.1.1. Loi de Beer-Lambert	30
IV.6. Méthode d'analyse par spectroscopie FT-IR	31
IV.6.1. Appareillage	31
IV.6.1.1. Spectroscopie IRTF de transmission/absorption	31
IV.6.2. Mesures des spectres FT-IR	32
IV.6.2.1. Correction et traitement de spectre	33
IV.6.2.2. Correction atmosphérique	33
IV.6.2.3. Correction de la ligne de base	34
IV.6.2.4. Lissage	35

Chapitre V. Résultat et discussion

V.1. Introduction	38
V.2. Elimination des colorants	38
V.2. Conditions opératoires	37
V.2.2. Balayage et courbe d'étalonnage	39
V.3. Influence des conditions opératoires	40
V.3.1. Effet de la concentration solide/liquid	40
V.3.2. Effet du Ph	41

V.4. Cinétique d'adsorption	42
V.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre	44
V.4.2. Modèle de pseudo-second ordre	46
V.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	48
V.5. Isotherme d'adsorption	51
V.6. Description des isothermes	52
V.6.1. Généralités	52
V.6.2. Isotherme de Langmuir	52
V.6.3. Isotherme de Freundlich	54
V.7. Grandeurs thermodynamiques	56
V.8. Régénération par l'éthanol	58
V.9. Suivi de la régénération de charbon actif par spectroscopie infrarouge FTIR	60
Conclusion	61
Références Bibliographiques	

Liste des tableaux

Tableau I.1. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.	8
Tableau IV.1. Quelques propriétés physico-chimiques de l'acide Orange 7 (AO7) [11-13H].	27
Tableau V.1. Conditions opératoires considérées	37
Tableau V.2. Les conditions opératoires.	38
Tableau V.3. Paramètres cinétiques de l'orangé II selon le modèle pseudo-premier ordre.	45
Tableau V.4. paramètre cinétique de l'orangé II selon le modèle de pseudo-second ordre.	47
Tableau V.5. Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.	49
Tableau V.6. Les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs pour l'orangé II.	52
Tableau V.7. Les paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour orangé II.	55
Tableau V.8. Grandeurs thermodynamiques relatives.	56

Liste des figures

Figure I.1. Représentation de la microstructure d'un charbon actif	4
Figure I.2. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.	7
Figure I.3. Schéma d'adsorption sur une particule de charbon actif	11
Figure I.4. Classe des isothermes d'après Gilles et al.	12
Figure I.5. Les différents types des isothermes d'adsorption	14
Figure III.1. Phénomène d'absorption	19
Figure III.2. États stationnaires des énergies électronique et vibrationnelle (a) et rotationnelle (a et b) et transitions entre les niveaux correspondants.	19
Figure III.3. Une molécule diatomique représente l'oscillateur	20
Figure III.4. Courbe de Morse l'oscillateur sous la forme d'un oscillateur harmonique	20
Figure III.5. schéma de principe de spectromètre FT-IR	21
Figure III.6. Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier	23
Figure IV.1. Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.	26
Figure IV.2. Spectrophotomètre simplifié.	29
Figure IV.3. Moule à pastiller	32
Figure IV.4. La pastilleuse	32
Figure IV.5. L'initiation de l'appareille FT-IR	33
Figure IV.6. Spectre FT-IR sans correction	33
Figure IV.7. Correction atmosphérique	34
Figure IV.8. Correction de la ligne de base	34
Figure IV.9. Elimination de brut du spectre FT-IR	35
Figure IV.10. Opérations de correction des spectres	35
Figure V.1. Evolution de spectre d'absorption d'orangé II en fonction de longueur d'onde.	38

Figure V.2. Obtention de la courbe de balayage de l'orangé II, à 485 nm.	39
Figure V.3. Effet de la concentration solide/liquide sur l'adsorption de l'orangé II.	40
Figure V.4. Effet de pH sur l'adsorption de l'orangé II.	41
Figure V.5. Etude de temps d'équilibre de l'adsorption de l'orangé II.	42
Figure V.6. Evolution de la quantité adsorbée en fonction de temps, ($C_0 = 150$ mg/L).	42
Figure V.7. Evolution de la quantité adsorbée en fonction de temps, ($C_0 = 200$ mg/L).	43
Figure V.8. Evolution de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps, ($C_0 = 150$ mg/L).	44
Figure V.9. Evolution de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps, ($C_0 = 200$ mg/L).	44
Figure V.10. Evolution de t/Q_t en fonction du temps, ($C_0 = 150$ mg/L).	46
Figure V.11. Evolution de t/Q_t en fonction du temps, ($C_0 = 200$ mg/L).	46
Figure V.12. Evolution de Q_t en fonction de racine (t), ($C_0 = 150$ mg/L).	48
Figure V.13. Evolution de Q_t en fonction de racine (t), ($C_0 = 150$ mg/L).	49
Figure V.14. Isotherme d'adsorption de l'orangé II.	50
Figure V.15. Evolution de $C_{\text{éq}}/Q_e$ en fonction de $C_{\text{éq}}$.	52
Figure V.16. Evolution de facteur RL en fonction de concentration initiale.	53
Figure V.17. Evolution de $\log(Q_e)$ en fonction de $\log(C_{\text{éq}})$.	54
Figure V.18. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.	56
Figure V.19. Régénération de charbon actif par l'éthanol à $T = 55^\circ\text{C}$.	57
Figure V.20. Spectre FT-IR de charbon actif après adsorption et chaque régénération.	59

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Général

L'eau est un élément vital dont l'importance au niveau planétaire est sans cesse rappelée. Sa pollution par les activités industrielles et agricoles constitue un sujet de préoccupation majeur de nos sociétés développées, de ce fait, un vaste sujet d'études pour réduire cette pollution à la source si possible ou dans les effluents si nécessaire avec des traitements curatifs appropriés.

Les cours d'eau sont extrêmement vulnérables face à l'empoisonnement par des substances toxiques telles que les colorants, les acides et les solvants. Ces produits chimiques peuvent s'accumuler lentement dans les alluvions et les sols de la plaine d'inondation, atteignant parfois les nappes phréatiques. La consommation d'eau provenant de rivières et de sols pollués ne sont pas sans risque pour la santé publique (ce risque est en grande partie méconnu). Donc il est nécessaire de trouver des techniques d'efficacité importante et avec un coût pas très élevé.

Les méthodes utilisées pour l'élimination des colorants dans les eaux sont coûteuses et sont parfois inadaptées aux traitements d'effluents, on peut citer par exemple : l'adsorption, échange ionique, coagulation-floculation, oxydation, etc.

Parmi ces méthodes, l'adsorption reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa efficacité dans l'élimination des colorants et de sa simplicité d'utilisation.

Le charbon actif grâce à son grand pouvoir adsorbant est un moyen très efficace en ce qui concerne le traitement des eaux, la purification, la séparation et le déplacement des colorants des eaux résiduaires.

La propriété bénéfique de charbon actif, s'explique par la tendance des agents de contamination, composés organiques pour la plupart, à adhérer à la surface du charbon, mais quand ses cavités sont remplies par les substances à filtrer, il devient alors saturé et inefficace. De manière alternative, le charbon saturé peut être remplacé par du charbon vierge, ou être régénéré. Le remplacement par du charbon vierge est une solution généralement plus chère que la régénération et nécessite l'élimination d'un déchet solide ; c'est pourquoi on préconise plus la régénération que le remplacement.

Notre objectif est l'étude de la régénération de charbon actif saturé par solvant, et suivi par la spectroscopie infrarouge FT-IR.

Introduction général

Notre travail est constitué en deux parties l'une la partie théorique et l'autre la partie expérimentale.

- La partie théorique est présentée sous forme de trois chapitres.
 - le premier chapitre est subdivisé en deux : la première partie est un rappel sur le charbon actif, la deuxième pour l'adsorption.
 - le deuxième chapitre sur l'explication des méthodes de la régénération.
 - Le troisième chapitre est rappel sur la spectroscopie infrarouge (FTIR).
- La partie expérimentale comporte l'étude des facteurs classiques influençant l'adsorption tels que le temps de contact, la dose de l'adsorbant, le pH et la température. La régénération de charbon actif et l'analyse par méthode spectroscopie infrarouge (FTIR).
- Ce travail est clôturé par une conclusion générale qui résume les résultats de notre travail.

CHAPITRE I:
Etude bibliographique

I. Etude Bibliographique

Partie 1 : Charbon actif

Tous les solides dans lesquels se produit une adsorption sont des corps poreux qui présentent une très grande surface par rapport à leur masse. Cette surface détermine la capacité d'adsorption, qui à son tour, permet d'évaluer la qualité d'un adsorbant [1]. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique [2].

En génie des procédés industriels, on utilise plusieurs types d'adsorbants. Ils se présentent souvent sous forme de granulés ou de poudre, le plus connu est le charbon actif.

I.1.1. Charbon actif

Le mot «charbon» est un terme générique qui désigne un mélange riche en carbone. C'est une substance compacte ou poreuse dont la couleur peut aller du brun au noir, constituée en général de carbone (83 – 98 %), d'oxygène (0.2 – 10 %) et en quantités moins significatives d'hydrogène, d'azote et de soufre. Il peut se former soit par la décomposition de résidus végétaux (charbon naturel), soit par l'action de la chaleur sur des substances organiques (charbon artificiel) [3].

I.1.1.1. Définition

L'expression «charbon actif» désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation) dans le but de lui faire acquérir la propriété d'adsorber des gaz, des vapeurs, des liquides ou des solutés. C'est l'extrême finesse de ses pores et le grand développement de sa surface interne, pouvant atteindre 2000 – 4000 m²/g qui lui confèrent cette propriété [3, 4].

Le charbon actif a tout d'abord été utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau en éliminant les matières organiques responsables des mauvais goûts et odeurs, ainsi que les couleurs. Avec l'accroissement de la pollution son emploi s'est étendu à l'élimination de nombreux polluants tels que les hydrocarbures, les pesticides et même certains métaux lourds [5].

I.1.1.2. Structure poreuse d'un charbon actif

Les pores sont classés selon leur diamètre en trois types de porosité, Selon la définition de l'IUPAC [6], la porosité est classifiée de la manière suivante :

- ✓ Les micropores : Le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- ✓ Les mésopores: Le diamètre est situé entre 2 et 50 nm.
- ✓ Les macropores : Le diamètre des pores est supérieur à 50 nm, à moindre rôle dans l'adsorption. En effet, ils jouent un rôle de couloirs au passage des molécules vers les mésopores et les micropores [7].

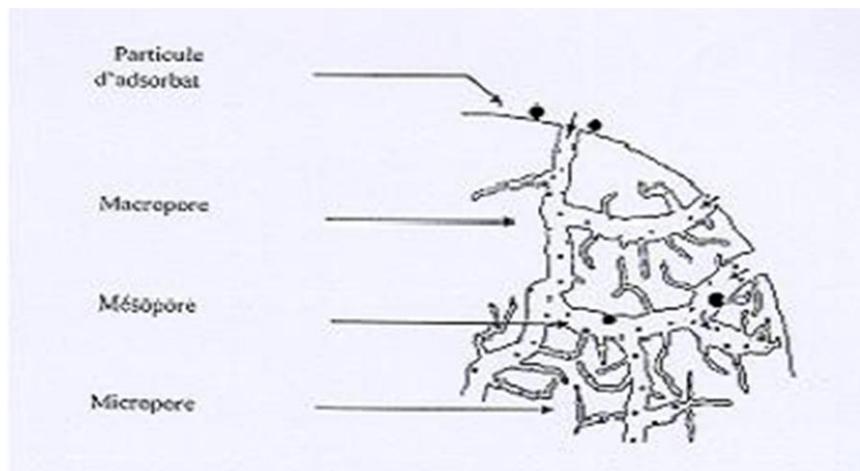


Figure I.1. Représentation de la microstructure d'un charbon actif

I.1.1.3. Différents types de charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont souvent disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG).

I.1.1.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP.

I.1.1.3.2. Charbon actif granulé (CAG)

Les caractéristiques physiques du charbon actif granulé varient considérablement selon les produits. Il peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [8]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0,84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0,42 mm).

I.1.1.4. Sources du charbon actif

Le charbon actif obtenu à partir de biomasses ou de sous-produits agricoles qui coûtent moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles, peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix [9]. A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour les procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [10].

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, le lignite, la houille, la cellulose [11], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-divinyle benzène [12], les résines phénol formaldéhyde [13], les pneus automobiles usagés [14, 15], les boues [16] et le marc de café [17]. Le charbon actif préparé à partir des déchets végétaux est aussi très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [18, 19, 20].

Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix, les noyaux de fruits, les coques d'amande [21, 22, 23], les noyaux d'olives, les noyaux de pêches [24] et la coque de pécan [25, 26]. Le charbon actif peut être préparé à partir d'une diversité de matrices carbonées [26, 27, 28].

I.1.1.5. Utilisation du charbon actif

a. Traitement de l'eau [29]

Aux Etats-Unis et en Europe, où les normes appliquées à l'eau potable sont sévères, une filtration-adsorption sur lit de charbon actif sous sa forme granulaire est souvent utilisée afin d'éliminer les traces de pesticides charriées par les cours d'eau.

b. Traitement des effluents industriels

Le charbon actif est utilisé comme un traitement tertiaire dans l'épuration des eaux résiduaires industrielles avant leurs évacuations dans le milieu naturel. Les industries concernées sont surtout celle du textile, des détergents et tensioactifs et des pesticides.

c. Récupération des solvants organiques

Les installations d'adsorption présentent deux avantages majeurs à savoir la purification de gaz d'émission chargés de solvants et la récupération du solvant souvent très onéreux.

Partie 2 : Adsorption

I.2.1. Définition

Quand un corps solide est plongé dans un liquide contenant des corps dissous, on constate dans certaines circonstances que la composition chimique du liquide varie au voisinage de la surface du solide dû à la fixation de certains corps dissous sur les solides. Cette adhérence de corps adsorbés sur la surface solide doit être reliée au champ de force moléculaire se créant à la surface du solide : c'est le phénomène d'adsorption.

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilités et de solutions éprouvées pour résoudre des problèmes spécifiques à chaque type d'industrie. En pratique, elle est utilisée dans le traitement des gaz et des eaux, la récupération des produits organiques et les constituants coûteux mais aussi pour la séparation des mélanges ainsi que dans l'industrie textile et séchage des gaz [1].

I.2.2. Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas proviennent d'une instaurant. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liaisons qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible distinguer deux types d'adsorption :

- ❖ Adsorption chimique (chimisorption).
- ❖ Adsorption physique (physisorption).

I.2.2.1. Adsorption chimique

La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en

solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. C'est par exemple le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de titane. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent très sensible à la température : elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. On a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée. On parle aussi de complexation de surface (figure 3), lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution. L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant [30].

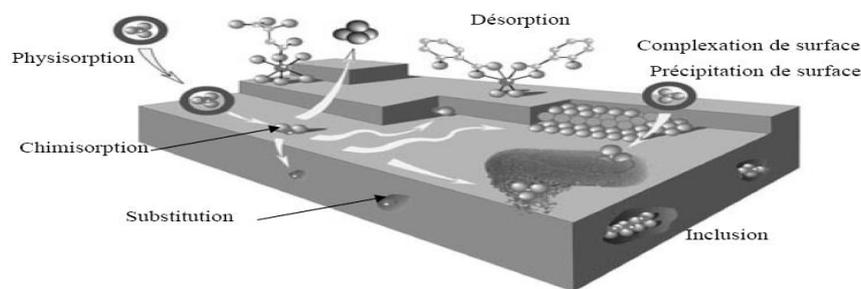


Figure I.2. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.

I.2.2.2. Adsorption physique

Adsorption physique (ou physisorption) : Ce type d'adsorption est dû aux liaisons de type «van der Waals», lesquelles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles, sans modification des charges chimiques. L'adsorption s'effectue en monocouches et multicouches, elle est due à des faibles énergies mises en jeu : de l'ordre de quelques kcal/mol (2 à 6 kcal/mol).

Une élévation de la température ou une diminution de la pression peut désorber les molécules fixées : Le phénomène est réversible [1].

Le tableau I.1 résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau I.1: Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [1].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mol	Quelque dizaine de kcal/mol
Nature de liaison	van der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

I.2.3. Les facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption des liquides par des solides est influencée par plusieurs facteurs, parmi lesquels :

La concentration

Pour les faibles concentrations de produit dissous, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de FREUNDLICH. Cette loi ne s'applique plus à des solutions de concentration élevée; on observe fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négative [31].

Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide, un exemple sur l'adsorption des gaz, c'est la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage au travers d'une cartouche de masque à gaz ne dure qu'une fraction de seconde.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité, par chauffage, on accroît la vitesse. C'est une

des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solutions par adsorbants solides.

Nature de l'adsorbant

Etant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide à, en général, des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Dans ce dernier cas, une grande capacité d'adsorption est liée à une surface interne très développée, et le diamètre des capillaires qui engendrent cette surface doit être juste suffisant pour permettre la pénétration des molécules dans ces capillaires. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent, tout d'abord, par leur surface externe. L'adsorption en volume qui est la plus importante, en phase liquide, l'adsorption a lieu le plus souvent par mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent, il est ensuite séparé par filtration. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée. Le gel de silice, par exemple, est un adsorbant énergique de l'eau et des alcools, le charbon actif, au contraire, est un adsorbant médiocre de l'eau et il est souvent classé comme hydrophobe. La polarité de la surface correspond à l'affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont ainsi appelés « hydrophiles » et les aluminosilicates tels que les zéolithes l'alumine poreuse, le gel de silice sont des exemples d'adsorbants de ce type. D'autre part, les adsorbants non polaires sont, en général, « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, les adsorbants carbonés, sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [32,33].

Nature de l'adsorbat

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ses solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Par exemple, on peut vérifier cette règle par l'adsorption de l'iode par du charbon actif, à partir de solution d'iode dans le sulfure de carbone, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. L'adsorption est la même en quantité si le rapport des concentrations dans ces trois solvants est, 4,5 ; 2 ; et 1. C'est-à-dire très voisin du rapport des solubilités dans ces trois solvants ; 4,8 ; 1,8 ; 1.

Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire, toutes choses égales par ailleurs. De même, moins une substance est polaire plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir

de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [34].

Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [35].

Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle [36]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [37].

I.2.4. Description du mécanisme d'adsorption [38]

L'adsorption d'un soluté sur le charbon actif se déroule comme suit :

- ❖ Diffusion des molécules à travers le film liquide entourant les particules de charbon actif.
- ❖ Diffusion le long des parois des macropores et des mésopores.
- ❖ Diffusion dans les micropores : cette étape est la plus lente et déterminante.
- ❖ Au niveau de la surface du charbon actif, les centres actifs du charbon rivalisent avec le solvant pour s'associer à la substance dissoute, dans le but de briser l'association substance dissoute – solvant et d'établir une association substance dissoute – substrat solide.

La figure I.3 nous illustre bien ce mécanisme

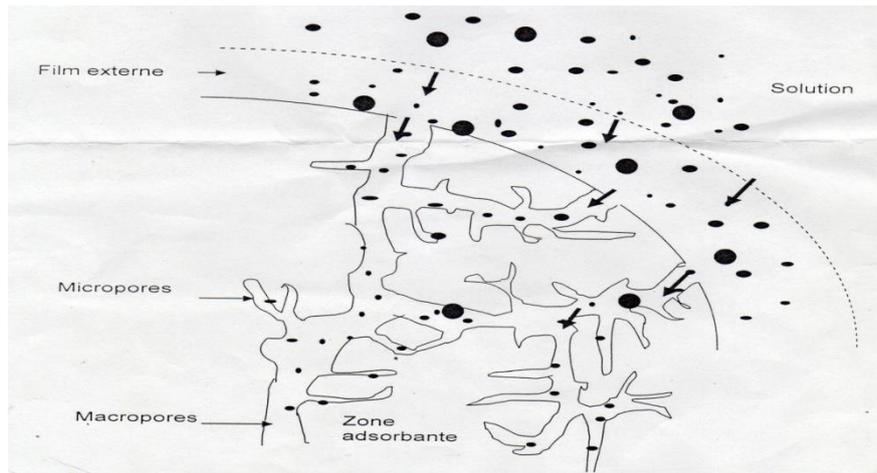


Figure I.3. Schéma d'adsorption sur une particule de charbon actif [5]

I.2.5. Les équilibres d'adsorption

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Ce dernier est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration adsorbée et la concentration en soluté dans la phase fluide [39].

Il existe trois grandes familles de représentation de l'équilibre :

- ✓ *Les isothermes*: où l'on porte la masse de soluté (m) –ou le volume de soluté (V) ramené aux conditions standards- adsorbée par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante.
- ✓ *Les isobares* : qui traduisent les variations de (m) ou (V) en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbat dans la phase gazeuse.
- ✓ *Les isostères* : qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température à masse ou volume adsorbé constant.

I.2.5.1. Les différentes formes des isothermes d'adsorption

Gilles et al. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [40], ces classes sont représentées sur la figure 5.

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [35] :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

❖ *Forme C*

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration [40].

Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [40].

❖ *Forme L*

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [36]. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant [40].

❖ *Forme H*

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très haute. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

❖ *Forme S*

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [40].

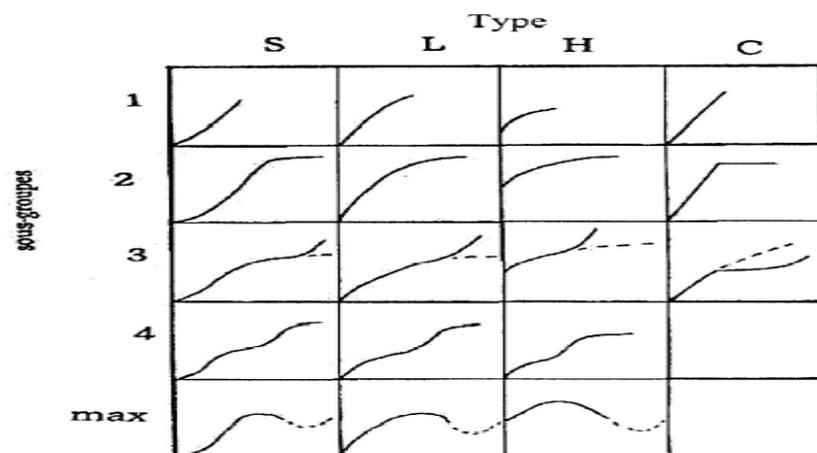


Figure I.4. Classe des isothermes d'après Gilles et al [35]

I.2.5.2. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs études ont été réalisées pour bien représenter le phénomène d'adsorption et le résultat a montré que les isothermes ont été le plus souvent utilisées. Ces mêmes études ont permis, en 1940, à Brunauer, Emmet & Teller de proposer cinq types d'isothermes qui sont représentées sur la figure I.5 : [1,41]

❖ *Isotherme de type I*

Isotherme de Langmuir, faible surface externe, adsorption monocouche à saturation.

❖ *Isotherme de type II*

Isotherme en S, physisorption, adsorption multicouche sur des solides non (ou peu) poreux. Le point B a été pendant longtemps considéré comme le point où la monocouche est atteinte.

❖ *Isotherme de type III*

Elle est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction, donc il y a formation de multicouches dès le début de l'adsorption, de plus, la surface du solide n'est pas homogène et il existe des sites énergiques préférentiels sur lesquels les forces d'attraction sont plus intenses et seront donc les premiers à attirer les molécules de gaz ou de liquide.

❖ *Isotherme de type IV et V*

Caractérisent bien la présence de pores et de capillaires dans l'adsorbant : les parties inférieures de ces courbes sont analogues à celles des types II et III, et ceci pour les mêmes raisons, mais leurs parties supérieures pourraient s'expliquer par le remplissage des capillaires, qui est terminé à une pression inférieure à la pression saturante, par suite des forces d'attraction très développées régnant dans ces capillaires et qui provoquent une condensation rapide de l'adsorbat.

❖ *Isotherme de type VI*

Présente plusieurs "marche" : processus d'adsorption par couche, surface non poreuse uniforme, hauteur de la marche représente la capacité de la monocouche.

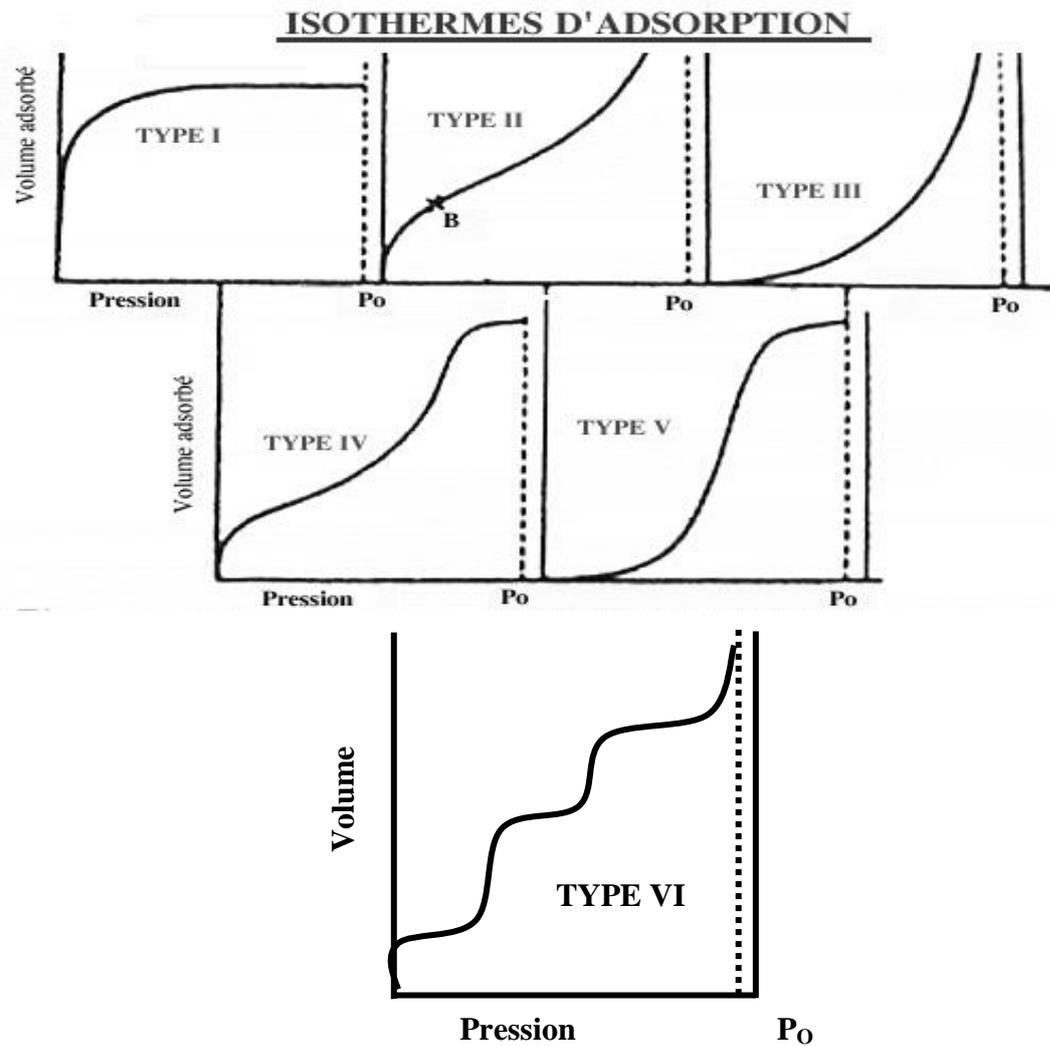


Figure I.5. Les différents types des isothermes d'adsorption [42].

I.2.6. Utilisation industrielle de l'adsorption [43]

❖ **Séparation gazeuse:** Telle:

- ✓ La déshumidification de l'air ou d'autre gaz.
- ✓ L'élimination des odeurs ou d'empreinte sur des gaz.
- ✓ La récupération de solvants ainsi que le fractionnement de mélanges d'hydrocarbures.

❖ **Séparation liquide:** elle est appliquée dans:

- ✓ L'élimination des impuretés organiques et les traces d'humidité dans les essences.
- ✓ La décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- ✓ Le fractionnement d'hydrocarbures.

CHAPITRE II:

La régénération

II. La régénération

II.1. Régénération du charbon actif

Une fois tous les sites d'adsorption occupés, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé. Si le contact avec le fluide à traiter est maintenu, le charbon actif ne pourra plus jouer son rôle : d'une part, l'épuration n'aura pas lieu et, d'autre part, une désorption pourra même se produire lorsque le matériau est mis en contact avec une solution moins concentrée, ou que la température ou l'hygrométrie varie. Il faut donc changer le matériau adsorbant saturé et devenu inefficace ou le rendre de nouveau actif pour une nouvelle application. Il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant.

La régénération appelée aussi réactivation consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par le charbon actif. Elle est de plus en plus courante dans une démarche environnementale soucieuse de recyclage et de réduction des déchets [44].

Plusieurs procédés existent.

II.2. Méthodes de régénération classiques

II.2.1. Régénération à la vapeur d'eau :

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont seulement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon. Par cette méthode, le chauffage du charbon actif est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules préalablement présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés désorbés [44].

II.2.2. Régénération thermique :

La méthode la plus courante est de chauffer à environ 900°C le charbon actif sous atmosphère contrôlée pour éviter de l'enflammer. Cette opération se fait dans des fours verticaux à plateaux ou le temps de séjour est de 90 minutes. Le charbon actif est alors refroidi à l'eau via un trommel (pas de contact direct) tandis que les fumées subissent un traitement d'épuration humide. Cette méthode régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant, elle a quelques désavantages. En effet, elle est très coûteuse car nécessite l'achat

de plusieurs fours et le transport du CA sur des centaines de km, voire plus. De plus, il y a une perte de charbon de l'ordre de 10 % [44].

II.2.3.Régénération par tirage au vide :

Il est possible de tirer sous vide le lit ou la colonne de charbon actif. Cette méthode est réservée à certaines applications où la concentration en espèces adsorbées est très élevée (vapeur pure sans gaz inerte) et s'utilise sur des charbons actifs adaptés. Il s'agit essentiellement de filtrer le ciel (volume gazeux au-dessus du liquide) de réservoirs de stockage d'essences au moment du remplissage [44].

II.2.4.Régénération chimique :

Ce procédé fait appel à un solvant utilisé à une température de 100°C et à un pH important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbon actif (environ 1 %). Les polluants sont ensuite détruits par incinération. L'inconvénient principal de l'incinération est qu'elle transforme des pollutions liquides en pollutions atmosphériques souvent plus dangereuses [44].

II.2.5.Régénération biologique :

Elle consiste à utiliser des bactéries. Les bactéries sont uniquement aptes à réaliser les fonctions pour lesquelles elles ont été génétiquement programmées. Elles ne peuvent donc dégrader qu'un seul type de polluants. De plus, les conditions environnementales doivent être satisfaisantes pour que les réactions de catalyse enzymatique aient lieu à une vitesse significative. De plus, la dégradation d'un mélange d'hydrocarbures peut faire apparaître des phénomènes de compétition ou de co-metabolisme entre les différents composés [44].

CHAPITRE III:

La spectroscopie infrarouge FT-IR

III. Spectroscopie Infrarouge FT-IR

III.1. Introduction

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. L'introduction de l'interféromètre de Michelson en spectroscopie IR a élargi considérablement les domaines d'application.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique de mesure qui utilise l'interaction de lumière IR avec les vibrations moléculaires et permet l'acquisition de spectres infrarouges. Le signal mesuré est un interférogramme. Le spectre IR est calculé en utilisant la transformée de fourrier [45].

III.2. Historique

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes.

Les techniques d'analyses par Infrarouge à Transformée de Fourier ont fait leurs premiers pas au début des années 70[46].

III.3. Définition

III.3.1. Infrarouge

Le nom infra signifie (du latin: « plus bas »), car l'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge [47]. Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La région limites entre 4000 et 400 cm^{-1} est la plus utile d'un point de vue pratique pour le chimiste [48].

III.3.2. Spectrométrie infrarouge

C'est une méthode d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques dans la région infrarouge. La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte digitale des composés

caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Ces absorptions provoquent des vibrations et des rotations moléculaires. Les vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels qui peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [49].

III.4. Base et Théorie

III.4.1. Phénomène d'absorption

Un atome peut absorber ou émettre un rayonnement comme résultat d'une transition entre différents états correspondant à des fonctions électroniques différentes ; ainsi son énergie électronique E_{el} peut être modifiée. Il en est de même pour les molécules. Mais pour celles-ci, des degrés de liberté supplémentaires doivent être considérés (de vibration et de rotation) et leur énergie peut varier suivant deux modes qui ne sont pas envisageables pour l'atome seul, à savoir :

- ✓ Par accroissement ou diminution de leur énergie de vibration E_{vib}
- ✓ Par accroissement ou diminution de leur énergie de rotation E_{rot}

En première approximation, l'énergie quantifiée E_{qu} d'une molécule est la somme de ces trois énergies quantifiées, soit :

$$E_{qu} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

Les ordres de grandeur des vibrations d'énergie ΔE_{el} , ΔE_{vib} et ΔE_{rot} sont très différents.

ΔE_{el} est de l'ordre de 25 kJ mol^{-1} ($100 \text{ kcal mol}^{-1}$)

ΔE_{vib} est de l'ordre de 1 kJ mol^{-1} (5 kcal mol^{-1})

ΔE_{rot} est de l'ordre de $0.0025 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($0.01 \text{ kcal mol}^{-1}$)

Ici on ne considérera pas l'énergie électromagnétique qui, du fait de son ordre de grandeur, relève de la spectrométrie dans les domaines ultraviolet et invisible.

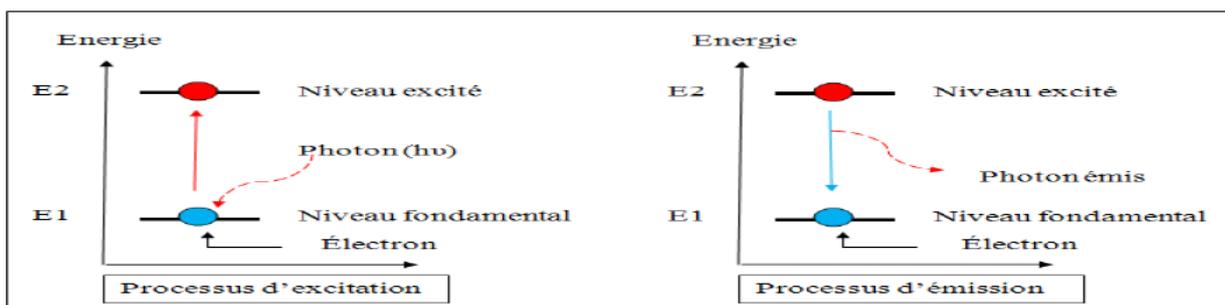


Figure III.1. Phénomène d'absorption

Ces énergies sont quantifiées, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent prendre que des valeurs discrètes, et la lumière émise par l'équipement ne sera absorbée par l'échantillon que si elle permet à la molécule constituant cet échantillon de passer de son état énergétique initial **E1** à un état énergétique supérieur **E2**, l'énergie apportée par le quantum de lumière $h\nu$ étant exactement égale à la différence d'énergie (**E2 - E1**) entre les deux états. Il y aura alors, à cette fréquence ν , affaiblissement du rayonnement continu émis par l'appareil, et donc apparition d'une bande d'absorption [50].

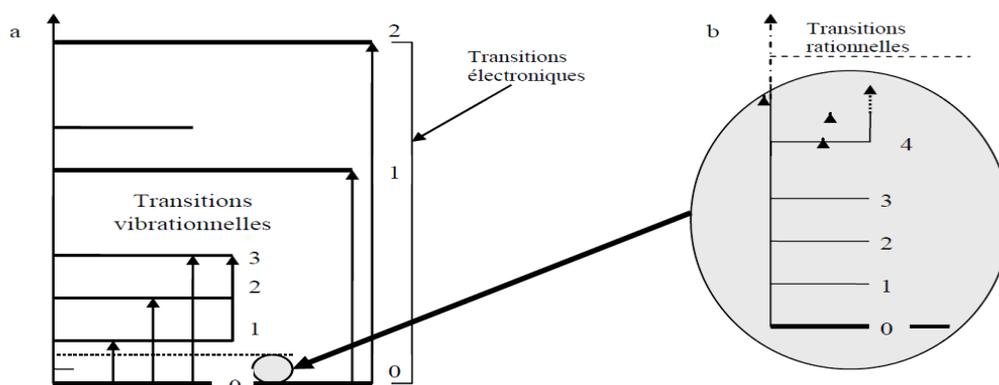


Figure III.2: États stationnaires des énergies électronique et vibrationnelle (a) et rotationnelle (a et b) et transitions entre les niveaux correspondants [50]

III.4.2. Modèle simplifié des interactions vibrationnelles

L'absorption infrarouge par la molécule met en jeu deux types de vibration :

- Vibration d'élongation correspondant à l'étirement d'une liaison A - B, notée ν_{AB}
- Vibration de déformation (ou flexion) correspondant à la variation d'un angle de valence, notée δ_{AB} [51].

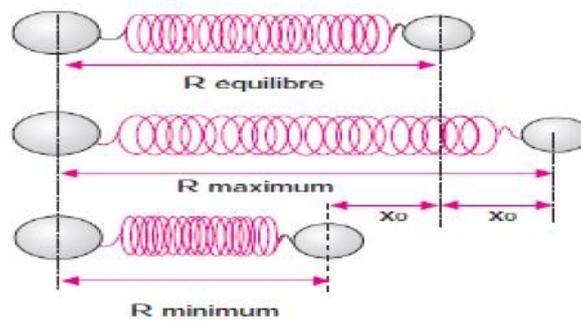
Modèle harmonique

Figure III.3. Une molécule diatomique représente l'oscillateur

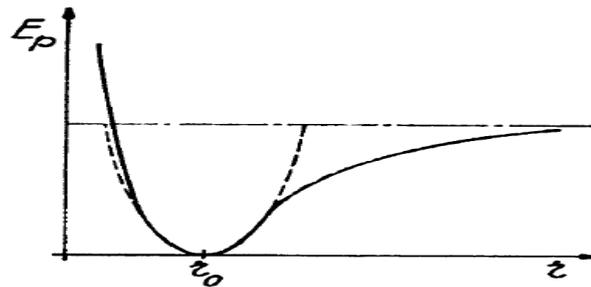


Figure III.4. Courbe de Morse l'oscillateur sous la forme d'un oscillateur harmonique

Pour modéliser les vibrations des liaisons, on se réfère à l'oscillateur harmonique, ensemble formé par deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan et réunies par un ressort. Si on écarte les deux masses d'une valeur x_0 par rapport à la distance d'équilibre R_e , et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller avec une période qui dépend de la constante de raideur du ressort k et des masses en présence. La fréquence approchée est donnée par la **loi de Hooke** (formule a.1) dans laquelle μ représente la masse réduite du système.

$$\nu_{\text{Vib.}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Avec

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

L'énergie mécanique de vibration de ce modèle simple E_{vib} , peut varier de manière continue. Après une élongation Δx_0 faible (mais quelconque), par rapport à la distance d'équilibre R_e , elle vaut :

$$E_{\text{vib.}} = \frac{1}{2} k \Delta x_0^2$$

Pour une liaison :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Avec :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Une liaison, dont la fréquence de vibration est ν , pourra absorber une radiation lumineuse à condition que sa fréquence soit identique. Son énergie s'accroîtra du quantum $\Delta E = h\nu$. Selon cette théorie, l'expression simplifiée donne les valeurs possibles de E_{vib} :

$$E = h\nu (V + 1/2)$$

$V = 0, 1, 2, \dots$, est appelé nombre quantique de vibration. Il ne peut varier que d'une unité ($\Delta V = +1$, transition dite de « simple quantum »). Les différentes valeurs de l'expression a.3 sont séparées par un même intervalle $\Delta E_{\text{vib}} = h\nu$ [52].

III.5. Généralités sur la spectroscopie FT-IR

III.5.1. Description d'un spectromètre FT-IR

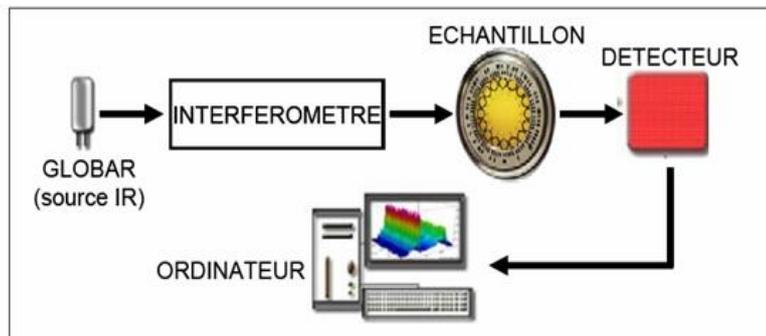


Figure III.5. Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

Un spectromètre à transformée de Fourier comporte essentiellement cinq parties (**Figure III. 5**) :

- Une source lumineuse,
- Un dispositif permettant de générer les interférences (l'interféromètre).

- Un compartiment d'échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires dépendant du mode des mesures et de la nature de l'échantillon.
- Un détecteur ou capteur photosensible : les détecteurs les plus utilisés sont : les détecteurs (DTGS) et les détecteurs (MCT) à l'azote liquide.
- Le convertisseur qui transforme le signal analogique en un signal numérique [53].

III.5.2. Principe de fonctionnement du spectromètre FT-IR

Les spectromètres infrarouges à transformée de Fourier correspondent à un montage optique à simple faisceau qui comporte comme pièce essentielle un interféromètre- souvent de type Michelson -placé entre la source et l'échantillon.

Les radiations issues de la source polychromatique viennent frapper une *séparatrice*, constituée d'un film semi-transparent de germanium déposé sur une lame de KBr. Ce dispositif permet de générer deux faisceaux dont l'un se dirige vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile dont on fait varier la distance à la séparatrice. Ces deux faisceaux, recombinaés ensuite sur le même trajet, traversent l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui reçoit l'intensité lumineuse globale. Le cœur de l'interféromètre de Michelson est le miroir mobile, seule pièce en mouvement, qui oscille au cours du temps entre deux positions extrêmes.

Lorsque sa position est telle que les chemins empruntés par les deux faisceaux ont même longueur, la composition de la lumière sortant de l'interféromètre est identique à la lumière qui y entre. Par contre, lorsque le miroir mobile quitte cette position particulière, la lumière sortante a une composition spectrale qui dépend du déphasage entre les deux voies : le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'un *interférogramme*, $(Int. totale) = f(\delta)$, δ représentant la différence de trajet optique entre les deux voies. La gestion du banc optique et l'acquisition des données est réalisée par une interface électronique spécifique. Pendant le déplacement du miroir, un convertisseur ADC échantillonne l'interférogramme sous forme de milliers de points. Chacune de ces valeurs correspond à une position du miroir et représente l'intensité globale qui a traversé l'échantillon. Il s'agit formellement du second membre d'une formidable équation linéaire dont les termes correspondent aux intensités des n différentes longueurs d'onde (choisies en nombre fini) pour la position considérée du miroir et après absorption par l'échantillon. À partir de ces milliers de valeurs, un microprocesseur spécialisé exécute, en moins de temps

qu'il ne faut pour le dire, le calcul d'une matrice géante en suivant un algorithme particulier de transformée de Fourier rapide, dû à Cooley, pour conduire aux amplitudes de chaque longueur d'onde de la bande spectrale étudiée. Compte tenu d'un facteur de résolution imposé par la méthode de calcul, on obtient la représentation classique du spectre $I = f(\lambda)$ ou $I = f(\nu)$. Selon le théorème de Nyquist, il faut au moins deux points par période pour retrouver, par calcul, une longueur d'onde donnée du spectre. Pour obtenir le spectre d'un échantillon, équivalent à celui obtenu avec un appareil double faisceau, on enregistre deux spectres des intensités transmises : le premier, *sans échantillon* (fond d'absorption, *background* en anglais) et le second, *avec l'échantillon*. Le spectre traditionnel, en % de T , est issu de la comparaison des deux spectres précédents [52].

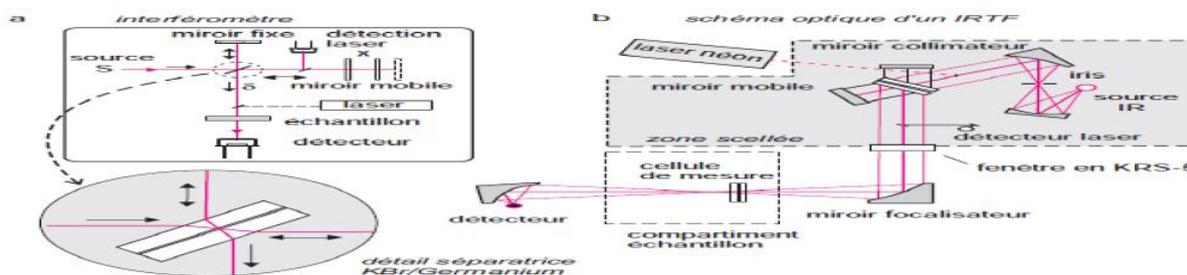


Figure III.6. Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier [52].

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- *Informations qualitatives* : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

- *Informations quantitatives* : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres.

III.5.3. Les applications industrielles

La Spectroscopie FT-IR est largement utilisée en raison de sa fiabilité et sa polyvalence d'analyser de nombreux types des échantillons. Le spectromètre FT-IR est souvent le premier

instrument utilisé pour identifier un polymère ou un composé organique inconnu. Dans les industries de raffinages et pétrochimiques, la spectroscopie FT-IR permet d'identifier les résines, les résidus, les aromatiques etc. [54]

CHAPITRE IV :

Procédure expérimentale

IV. Procédure Expérimentale

IV.1. Préparation du support adsorbant

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire. En effet, les Marcs de raisin sont lavés avec de l'eau distillée en abondance et séchés à 110°C pendant une nuit, ils sont par la suite broyer pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains. En dernier lieu, les particules broyées sont tamisées pour obtenir une granulométrie oscillant inférieure à 250 µm.

Le Marc de raisin subit ensuite une activation chimique par un agent déshydratant, qui n'est que l'acide phosphorique H_3PO_4 dont la pureté est de 40% m/m. Le matériau est imprégné pendant 3 heures à une température de 170°C. Cette opération d'imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Après filtration et séchage, le matériau est pyrolysé à 700°C pendant 3 heures puis lavé avec HCl (0,1N) suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée chaude jusqu'à test négatif à l'acétate de plomb. Le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à 110°C pendant une nuit. Les particules de charbon obtenues vont être tamisées à une granulométrie <250 µm. Finalement, le charbon actif sera stocké dans des récipients hermétiques confinés dans un dessiccateur. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi. La figure 1 montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation et d'activation.

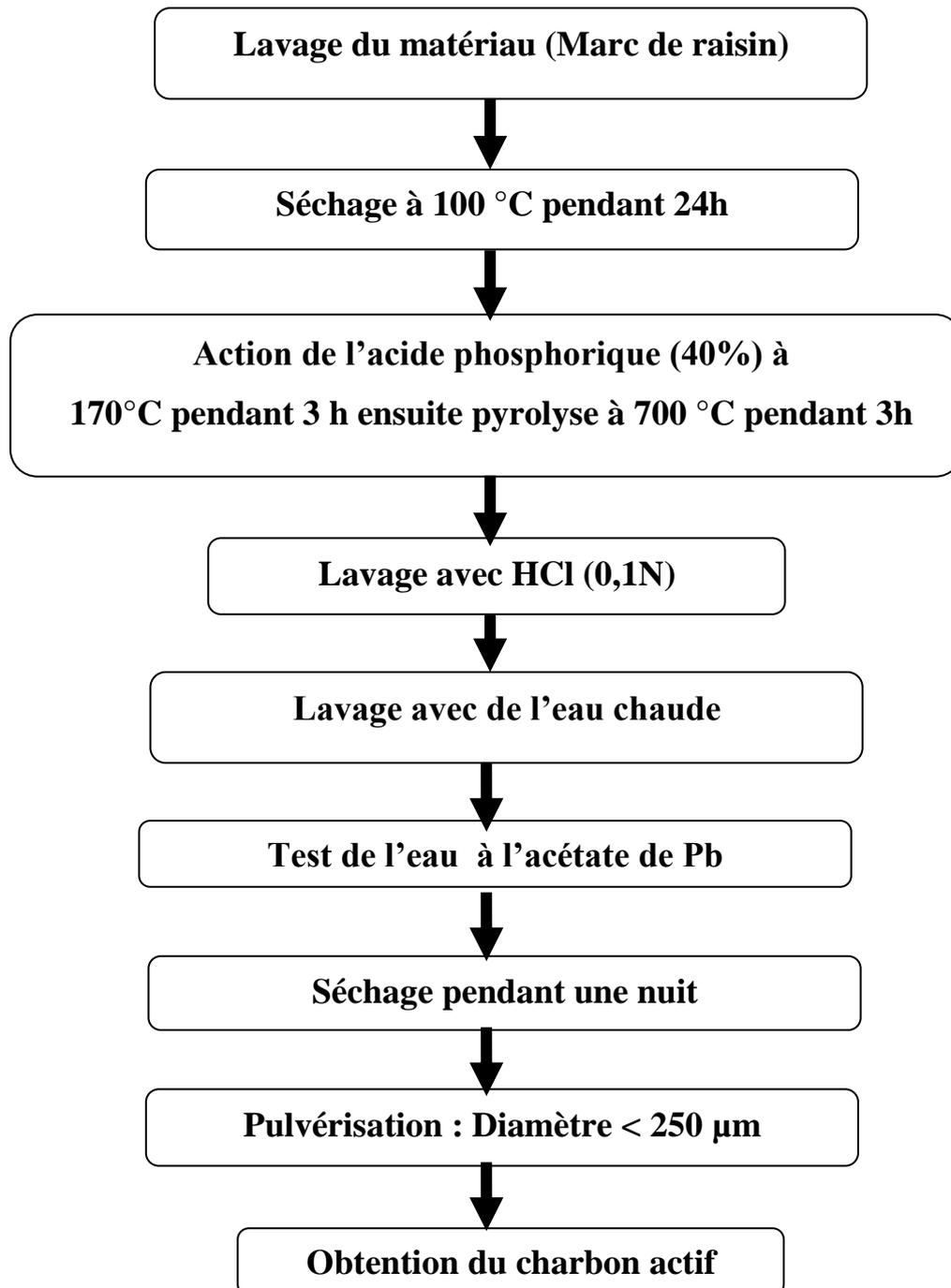


Figure IV.1. Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.

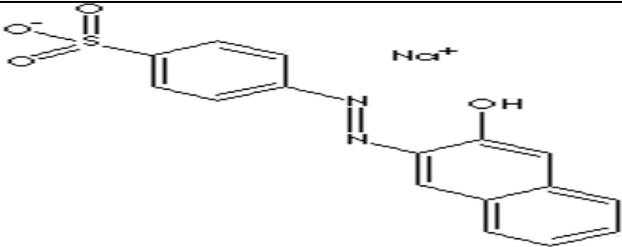
IV.2. Substance étudiée

Nous avons examiné l'adsorption sur le charbon actif en poudre à base de marc de raisin d'un colorant synthétique largement utilisé dans les industries algériennes de textile. Le choix du colorant orangé II a été motivé, par son caractère nocif pour l'environnement.

IV.2.1. Caractéristiques physico-chimiques du colorant

L'acide Orange 7 est synthétisé et commercialisé par l'entreprise FLUKA sous une appellation codée et commercialisée : Orange II sodium salt, le Méthyle Orange II est un colorant acide, soluble dans l'eau (110 g/L à 30°C), utilisé dans les industries de textiles, cuir, papier et teinture. Les colorants acides sont généralement des sels sodiques de sulfoacides aromatiques.

Tableau IV.1. Quelques propriétés physico-chimiques de l'acide Orange 7 (AO7) [11-13H].

Propriétés	Acide Orange 7 (AO7)
Numéro de CAS	633-96-5
Formule chimique	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
Masse moléculaire (g/mol)	350
λ_{max} (nm)	485
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique azoïque
Etat	Poudreux
Couleur	Brillant orange rougeâtre poudre
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	116 mg/mL
Structure chimique	

IV.3. Préparation des solutions

Des quantités de la poudre du colorant l'Acide Orange 7 sont pesées et diluées dans de l'eau distillée, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique, tout en évitant le contact avec la lumière du jour.

IV.4. Régénération de l'adsorbant :

La facilité de désorption et de régénération constitue un aspect important pour l'application pratique de n'importe quel adsorbant. Le charbon actif à base de marc de raisin a été considéré pour l'étude de régénération de l'orange II.

50 mg de charbon actif a été mélangé avec 50 mL d'une solution de l'orange II à 300 mg/L et agité pendant 60 min, à 55 °C. Ce matériau, chargé de colorant, a été mélangé avec l'éthanol pendant 60 min, à 55 °C.

IV.5. Analyses

IV.5.1. Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorbionmétrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus importante. Ses principaux avantages sont les suivants :

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu absorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

La colorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.

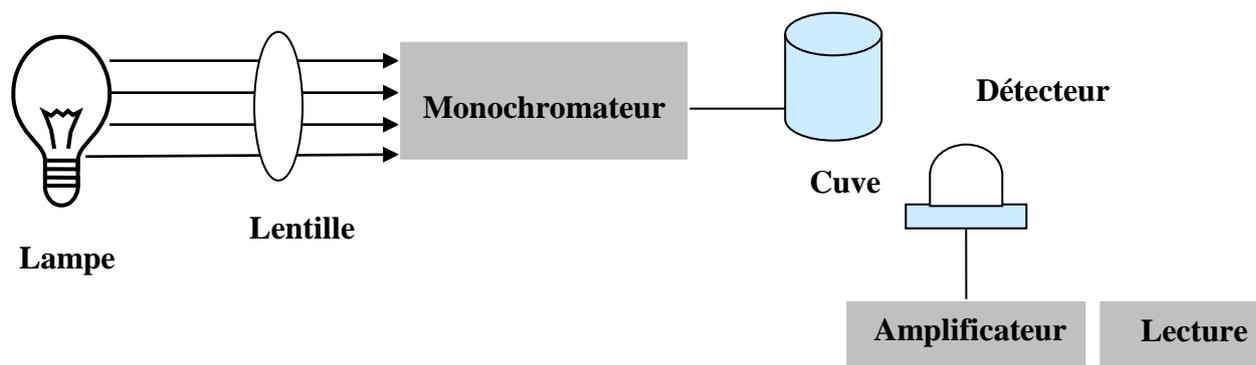


Figure IV.2. Spectrophotomètre simplifié

Le spectrophotomètre est constitué :

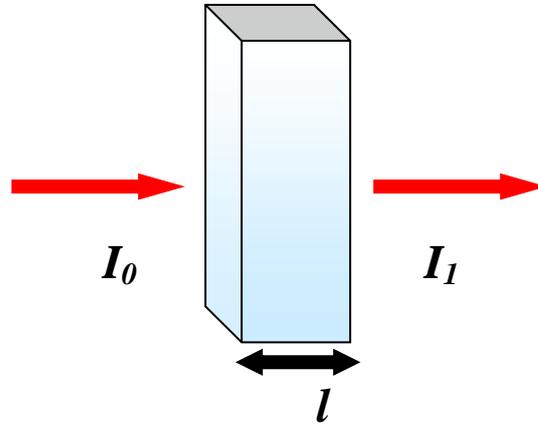
- D'une source lumineuse poly chromatique (lumière blanche émise par une lampe à filament de tungstène).
- D'un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde à partir de la lumière blanche, il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche, la sélection se fait l'aide d'une fente.
- D'une cuve, elle contient soit l'échantillon soit la référence, la longueur de la cuve est définie (1, 2, 4 ou 5cm de trajet optique), elle doit être transparente aux radiations d'étude, elle est soit en verre, en plastique soit en quartz.
- Détecteur ou récepteur physique, il reçoit le flux transporté par la radiation quasi monochromatique issue de la fente de sortie du monochromateur et le transforme en un courant mesurable.
- Un appareil de mesure ou l'enregistreur, il reçoit directement ou par l'intermédiaire d'un amplificateur le courant délivré par le récepteur.

IV.5.1.1. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

IV.5.1.1.1. Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et l l'épaisseur de la cuve.



La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon \times C \times l$$

Avec :

T : Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : Intensité du faisceau émergent et incident.

ε : Coefficient spécifique d'absorbance.

l : Épaisseur de la cuve.

IV. 6. Méthode d'analyse par spectroscopie FT-IR

IV.6.1. Appareillage

Les spectromètres Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) comportent quatre éléments Principaux :

- ✓ Une source de rayonnement.
- ✓ Un dispositif permettant de séparer les longueurs d'onde.
- ✓ Un module d'analyse.

- ✓ Un ou plusieurs capteurs photosensibles Le spectromètre IRTF utilisé pour cette étude est de marque SHIMADZU IRPrestige-21.

L'FTIR est couplé à différents modules :

- Un compartiment échantillon qui peut recevoir des accessoires.
- Un ordinateur, en interface avec le spectromètre IRTF, permet la commande des mesures et le traitement numériques des spectres.

IV.6.1.1. Spectroscopie IRTF de transmission/absorption

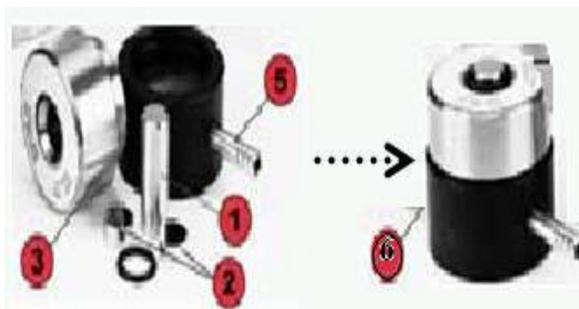
Pour cette technique l'échantillon est présenté sous forme d'une pastille placé dans un porte échantillon tournant qui peut contenir jusqu'à 15 échantillons en plus de la référence (pastille de KBr).cette roue est ensuite placée dans le compartiment.

Le passeur d'échantillons permet d'enregistrer successivement 15 spectres dans les mêmes conditions. Pour plus d'efficacité et pour tenir compte des petites variations atmosphériques qui pourraient survenir dans la chambre, le spectre de référence est mesuré avant chaque spectre de l'échantillon.

◆ Préparation de l'échantillon

Les échantillons de charbons et le solvant (KBr) sont laissés dans l'étuve pendant 1 heure avant utilisation, et ce pour permettre leur séchage.

L'échantillon du charbon (de 0.5 à 1.0 mg) est mélangé intimement avec environ 100 mg de poudre de KBr. Le mélange se fait par un broyage dans un mortier lisse en agate. Le mélange est placé entre deux pastilles métalliques et déposé dans le cylindre



- 1 Piston
- 2 Pastilles métalliques
- 3 Cylindre
- 4 Echantillon de KBr

5 Branchement du vide

6 Montage du moule à pastiller

Figure IV.3. Moule à pastiller

Le moule à pastiller est soumis à une pression allant de 10000 à 15000 psi dans une presse manuelle pour former un disque transparent de 0.5 à 1.5 mm de diamètre (micro disque).



Figure IV.4. La pastilleuse

Les pastilles sont placées avec précaution dans les portes échantillons et insérées dans la roue.

IV.6.2. Mesures des spectres FT-IR

Le spectromètre FT-IR est mis sous tension, lorsque les trois options s'affichent à gauche de l'écran (KBr, Laser et Lamp Infrad), nous pouvons commencer les mesures. Nous avons mesurés les spectres dans le domaine de l'infrarouge moyen ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) en mode transmittance, avec une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre de scan égal à 16.

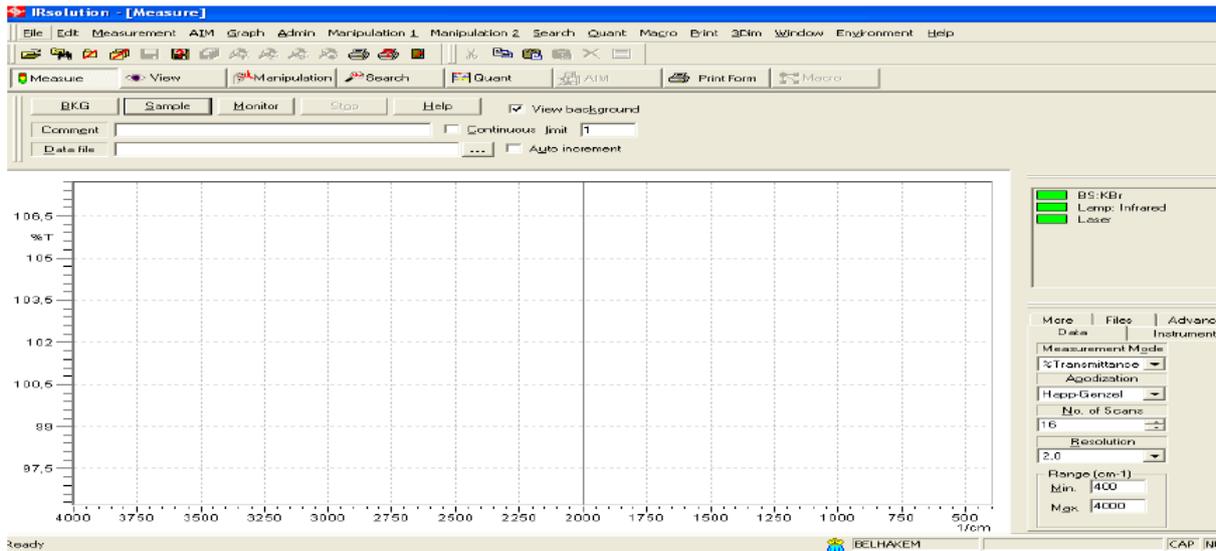


Figure IV.5. L'initiation de l'appareille FT-IR

IV.6.2.1. Correction et traitement de spectre

Les spectres FT-IR contiennent des informations qui présentent un intérêt analytique.

D'une manière générale, les spectres sont collectés point par point, numérisés et traités par des logiciels spécifiques.

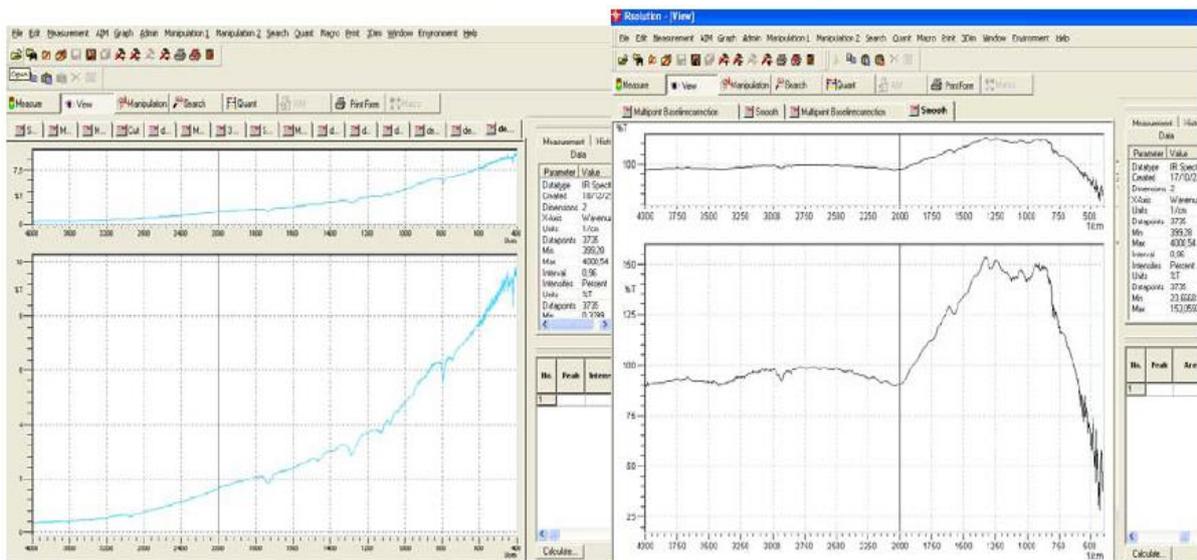


Figure IV.6. Spectre FT-IR sans correction

IV.6.2.2. Correction atmosphérique

Les bandes d'absorptions résiduelles du gaz carbonique atmosphérique (CO₂) situées entre 2386 et 2284 cm⁻¹ sont éliminées de tous les spectres sélectionnés.

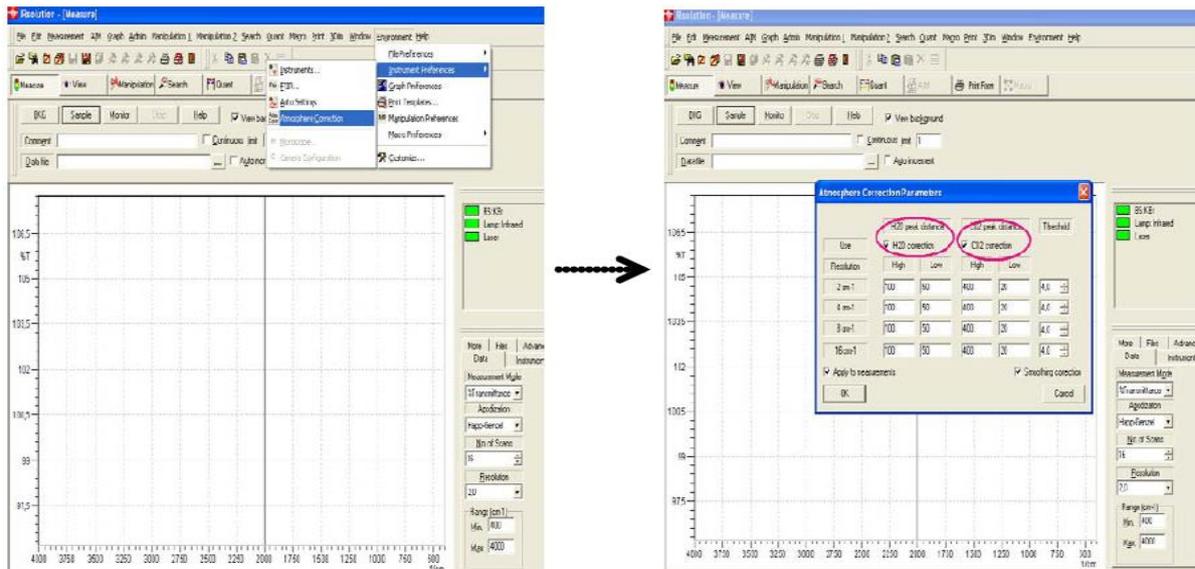


Figure IV.7. Correction atmosphérique

IV.6.2.3. Correction de la ligne de base

Ces phénomènes dépendent de la longueur d'onde et de l'épaisseur de l'échantillon.

L'opération de correction de la ligne de base est nécessaire. Le choix des paramètres de correction de la ligne de base doit prendre en compte la perte minimale d'information.

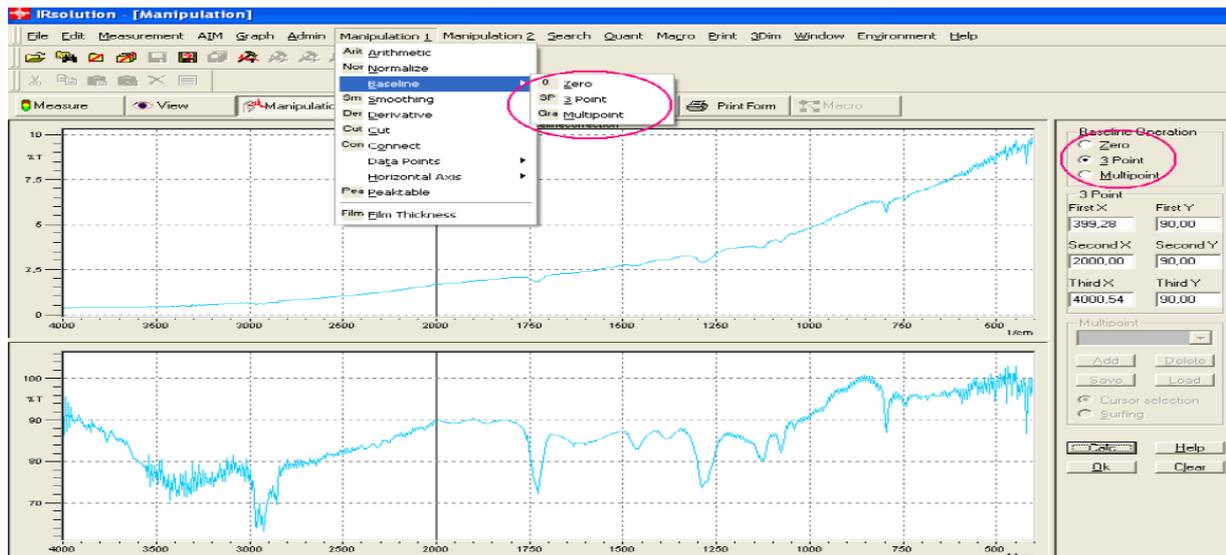


Figure 34. Correction de la ligne de base

IV.6.2.4. Lissage

La fonction de lissage est utilisée lorsque les spectres comportent un bruit de fond. Le choix des paramètres de lissage doivent prendre en compte la perte minimale des informations spectrales faibles.

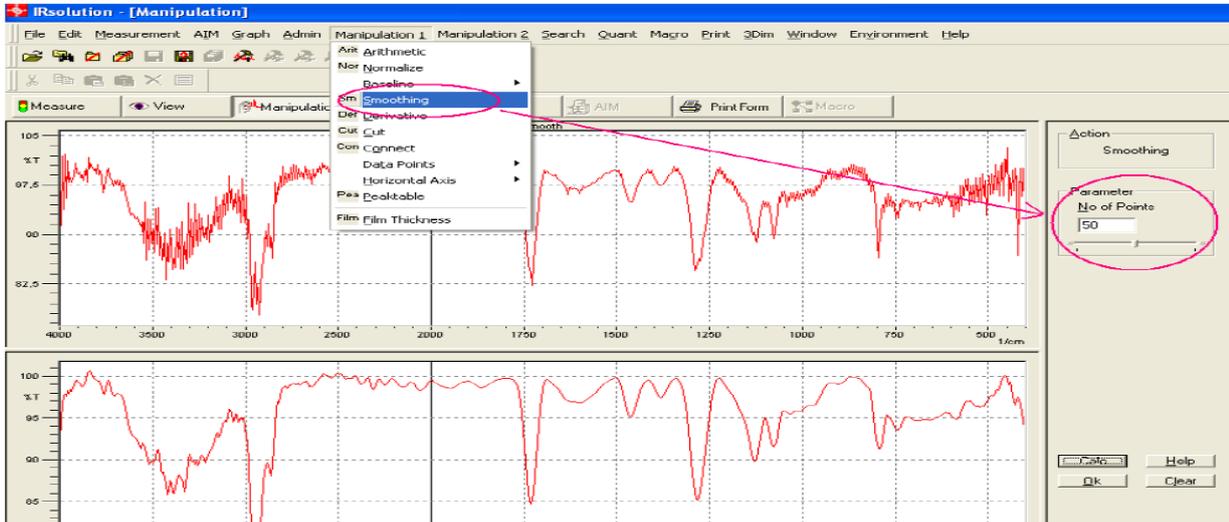


Figure IV.9. Elimination de bruit du spectre FT-IR

A : assemblage des spectres, B : format de la zone du spectre, C : ajout des fréquences des pics

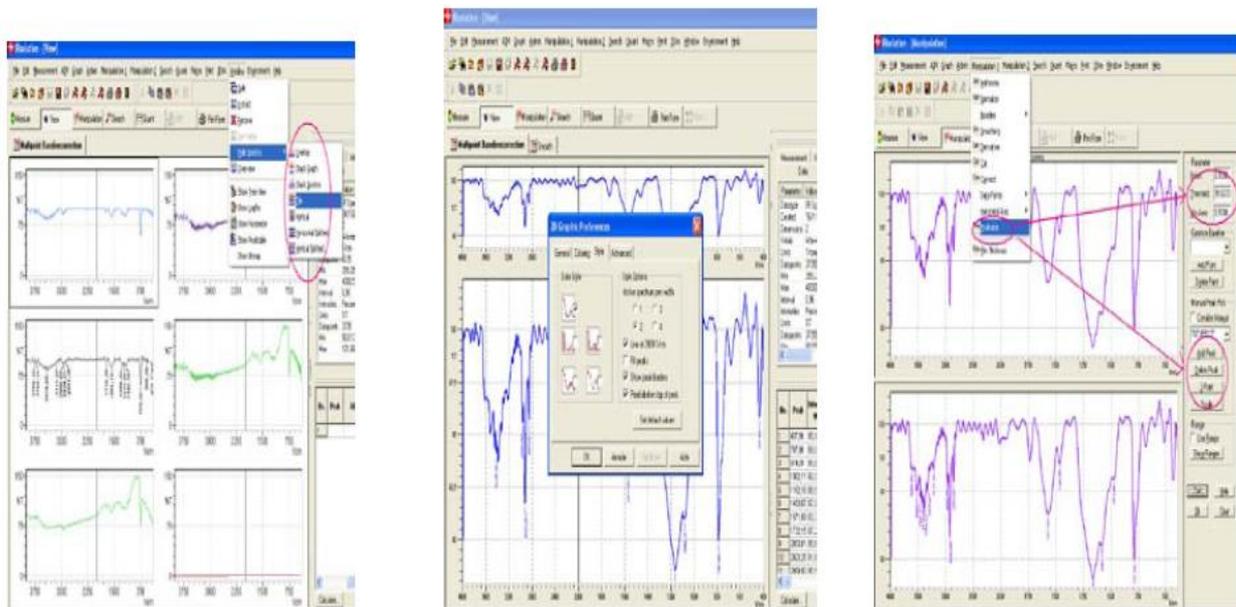


Figure IV.10. Opérations de correction des spectres

CHAPITRE V:

Résultat et discussion

V. Résultat Et Discussion

V.1. Introduction

Le but de ce travail :

- Exprimer la capacité d'adsorption du charbon actif, en vue d'éliminer l'orangé II à partir de phase aqueuse, Différents paramètres sont considérés, tels que le pH, la concentration solide/liquide et la température.
- Evaluer la capacité de réutiliser et régénérer le charbon actif, suivi d'une caractérisation de la surface du charbon actif par la spectroscopie FT-IR à différents cycles.

V.2. Elimination du colorant

V.2.1. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté. A l'issue de l'équilibre, la suspension est centrifugée et la quantité adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale.

Différents paramètres ont été considérés : pH, la dose, temps de contact et température du bain. Le tableau V.1 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / M \quad (V.1)$$

Où C_0 : Concentration initiale de colorant (mg/L)

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

M : Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacé par Q_t et C_t , respectivement, avec :

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

Tableau V.1. Condition opératoires considérées

1/ La concentration solide/liquide				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
60	100 150	1 1,2 2 4 6	6	25
2/ pH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Condition de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
60	150 200	2	2 4 6 7 8 10 12	25
3/Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1 3 5 10 15 20 30 40 50 60	150 200	2	2	25 40 55
4/Isotherme d'adsorption				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	PH de La solution	Température (°C)
60	150 200 300 400 500 600 700 800	2	2	25 40 55

Nous avons également étudié la régénération. Les conditions figurent dans le tableau V.2.

Tableau V.2. Les conditions opératoires.

Régénération				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbant (mg/L)	Solvant	Nombre de cycles	Température (°C)
60	300	Ethanol	1	55
			2	
			3	
			4	
			5	

V.2.2. Balayage et courbe d'étalonnage

Avant d'obtenir la courbe d'étalonnage d'orangé II, un balayage entre 200 et 700 nm est nécessaire, afin de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale. Le spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde est présenté sur la figure V.1.

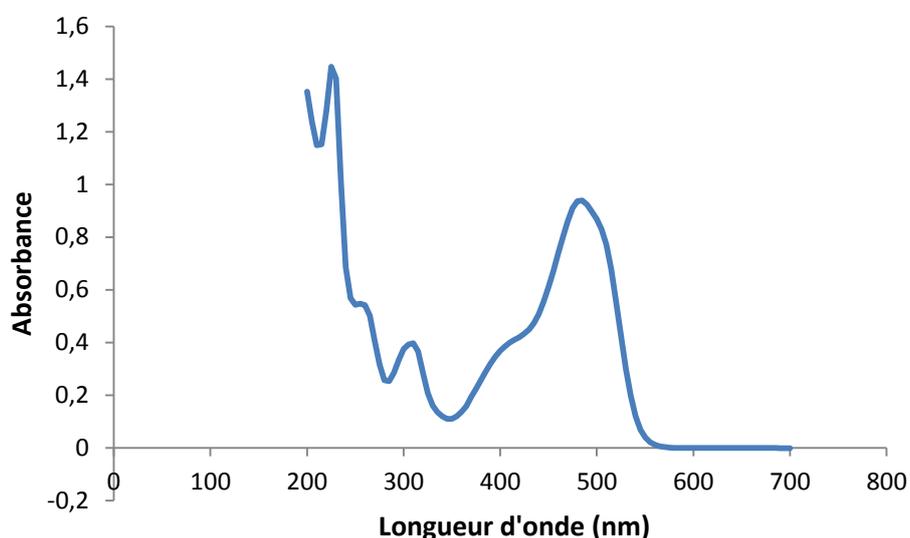


Figure V.1. Evolution de spectre d'absorption d'orangé II en fonction de longueur d'onde.

Nous remarquons que le spectre d'orangé II est assez homogène avec un maximum à 485 nm, cette λ_{\max} est utilisée pour établir la courbe d'étalonnage d'orangé II et pour la suite des travaux.

Nous avons préparé une solution mère de concentration donnée. Des dilutions successives ont été effectuées, par la suite, pour obtenir des solutions filles. Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-VIS. La figure V.2 présente la courbe d'étalonnage.

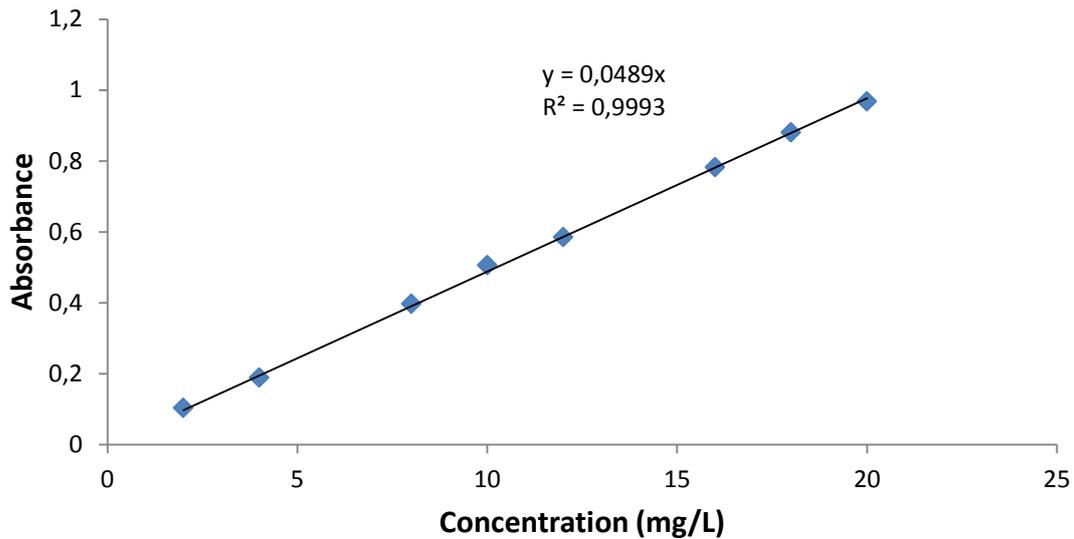


Figure V.2. Obtention de la courbe d'étalonnage d'orangé II, à 485 nm.

L'évolution de la densité optique est linéaire pour le colorant orangé II, avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,9993.

V.3. Influence des conditions opératoires

V.3.1. Effet de la concentration solide/liquide

Un autre facteur influençant les propriétés de l'adsorption est la dose du charbon actif, car elle permet de déterminer le degré de l'adsorption et aussi de connaître le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : 25 mL d'une solution de l'orangé II de concentration de 100 mg/L, 150 mg/L a été mélangé et agité respectivement avec 0.025, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15 g de charbon actif étudié pendant le temps de contact.

L'influence de la dose sur la capacité de récupération de l'orangé II est illustrée sur la figure V.3.

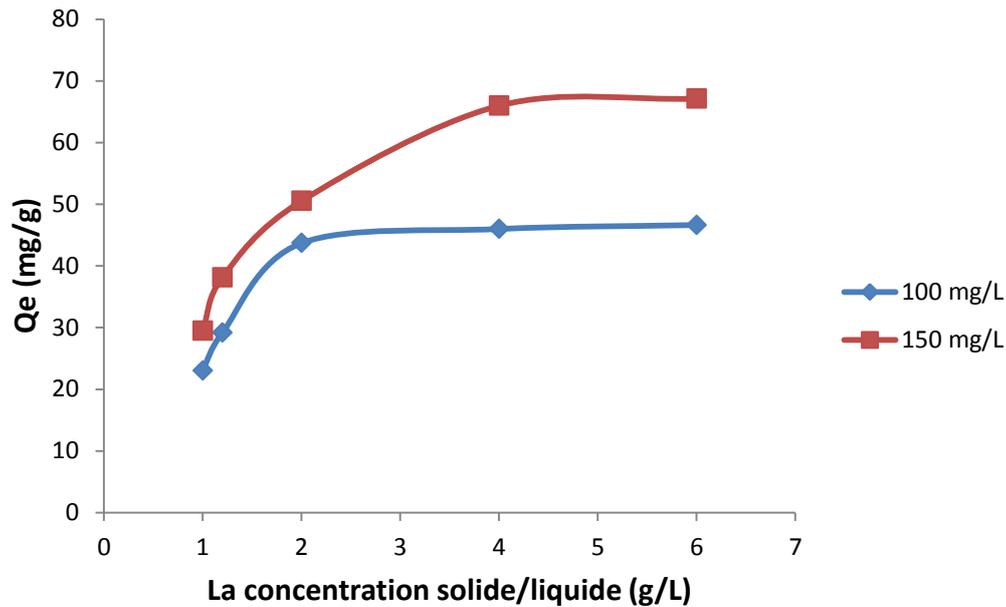


Figure V.3. Effet de la concentration solide/liquide sur l'adsorption de l'orangé II.

Nous constatons que la quantité adsorbée augmente au fur et à mesure que la dose augmente. A partir de dose 2g/L, la capacité d'adsorption demeure pratiquement constante. Cette amélioration des rendements peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse. Pour la suite des travaux, nous allons prendre une concentration de 2g/L.

V.3.2. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible.

La figure V.4 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre, en fonction du pH de la solution.

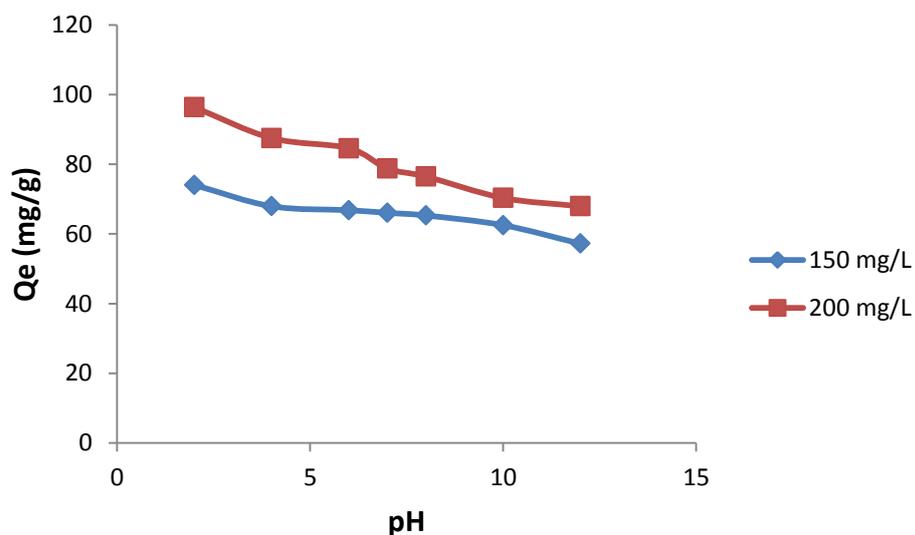


Figure V.4. Effet du PH sur l'adsorption de l'orangé II.

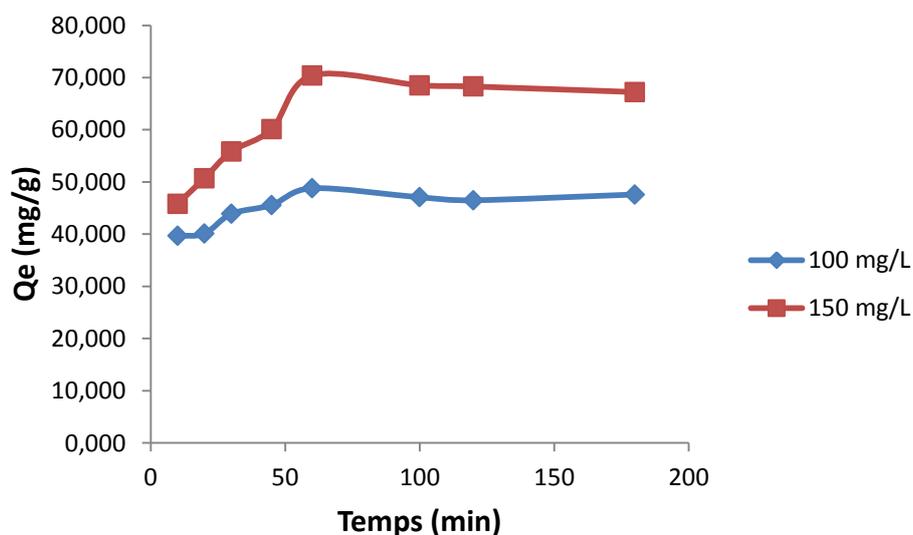
Pour 200 mg/L, elle décroît de 96.34 à 87,5 mg/g, entre 2 et 4, au-delà, la quantité adsorbée demeure pratiquement constante. Nous avons trouvés un pH de 2, Ceci peut expliquer par le point de charge zéro. Le pH_{pcz} est de 4. On remarque que le pH de la solution inférieure à la valeur de pH_{pcz} , on peut dire qu'il y a attraction, ce qui explique diminution du pourcentage d'élimination. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption qui en résulte. A un $pH < pH_{pcz}$, la charge de la surface du charbon actif est positive, et négative à $pH > pH_{pcz}$ La capacité de rétention est nettement défavorisée par l'augmentation de pH.

A pH très acide, on a une interaction entre les ions H^+ et la surface interne de charbon actif, l'interaction orangé II-charbon est de type électrostatique entre les sites cationiques et le colorant chargé négativement [55]. Au fur et à mesure que le pH augmente, la quantité adsorbée diminue (figure V.5) par suite diminution des ions H^+ en solution.

V.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique, exprimée en terme de quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes définissant l'efficacité d'une adsorption. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteinte en fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [56].

L'évolution de la quantité de soluté adsorbée de l'orangé II en fonction du temps de l'agitation est présentée sur la figure V.5.

**Figure V.5.** Etude de temps d'équilibre de l'adsorption de l'orangé II.

La figure V.5 illustre les résultats obtenus pour l'adsorption de l'orangé II. Cette figure montre que l'équilibre est atteint assez rapidement.

On peut voir que la quantité adsorbée Q_t augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation où la quantité ne change plus, montrant que l'interaction adsorbant adsorbé a atteint l'équilibre. On remarque que le temps d'équilibre est de 60 min ou le temps de la saturation.

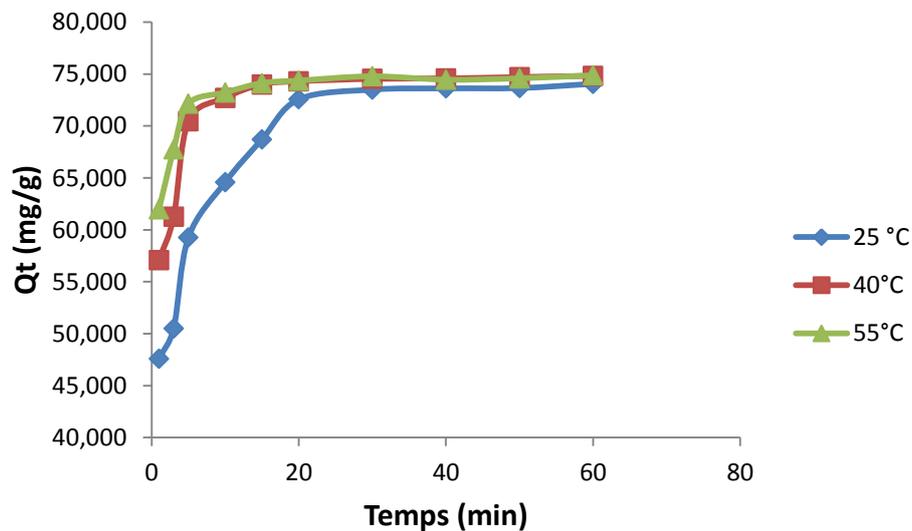


Figure V.6. Evolution de la quantité adsorbée en fonction de temps ($C_0=150$ mg/L).

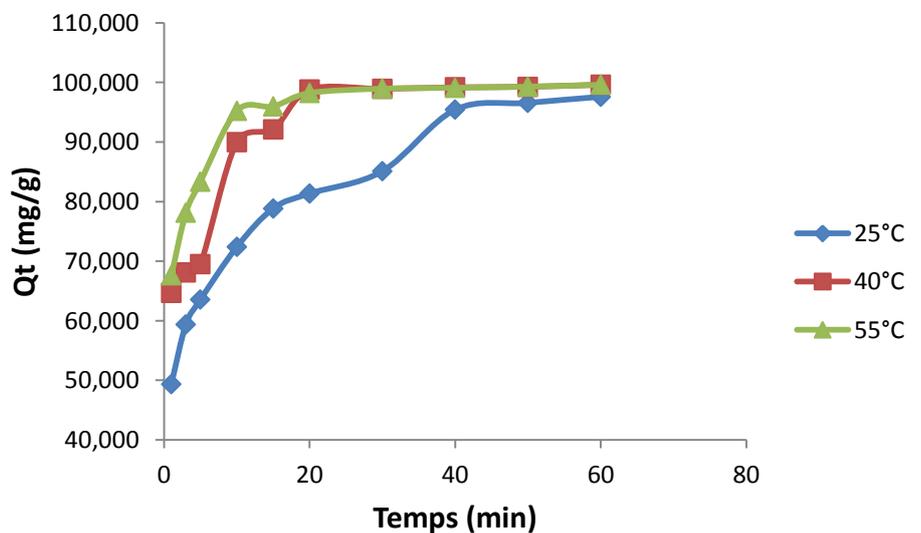


Figure V.7. Evolution de la quantité adsorbée en fonction de temps ($C_0=200$ mg/L).

D'après la figure V.6 et la figure V.7 on remarque que l'adsorption de l'orangé II est très rapide pour les premières minutes, pour les deux concentrations. Les courbes tendent par la suite vers un palier de saturation. L'équilibre est atteint à l'issue de 60 min de contact, car au-delà, la variation n'est pas significative.

La quantité adsorbée de l'orangé II augmente au fur et à mesure que la température augmente. Pour 200 mg/L, elle passe de 97,604 à 99,614 mg/g entre 25 et 55°C respectivement.

V.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo- premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [57] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (V.2)$$

Où $Q_t = 0$ à $t=0$, l'équation (V.3) peut intégrer comme suit :

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1.t/ 2,303) \quad (V.3)$$

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

K_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : Temps de contact (min)

Si la cinétique suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction de temps est une droite de pente $-K_1/2,303$.

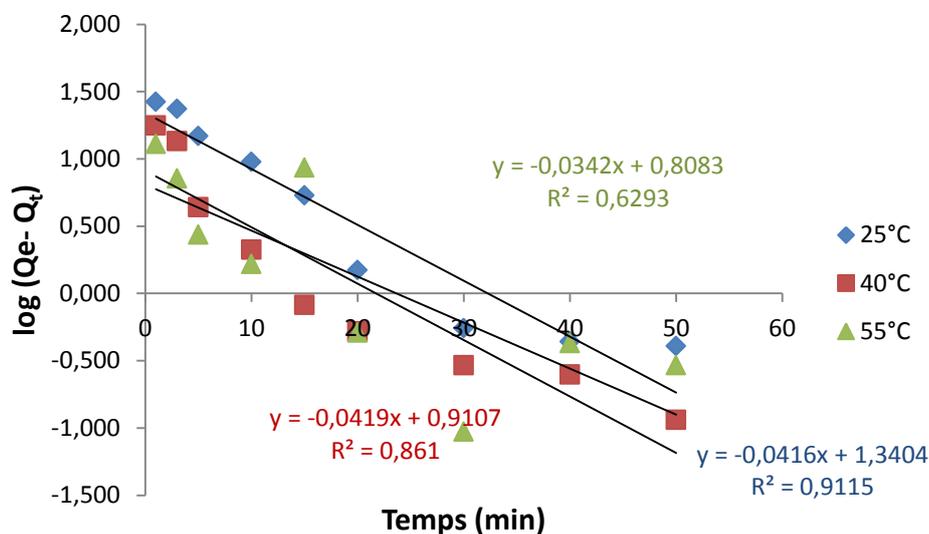


Figure V.8. Evolution de $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction de temps, ($C_0 = 150$ mg/L).

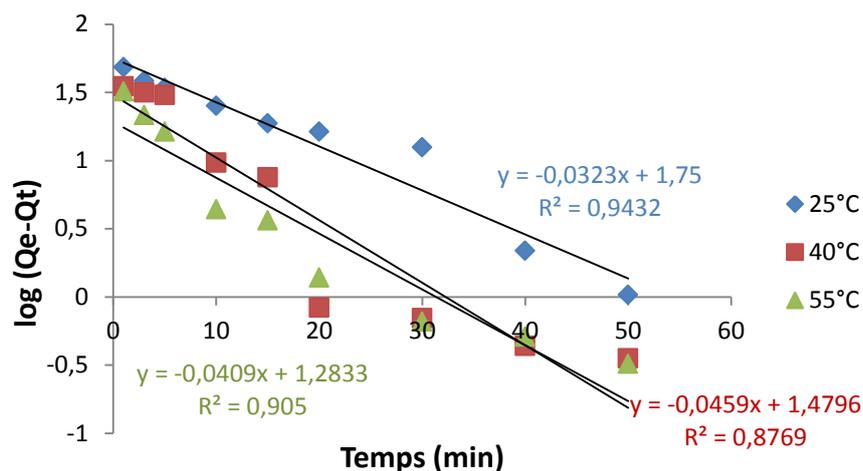


Figure V.9. Evolution de $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction de temps, ($C_0 = 200 \text{ mg/L}$).

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau V.3.

Tableau V.3. Paramètres cinétiques de l'orangé II selon le modèle pseudo-premier ordre.

Concentration C_0 (mg/L)	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	K (min^{-1})	R^2
150	25	74,052	21,897	0,095	0,9115
	40	74,8229	8,1414	0,096	0,861
	55	74,875	6,431	0,078	0,6293
200	25	97,604	56,234	0,074	0,9432
	40	99,625	30,171	0,105	0,8769
	55	99,6145	19,199	0,094	0,905

On constate que pour colorant l'orangé II ce modèle n'est pas en bonne adéquation, car, au lieu de droites, on obtient des courbes. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_{exp} , et calculées, Q_{ecal} (tableau V.2). L'évolution de coefficient de détermination, confirme également le non validité de ce modèle.

V.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [58] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation :

$$dQ_t / dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{V.4})$$

En intégrant l'équation V.4 et on notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue par réarrangement devient:

$$t/Q_t = (1/K_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (V.5)$$

Où K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg min)

La vitesse initiale d'adsorption, h , à $t \rightarrow 0$ est définie comme :

$$h = K_2 \cdot Q_e^2$$

h , Q_e et K_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de t/Q_t en fonction de t .

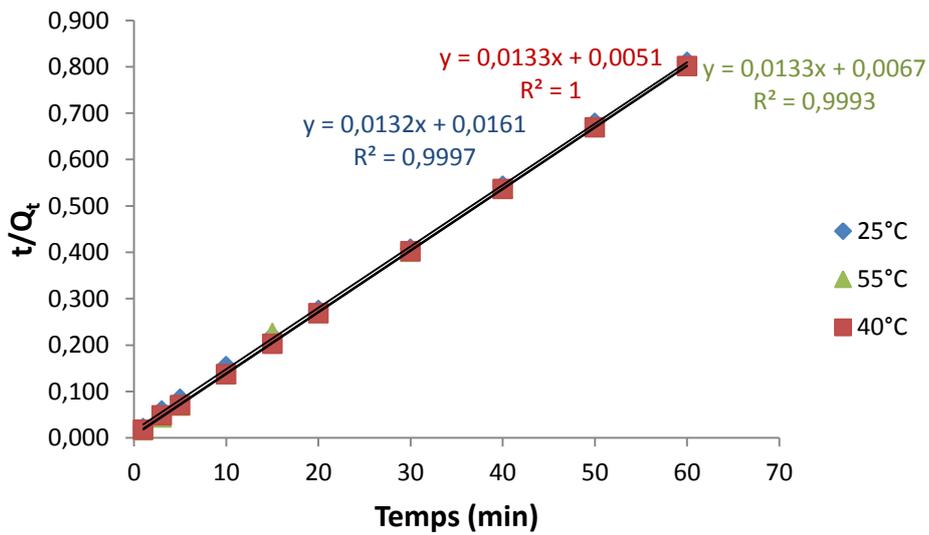


Figure V.10. Evolution de t/Q_t en fonction de temps, ($C_0 = 150$ mg/L).

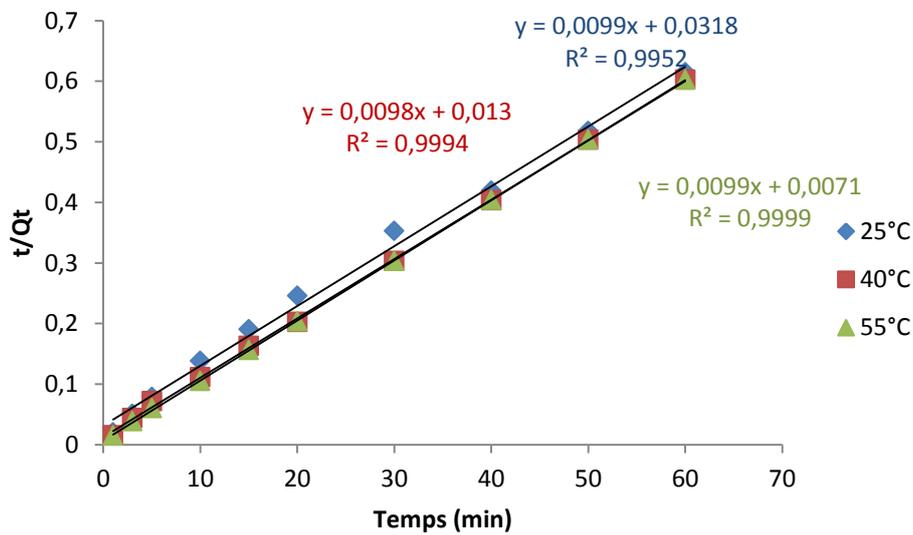


Figure V.11. Evolution de t/Qt en fonction de temps, ($C_0 = 200$ mg/L).

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau V.4.

Tableau V.4. paramètre cinétique de l'orangé II selon le modèle de pseudo-second ordre.

Concentration C_0 (mg/L)	Température (°C)	Modèle du pseudo-second ordre				
		Q_{eexp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	h (mg/g.min)	R^2
150	25	74,052	75,75	0,01	62,111	0,9997
	40	74,8229	75,18	0,03	192,07	1
	55	74,875	75,18	0,02	149,27	0,9993
200	25	97,604	101,01	0,003	31,446	0,9952
	40	99,625	102,04	0,007	76,92	0,9994
	55	99,6145	101,01	0,01	140,84	0,9999

Les résultats montrent que l'adsorption de l'orangé II suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , sont $> 0,99$. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend de couple adsorbat-adsorbant.

V.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux passe par plusieurs étapes :

- Transport dans la solution ;
- diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite ;
- diffusion dans le liquide retenu dans les pores, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire ;
- adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [55] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistance qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber de Morris [59] ont indiqué que, dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation :

$$Q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + 1 \quad (V.6)$$

Où K_{id} est la constante de vitesse diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$)

L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de l correspond à une couche épaisse.

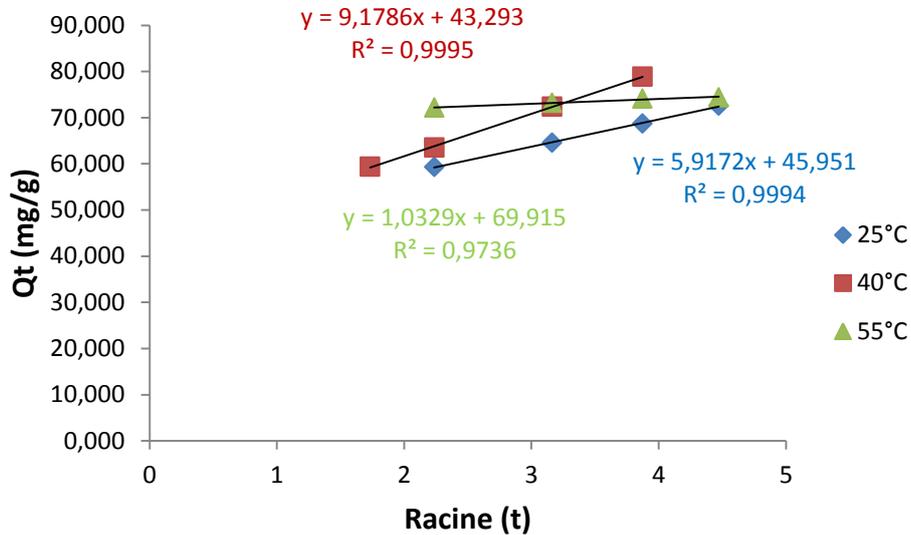


Figure V.12. Evolution de Q_t en fonction de racine(t), ($C_0=150$ mg/L).

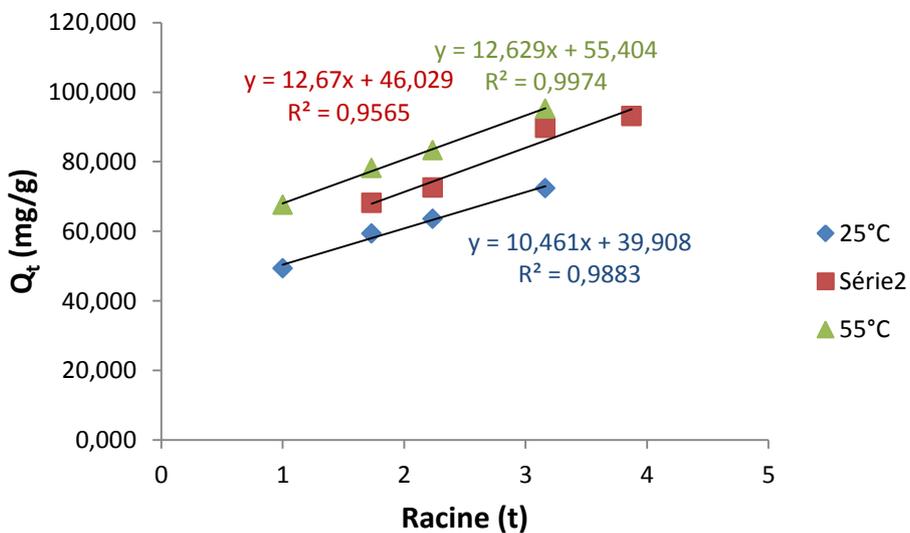


Figure V.13. Evolution de Q_t en fonction de racine(t), ($C_0 = 200$ mg/L).

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau V.5.

Tableau V.5. Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.

Concentration C_0 (mg/L)	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire				
		Q_{eexp}	K_{id}	l (mg/g)	l_{moy}	R^2
150	25	74,052	5,91	45,95	53,05	0,9994
	40	74,8229	9,17	43,29		0,9995
	55	74,875	1,03	69,91		0,9736
200	25	97,604	10,46	39,90	47,10	0,9883
	40	99,625	12,67	46,02		0,9565
	55	99,6145	12,629	55,40		0,9974

Les tracés de la courbe: $Q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts : une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que le second, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion des molécules de soluté dans la couche limite, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme. Le plateau correspond à un état d'équilibre : la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et un très faible concentration d'adsorbat dans la solution.

La pente de second tronçon caractérise la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire, K_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite.

L'épaisseur de la couche limite, l , croit avec la température d'adsorption.

L'augmentation de l révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. A l'instant de la diffusion externe, d'autres mécanismes pourraient intervenir [60].

V.5. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption d'orangé II, à 25, 40, 55°C, par charbon actif, est présenté sur la figure V.14, en coordonnées la quantité d'adsorption par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la concentration de soluté restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/l). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 60 min a été considéré pour la suite des travaux.

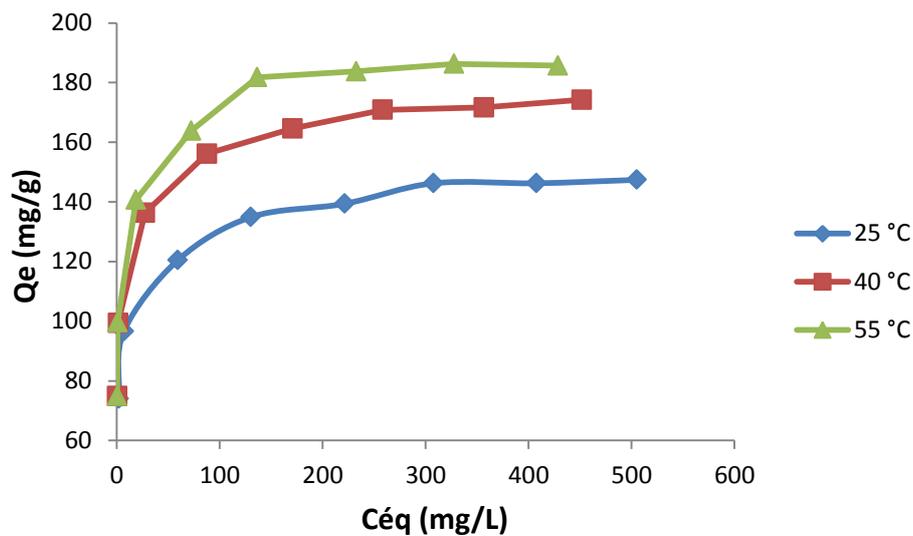


Figure V.14. Isotherme d'adsorption de l'orangé II par charbon actif.

Dans l'intervalle de température considéré, les isothermes d'orangé II mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce que signifie que le processus mis en jeu est endothermique. A titre d'exemple, le charbon actif adsorbe 147.39 et 186.25 mg/g, à 25 et 55 °C respectivement. Une température élevée augmente ainsi considérablement l'efficacité de notre adsorbant.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [35] en quatre types principaux, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations de soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

V.6. Description des isothermes

V.6.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques, est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce, essentiellement, à la simplicité avec

laquelle on peut les linéariser par la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

V.6.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes: une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{V.7}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

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

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e/Q_m \tag{V.8}$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$.

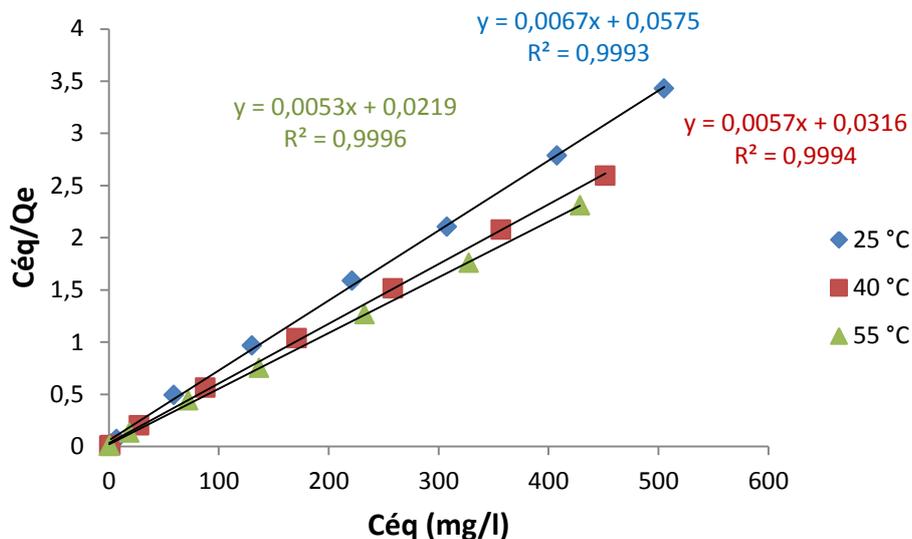


Figure V.15. Evolution de C_{eq}/Q_e en fonction de C_{eq} .

Tableau V.6. Les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs pour l'orangé II.

T (°C)	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
25	149,67	0,116	0,9993
40	175,43	0,180	0,9994
55	188,67	0,242	0,9996

On remarque que les isothermes de l'orangé II sont relativement mieux décrites par l'équation de Langmuir. Ce modèle a été appliqué avec succès dans l'élimination de l'orangé

II. La quantité adsorbée à 55°C est nettement plus grande qu'à 25°C, confirmant, à nouveau, le caractère endothermique de l'adsorption de l'orangé II.

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R_L , qui est calculé par la relation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (V.9)$$

C_0 étant la concentration initiale de l'adsorbé dans la solution.

Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

- Défavorable pour $R_L > 1$
- Linéaire pour $R_L = 1$
- Irréversible pour $R_L = 0$
- Favorable pour $0 < R_L < 1$

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale est représentée sur la figure V.16.

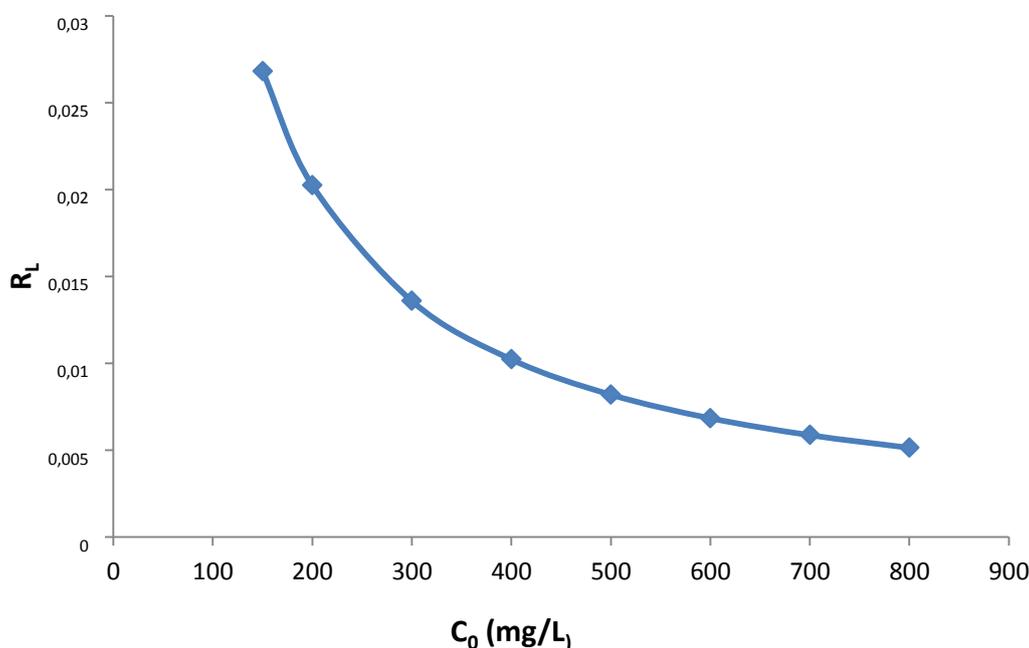


Figure V.16. Evolution du facteur R_L en fonction de la concentration initiale de l'orangé II.

V.6.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a plusieurs types de sites d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution solide. Il se présente sous la forme :

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

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

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

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/mg)

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Des valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, tandis que des valeurs < 1 révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\log Q_e$ en fonction de $\log C_e$ est une droite de pente $1/n$ et d'origine $\log K_F$.

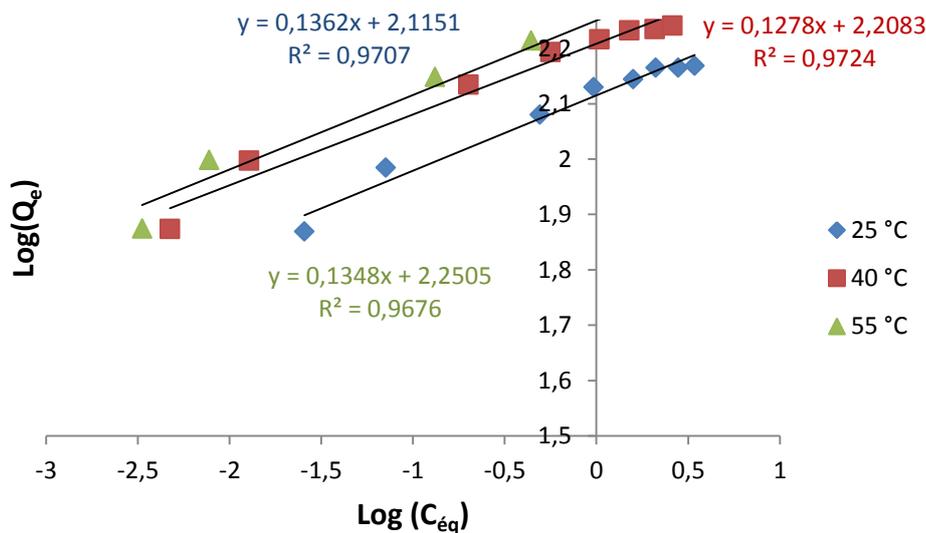


Figure V.17. Evolution de $\log(Q_e)$ en fonction de $\log C_{\text{éq}}$.

Tableau V.7. Les paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour orangé II.

T (°C)	K_F	n	R^2
25	130,34	7,324	0,9707
40	161,54	7,824	0,9724
55	178,03	7,418	0,9676

D'après le tableau V.7, l'ajustement des données relatives à l'orangé II, par le modèle de Freundlich, s'avère moins bon, comparativement au modèle de Langmuir.

Le coefficient n varie avec la température. Sachant qu'il caractérise l'intensité de l'adsorption, sa variation pourrait être due au caractère énergétiquement hétérogène des sites, distribués à l'intérieur de charbon.

V.7. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, mettent en évidence le chargement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de l'enthalpie, ΔH , et de l'entropie, ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [61,62] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou

endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff.

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (V.11)$$

Où

K_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (Joule/ mole)

ΔS : Entropie (Joule/ mole.K)

T : Température absolue (K)

R : Constante des gaz parfait (8,314 Joule/mole.K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = \frac{C_{ad,\acute{e}}}{C_{\acute{e}q}} = \frac{(C_0 - C_{\acute{e}q})}{C_{\acute{e}q}} \quad (V.12)$$

Avec

$C_{ad,\acute{e}}$: est la quantité du solide (mg) adsorbée sur l'adsorbant par L de la solution à l'équilibre (mg/l)

$C_{\acute{e}q}$: concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température.

L'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de

l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'orangé II, est représenté sur la figure V.18.

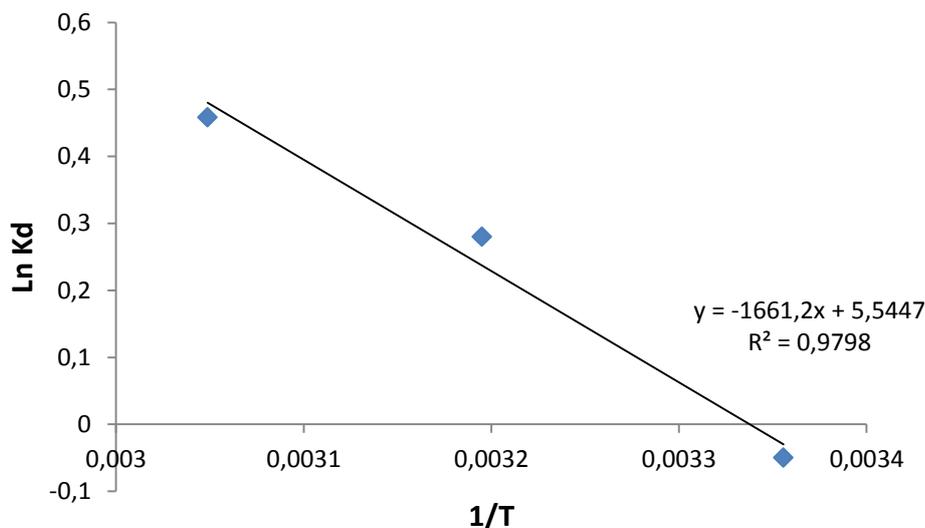


Figure V.18. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

A partir de tracé de figure V.18, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau V.8.

Tableau V.8. Grandeurs thermodynamiques relatives.

ΔH (KJ/mole)	ΔS (KJ/mole.K)	ΔG (KJ/mole)		
		25°C	40°C	55°C
13,81	0,046	0,12	-0,72	-1,24

Les valeurs de ΔG montrent qu'il s'agit d'un processus spontané. Ce caractère diminue avec la température.

L'adsorption est endothermique, car la valeur de ΔH est positive. De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. La valeur de ΔS est positive suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. L'évolution de ces grandeurs thermodynamiques révélerait une chimisorption.

V.8. Régénération par éthanol

L'étude de la régénération a consisté à l'évaluation de cinq cycles d'adsorption-désorption, en utilisant l'éthanol comme éluant. Le résultat est représenté sur la figure V.19.

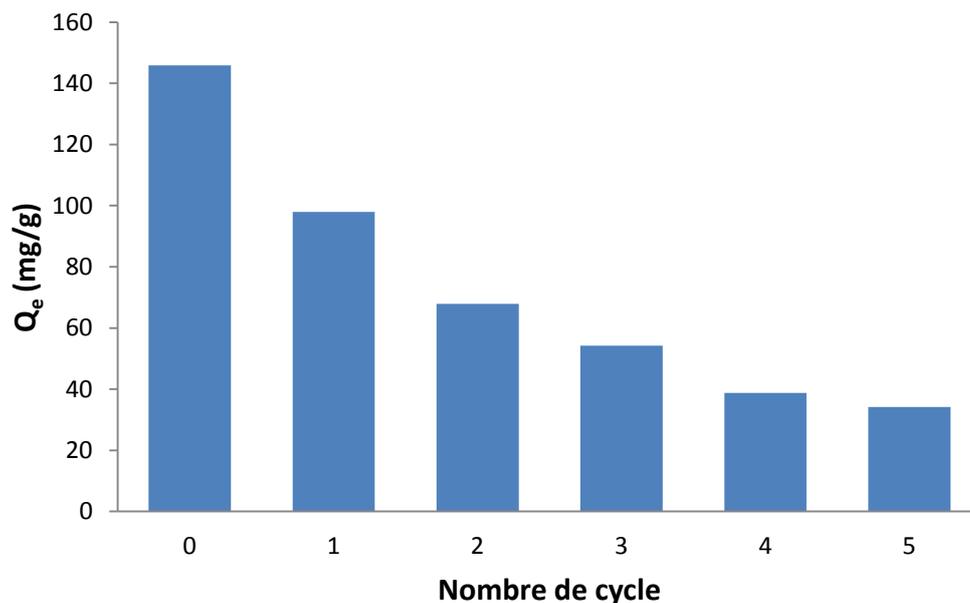


Figure V.19. Régénération de charbon actif par l'éthanol à T= 55°C.

On observe que le charbon maintient globalement sa capacité d'adsorption vis-à-vis de l'orangé II (figure V.19). Elle diminue à 34,16 mg/g, pour le dernier cycle. Un des problèmes rencontrés est qu'une certaine quantité d'adsorbant a été perdue durant les cycles d'adsorption- désorption successifs. Un autre problème est qu'une partie des sites d'adsorption ont été occupés de manière permanente par les molécules de l'éthanol et qui a

été prouvé par l'analyse par spectroscopie FTIR. Ceci justifierait pourquoi l'adsorption diminue à partir d'un certain nombre de cycles.

La première régénération a permis de récupérer 50% de la capacité d'adsorption maximale de l'orangé II. Les 50% manquant sont la conséquence d'une interaction forte entre des sites hautement énergétique et des molécules de l'orangé II.

V.9. Suivi de la régénération de charbon actif par spectroscopie infrarouge FTIR

Nous avons mesurés des spectres infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) d'un charbon actif à base de marc de raisin activé chimiquement par l'acide phosphorique à 40% après adsorption et après chaque régénération dans le but d'étudier la capacité de réutiliser et l'effet de la régénération sur la surface du charbon actif. Les spectres obtenus sont regroupés dans la figure V.20.

Pour le charbon actif à base de marc de raisin après adsorption, l'interprétation possible du spectre peut être faite comme suit :

- Dans le domaine $3000-2850\text{ cm}^{-1}$, deux pics sont observés à $2925,17\text{ cm}^{-1}$ et $2852,84\text{ cm}^{-1}$ résultant principalement des vibrations d'élongation de C-H des molécules aliphatiques.
- Dans le domaine $3200-2500\text{ cm}^{-1}$, on observe une bande faible à $2565,2\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la liaison -OH dans les ponts H liés à $\text{sp}^2\text{-O}$ des groupements alcooliques et phénoliques, plus la fréquence est faible plus la liaison d'hydrogène est forte.
- Dans le domaine $1625-1685\text{ cm}^{-1}$, on observe un pic à $1630,88\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation du groupe C=C aromatique.
- On observe un pic à 1383 cm^{-1} caractéristique au mouvement d'élongation C-C d'un alcane.
- Dans le domaine $1100-1200\text{ cm}^{-1}$, un pic intense est observé à 1111 cm^{-1} correspondent au mode de vibration d'élongation P=O des groupes d'hydrogène liés par les phosphates ou polyphosphates, de la vibration d'élongation O-C dans la liaison P-O-C et P=OOH correspondant aux groupements phosphates, groupements anhydride et carboxyliques.
- Dans le domaine $560-830\text{ cm}^{-1}$, un pic est observé à 615 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation du C-H.
- L'évolution des spectres FT-IR du charbon actif après régénération montrent l'apparition d'une bande d'absorption à 3444 cm^{-1} qui correspond à la vibration

d'élongation de la liaison -OH d'un alcool qui provient peut être de la fixation de la molécule d'éthanol, à la régénération 5 et 6 on remarque la disparition de cette bande. à $1608,70 \text{ cm}^{-1}$ un pic est observé correspondant à la vibration d'élongation $\text{C}=\text{C}$. Pour les autres bandes sont similaire aux bandes du spectre du charbon actif après adsorption mais leurs intensités augmente à chaque régénération et cela dû à la fixation de la molécule du colorant.

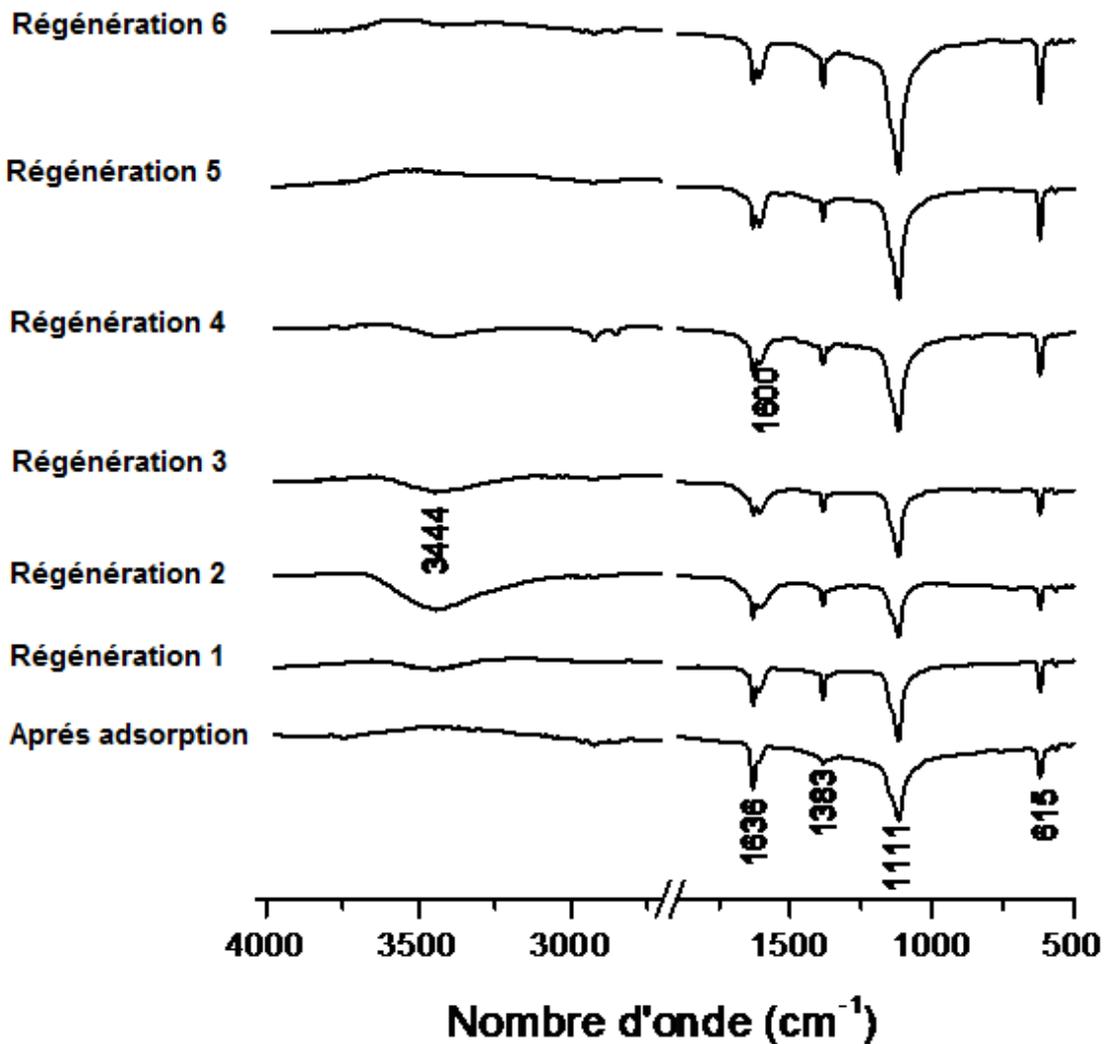


Figure V.20. Spectres FT-IR du charbon actif après adsorption et à chaque régénération

CONCLUSION

Conclusion

L'élimination des colorants des effluents industriels repose sur plusieurs techniques, l'adsorption est l'une de technique les plus utilisées pour cette élimination, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais cette technique à un effet secondaire, les polluants ne sont pas dégradés mais transférés sur les adsorbants. Ces derniers doivent donc être régénérés.

Le travail de recherche discuté dans cette mémoire présente l'élimination de colorant orangé II par adsorption du charbon actif, la régénération de charbon actif suivi par spectroscopie FTIR.

L'influence de certains paramètres (pH, température, concentration solide/liquide) sur l'adsorption de colorant orangé II ont été discuté :

La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration solide/liquide dû à une augmentation des sites spécifique d'adsorption. L'adsorption de notre colorant (anionique) est favorable à pH acide de 2 ; la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température 188,67 mg/g à 55°C. La cinétique de processus d'adsorption pourrait être mieux décrite par le modèle de pseudo-second ordre. L'isotherme d'adsorption est mieux décrit par le modèle de Langmuir aux trois températures (25, 40, 55°C).

Les résultats expérimentaux de paramètres thermodynamiques montrent que l'adsorption est chimisorption ($\Delta H=13,81\text{KJ/mole}$), et système est désordonné ($\Delta S=0,046\text{KJ/mole.K}$).

Le nombre de cycle est 5 concernant la régénération de charbon actif par solvant éthanol 50% a été obtenu. La capacité d'adsorption diminue après chaque utilisation de charbon actif.

L'analyse par spectroscopie infrarouge FTIR suivi après adsorption et à chaque régénération ; on a obtenu des spectres similaires dans certaines bandes et l'intensité augmente à chaque régénération et cela dû à la fixation des molécules de colorants l'orangé II ainsi l'apparition d'une nouvel bande qui provient de l'éthanol.

Enfin, les deux techniques étudiées l'adsorption et la régénération de charbon actif sont des taches importantes comportant plusieurs avantages dont le recyclage de déchets, diminution du coût opératoire pouvant ainsi contribuer à protéger l'environnement dans le cadre du développement durable.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Référence Bibliographique

- [1]. C.E. Chitour, Physico-chimie des surface, vol 2, édition OPU 1992.
- [2]. J. REUNGOAT, Etude d'un procédé hybride par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse. Délivré par l'institut national de sciences appliquées de toulouse. Page 74. 2007.
- [3]. M.G. Lussier, J.C. Schull, D.J. Miller, Activated carbon from cherry stone, Carbon, vol 32, n°8, 1994, pp. 1493-1497.
- [4]. T. Otawa, R. Tanibata, M. Itoh, Production and adsorption characteristics of Maxsorb: high surface area active carbon, Gas Separation & Purification, vol 7, n°4, (1993) 241-245.
- [5]. L. Robert, Généralités sur l'adsorption, 1997, J2780-2040.
- [6]. International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem., 57 1985, pp. 603.
- [7]. W.W. Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, édition techniques et documentation Lavoisier, 1982.
- [8]. B. Bestani, Thèse de Doctorat ES Sciences : Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganique. 2005.
- [9]. Young, C.T. Nuts, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 17. (1996) 521-579.
- [10]. K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, Carbon 32, n°4, 1994, pp. 693-702.
- [11]. A. Lambiotte, Process of continuous carbonation of cellulosic materials. US Patent # 2, (1942) 289- 917.
- [12]. Von Blucher, H. and De Ruiter De, Process for producing granulated activates carbon. US Patent # 5, 977, 016. 1999.
- [13]. Teng, H. and Wang, S-C, Preparation of porous carbons from phenolformaldehyde resins with chemical and physical activation. Carbon 38, (2000) 817-824.
- [14]. Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I, Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3, 822, 218. 1974.
- [15]. Teng, C.L. and Wang F-S, Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor. US Patent # 5, 976, 484. 1999.
- [16]. Khalili, N.R., Arastoopour, H., and Walhof, L.K. Synthesizing carbon from sludge. *US Patent # 6, 030, 922*. 2000.

- [17]. A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . *Journal of Hazardous Materials*, B119 (2005) 189-194.
- [18]. Laila B. Khalil, *Adsorption Sci. and Technol.*, Vol.17, No 9, 1999.
- [19]. K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
- [20]. F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. *Carbon* 23, 1 (1985) 19-24.
- [21]. Laine, J. and Calafat, A. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. *Carbon* 29 (1991) 949-953.
- [22]. Mozammel, H.M. Marsahiro, O., and SC. B. Activated charcoal from coconut shell using $ZnCl_2$ activation. *Biomass and Bioenergy* 22 (2002) 397-400.
- [23]. Rodriguez-Reinoso, F.J. and Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: An overview. *Carbon* 30 (1992) 1111-1118.
- [24]. Ahmadena, M., Marshall, W.E., and Rao, R.M. Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining. Baton Rouge. *LSU Ag Center Bulletin* 809. 2001.
- [25]. Shawabkeh, R., Rackstraw, D.A., and Bhada, R.K. Activated Carbon feedstock. *US Patent # 6*, (2001) 225-256.
- [26]. Kifuani Kia Mayeko, Mukana Wa muanda, Noki vesituluta, Misibono eyul'anki, Nzuzi Panzi, Pungi Punzi, Kuyima Badibanga, adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales : préparation et caractérisation du charbon actif, *Revue Congolaise des Science Nucléaire*, Vol20, N°1/2, (2004) 216-223.
- [27]. Haguenoer J.M, Furon D, toxicologie et hygiène industrielles, tomeX, paris, 1983.
- [28]. M.M. Tang and Roger Bacon. *Carbon* 2 (1964) 211-20.
- [29]. P. Le Cloirec, Adsorption de composés organiques volatils et régénération de charbons actifs, Laboratoire Génie de l'Environnement, Centre de l'Environnement Industriel, École des Mines d'Alès, 1995.
- [30]. Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, 49, 341-428. 2002.
- [31]. W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, Eng Div. *Am Soc Civil Eng.* 1963.

- [32] Benderdouche, N. Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique, Ph.D. Thèse, Département De Chimie, Université de L'U.S.T-ORAN.2004.
- [33]. Slejko, F.L. Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [34]. R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen- Jimenez, C. Moreno-Castilla, "Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones " Microporous and Mesoporous Materials, Vol.92, pp. 64-70, 2006.
- [35]. N. Naib, "Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience", Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [36]. F. Edeline, "L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux" Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.
- [37]. W. J. Masschelein, "processus unitaires du traitement de l'eau potable " Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.
- [38]. M. JELLY, LURGI, Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération, information chimie n° 166, mai 1997.
- [39]. Joroslow Os'cik, Adsorption, Ellis Horwood limited, England, 1982.
- [40]. G. Limousin, J.-P. gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa "Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement", Applied Geochemistry, vol. 22, pp.294-275, 2007.
- [41]. A.S. Mechaelis, Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed, Ind and eng chem., 1952, pp. 358-364.
- [42]. H. Lounici, Nouveau procédé de défluoruration des eaux potables : l'électrocoagulation et l'électrosorption, Application aux eaux de Sahara Septentrional Algérien, Thèse de doctorat d'état, ENP, 2002.
- [43]. Document anonyme publié par l'institut de l'information Scientifique et Technique du Centre National de la recherche Scientifique, ©INIST-CNRS, 2001.
- [44]DEGREMONT, "Mémento. Technique de l'eau". 10ème edition copyright, 2005.
- [45] F.A. Batzias, D.K. Sidiras *.Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 8–17.
- [46] Sbah Elbariji a, Maria Elamine a, Habiba Eljazouli a, Hassan Kabli a, Abdellah Lacherai b, Abdallah Albourine a, Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application a l'élimination des colorants industriels. C. R. Chimie 9 (2006) 1314–1321.
- [47] Spectroscopie infrarouge, Richard Giasson ; CHM 1312.

- [48] Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. S. Gendrault Derveaux, thèse de doctorat ès science en biochimie.
- [49] The Fundamental Rotational-Vibrational Band of CO and NO, H.H.R.Schor et E.L. Teixeira - J. Chem. Ed.
- [50] Spectroscopie infrarouge. exposé de C.A.D.D. O.DOUNET ; M. RECHACHE.
- [51] Spectroscopies infrarouges et raman. R. POILBLANC et F.CRASINIER ,18-19-20.
- [52] Méthodes et techniques d'analyse physique. Bagdad BENSTALI.
- [53] P. Pengthamkeerati, T. Satapanajaru, O. Singchan .Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1149–1156
- [54] Gao, S; Tonada S; Abe I; KITAGAWA.M; Matruba, J Tanso 1994,163,138.
- [55] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, J. Hazard. Mater. 154 (2008) 237-244.
- [56] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, Water Res. 29 (2003) 147-156.
- [57] S. Lagergren, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24 (1898) 1-39.
- [58] Y.S. Ho. G, Mckay, Process Biochem, 34 (1999) 451-465.
- [59] W.J. Weber, J.C. Morris, J, sanitary Eng. Div 89 (1963) 31-60.
- [60] C.A. Basar, J. Hazard. Mater. B135 (2006) 232-251.
- [61] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, J.Them. Anal. Calorim. 71 (2003) 751.
- [62] G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, Separ. Purif. Technol. 53 (2007) 97-110.