

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I : Généralités sur les adsorbats et adsorbants

I.1. Les colorants	2
I.1.1. Définition	2
I.1.2. Nature des colorants	2
I.1.3. Classification des colorants	3
I.1.3.1. Classification chimique	3
I.1.3.2. Classification tinctoriale	5
I.1.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau	5
I.1.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau	6
I.1.4. Utilisation des colorants	7
I.1.5. Méthode de traitement des rejets liquides	7
I.2. Les adsorbants	8
I.2.1. Charbon actif	8
I.2.1.1. Définition	8
I.2.1.2. Structure poreuse d'un charbon actif	8
I.2.1.3. Différents types de charbon actif	9
a. Charbon actif granulé (CAG)	9
a. Charbon actif en poudre (CAP)	9
I.2.1.4. Sources du charbon actif	10
I.2.1.5. Utilisation du charbon actif	11

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

II.1. Définition	12
II.2. Différents types d'adsorption	12
II.2.1. Adsorption physique	12
II.2.2. Adsorption chimique	13
II.3. Les facteurs influençant l'adsorption	14

II.4. Le mécanisme d'adsorption	16
II.5. Paramètres thermodynamiques liée au processus d'adsorption	17
II.6. Cinétique d'adsorption	18
II.6.1. Quelques Modèles de cinétique d'adsorption	19
II.6.1.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	19
II.6.1.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre	19
II.6.1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire	20
II.7. Isotherme d'adsorption	20
II.8. Modèles d'isothermes d'adsorption	22
II.8.1. Modèle de Langmuir	23
II.8.2. Modèle de Freundlich	24
Chapitre III : La spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier	
(FT-IR)	
III.1. Introduction	26
III.2. Historique	26
III.3. Généralités sur la spectroscopie FT-IR	26
III.3.1. Description d'un spectromètre FT-IR	26
III.3.2. Fonctionnement du spectromètre FT-IR	27
III.3.3. Les applications industrielles	27
III.4. Les informations obtenues à partir des spectres FT-IR	27
Chapitre IV : Etude de l'isotherme d'adsorption	
IV.1. Choix de la molécule à étudiée (<i>Violet de gentiane</i>)	28
IV.2. Spectrophotométrie	29
IV.2.1. Généralité	29
IV.2.2. Loi d'absorption	31
IV.2.3. Loi de Beer-Lambert	31
IV.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage	31
IV.4. L'étude de l'adsorption du violet de gentiane par Riedel	33
IV.4.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	33
IV.4.2. Etude de la dose de l'adsorbant	34
IV.4.3. Etude de l'effet du pH	36

IV.4.3. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du violet de gentiane	37
IV.4.3.1. Détermination des paramètres thermodynamiques	39
	40
IV.4.3. Isothermes d'adsorption du violet de gentiane	
IV.4.3.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	40
IV.4.4. Cinétique d'adsorption du violet de gentiane	44
Chapitre V : Caractérisation du charbon actif par FTIR et interprétations des résultats	
V. 1. Méthode d'analyse par spectroscopie FT-IR	48
V.1. 1. Appareillage	48
V.1.1.1. Spectroscopie IRTF de transmission/absorption	48
V.1.2. Mesures des spectres FT-IR	49
V.1.2.1. Correction et traitement de spectre	50
V.1.2.2. Correction atmosphérique	51
V.1.2.3. Correction de la ligne de base	51
V.1.2.4. Lissage	52
V.2. Caractérisations du violet de gentiane et les charbons actifs par spectroscopie FT-IR	53
V.2.1. Caractérisation du violet de gentiane par spectroscopie FT-IR	53
V.2.2. Suivi de l'effet du temps de contact par spectroscopie FT-IR	54
V.2.3. Suivi de l'effet de la dose par spectroscopie FT-IR	55
V.2.4. Suivi de l'effet du pH par spectroscopie FT-IR	56
 CONCLUSION	 57
 Références bibliographiques	

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est d'étudier le phénomène d'adsorption par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier et cela en faisant la caractérisation des charbons actifs avant et après adsorption.

Une étude expérimentale concernant la technique d'adsorption du colorant Violet de Gentiane, par le charbon actif commercial a été établie pour mettre en évidence l'importance de certains paramètres expérimentaux notamment le temps de contact, la dose du charbon actif, le pH et la température afin de déterminer la capacité d'élimination du Violet de Gentiane par ce matériau.

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, que il y à une différence dans les spectres avant et après adsorption, a s'avoir l'apparition de certains groupements fonctionnels dans le charbon après adsorption qui viennent de la fixation de notre polluant après avoir mis en contact avec le charbon.

Mots-clés : Adsorption ; Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier ; Violet de Gentiane ; Charbon actif.

SUMMARY

The objective of this work is to study the phenomenon of adsorption by the infra-red spectroscopy with transform of furrier and that by making the characterization of the activated carbon before and after adsorption.

An experimental study concerning the technique of adsorption of the Purple dye of Gentian, by the commercial activated carbon was drawn up to highlight the importance of certain experimental parameters in particular the time of contact, the amount of the activated carbon, the pH and the temperature in order to determine the capacity of elimination of Purple of Gentian by this material.

However, information resulting from spectroscopy FT-IR is presented in the form of the absorption spectra which enabled us to identify functional groupings. During the interpretation of the spectra of the activated carbon, we noted, that it there with a difference in the spectra before and after adsorption, has to have the appearance of certain functional groupings in coal after adsorption which come from the fixing of our pollutant after having put in contact with coal.

Key words: Adsorption; Infra-red spectroscopy with transform of furrier; Purple of Gentian; Activated carbon.

المخلص

هدف عملنا هو دراسة ظاهر الامصاص باستخدام الطيف للاشعاعية و هذا لاطهار خصائص الفحم النشط قبل و بعد الامصاص. تم انجاز دراسة تجريبية خاصة بتقنية ادمصاص الفحم التجاري للملون و ذلك بابراز اهمية بعض المعايير التجريبية كوقت التواصل بالتحديد، كمية الفحم، درجة الحموضة والحرارة لتحديد مدى قدرة هذه المادة على نزع الملون حاليا، المعلومات المستعملة في جهاز اشعة ما تحت الحمراء تقدم على شكل اطيف الامصاص والتي سمحت لنا بمعرفة المجموعات الوظيفية.

بترجمة اطيف الفحم، لاحظنا ان هناك فيها اختلاف قبل و بعد الامصاص، بحيث بعد الامصاص، ظهرت بعض المجموعات الوظيفية في الفحم عند ضبطه بالملوث.

الكلمات المفتاحية:

الفحم النشط، الامصاص، جهاز الاشعة ما تحت الحمراء، البنفسجي لجونسيان.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

C_0	Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)
C_{eq}	Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)
C	Constante dépend de la capacité d'adsorption selon de modèle de diffusion intraparticulaire.
$C_{ad,é}$	Quantité du solide (mg) adsorbée sur l'adsorbant par L de la solution à l'équilibre (mg/l)
K_d	Coefficient de distribution (L/g)
K_1	Constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1})
K_2	Constante de vitesse du pseudo second ordre (min^{-1})
K_{int}	Constante de la vitesse de diffusion ($\text{mg/g min}^{1/2}$)
m	Masse d'adsorbant (g).
q_{e1}	Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en monocouche (équilibre expérimental)
q_t	Quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t .
q_{e2}	Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)
t	Temps de contact (min).
x/m	Quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant (mg/g)
V	Volume d'adsorbat (mL)
ΔH	Variation de l'enthalpie
ΔS	Variation de l'entropie
ΔG	L'énergie libre

I.1. Les colorants

I.1.1. Définition

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps, est un composé organique insaturé et aromatique.

Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [1].

I.1.2. Nature des colorants

Colorants, composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en générale organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Il existe deux types de colorants :

➤ Colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers.

➤ Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux.

On rencontre deux catégories de colorants naturels :

- les colorants à mordant
- les colorants de cuve

I.1.3. Classification des colorants

Les principales classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc....).

I.1.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore. Il est à signaler que le colorant anthraquinoniques faisant objet de cette étude.

1. Colorants azoïques

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, sont des composés organiques contenant un groupe azoté (Fig.1) qui s'avère être stable comme colorants de textile [2]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [3].

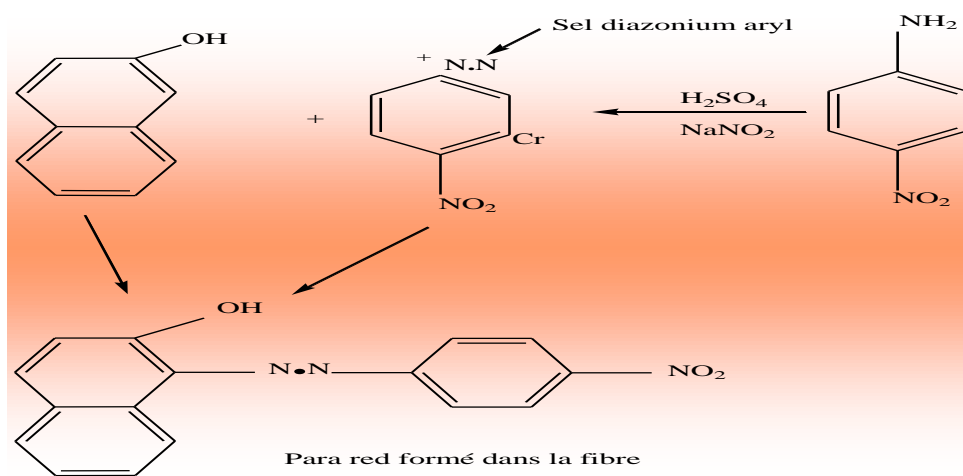


Figure 1. Squelette azoïque

2. Colorants anthraquinoniques

Sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène (Fig.2) montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [4].

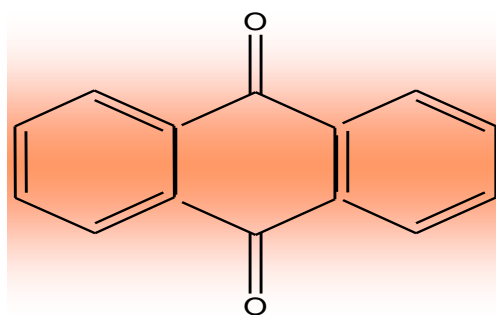


Figure 2. Squelette anthraquinonique

3. Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques. La principale application est la coloration du papier pour laquelle le caractère du résultat obtenu n'est pas un handicap majeur [5, 6].

4. colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Fig.3) [7].

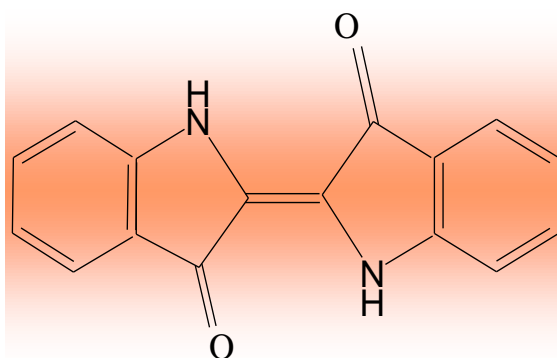


Figure 3. Squelette indigoïde.

5. colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure

moléculaire (Fig. 4), caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [7, 8].

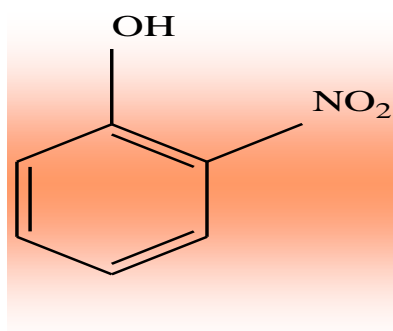


Figure 4. Squelette de nitrosés.

I.1.3.2. Classification tinctoriale

I.1.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau

✓ colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates (Fig.5), ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [1,7].

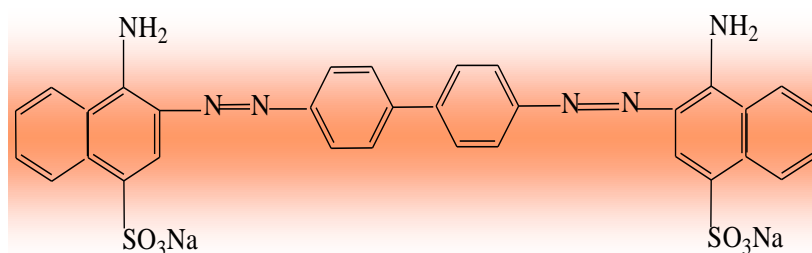


Figure 5. Squelette de Rouge Congo.

✓ colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di

et triphénylméthane (Fig.6). Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [2,7].

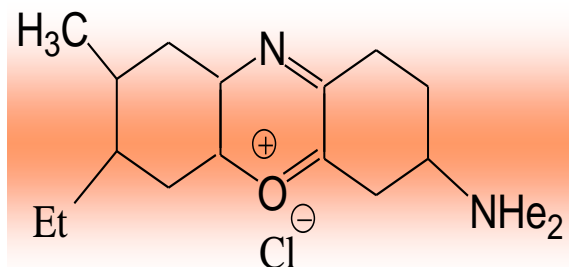


Figure 6. Squelette de bleu Capri.

✓ *colorants à complexe métallique*

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium.

Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [7].

✓ **colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [1, 8,9].

I.1.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autre classe de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation [10,5].

I.1.4. Utilisation des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papiers : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

I.15. Méthode de traitement des rejets liquides

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay, Buckley, kurbus et al [11, 12]. Se divisent en trois types :

➤ *Physique:*

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse et filtration,
- Incinération.

➤ *Chimique*

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl et H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode compleximétrique,
- Résine échangeuse d'ions.

➤ *Biologique*

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

I.2. Les adsorbants

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 [13]. 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 [14].

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.2.1. 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) [15].

I.2.1.1. 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 [15, 16].

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 [17].

I.2.1.2. Structure poreuse d'un charbon actif

Les pores sont classés selon leur diamètre en trois types de porosité, Selon la définition de l'IUPAC [18], 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 [19].

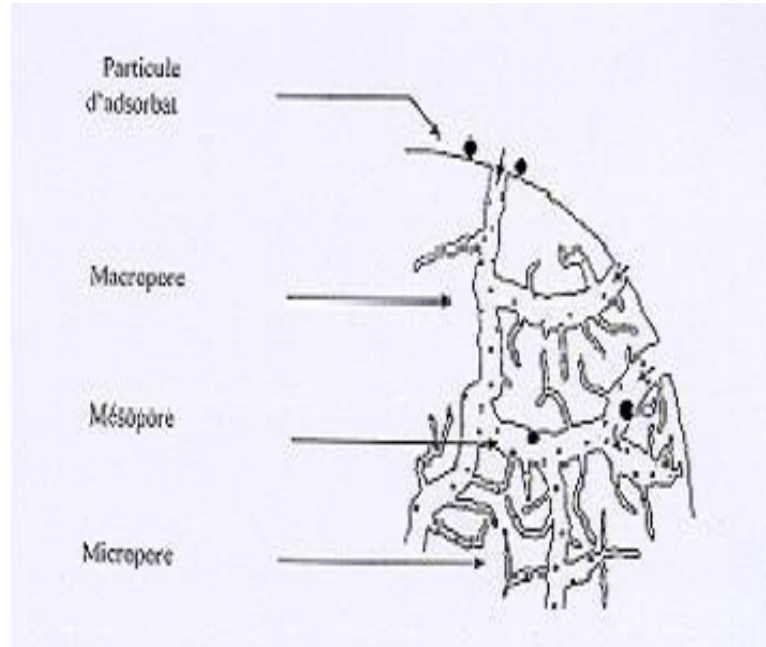


Figure 7. Représentation de la microstructure d'un charbon actif

1.2.1.3. Différents types de charbon actif

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

a. 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 [20]. 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).

b. 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

Le tableau suivant résume les avantages et inconvénients des deux types de charbon actif [13, 17, 29, 21].

Tableau 1. Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif

En grain		En poudre	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Peut être utilisé en lit fixe. - Utilisé surtout pour l'élimination des micropolluants résistant aux traitements physico-chimiques. - Sa régénération est possible, ce qui est intéressant du point de vue économique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Cinétique d'adsorption est lente de certains produits. 	<ul style="list-style-type: none"> - Cinétique d'adsorption est lente de certains produits. - Prix plus intéressant que le charbon en grain. - Il favorise la floculation, la décantation. - Possibilité de surdosage en cas de pollution accidentelle. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sa régénération est impossible lorsqu'il est mélangé avec des hydroxydes.

I.2.1.4. 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 [22]. 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 [23].

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, la lignite, la houille, la cellulose [24], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-divinyle benzène [25], les résines phénol formaldéhyde [26], les pneus automobiles usagés [27, 28], les boues [29] et le marc de café [30]. Le charbon actif préparé à partir des déchets végétaux est aussi très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [31, 32, 33].

Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix, les noyaux de fruits, les coques d'amande [34, 35, 36], les noyaux d'olives, les noyaux de pêches [37] et la coque de pécan [38, 39]. Le charbon actif peut être préparé à partir d'une diversité de matrices carbonées [40, 41, 42].

I.2.1.5. Utilisation du charbon actif

i. *Traitement des eaux* : [42]

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.

ii. *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.

iii. *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

II.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 [13].

II.2. Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas proviennent d'une instauration. 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 liants qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible distinguer deux types d'adsorption :

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

II.2.1. Adsorption physique

Adsorption physique: 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 [13].

II.2.2. 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 (figure1), 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 [43].

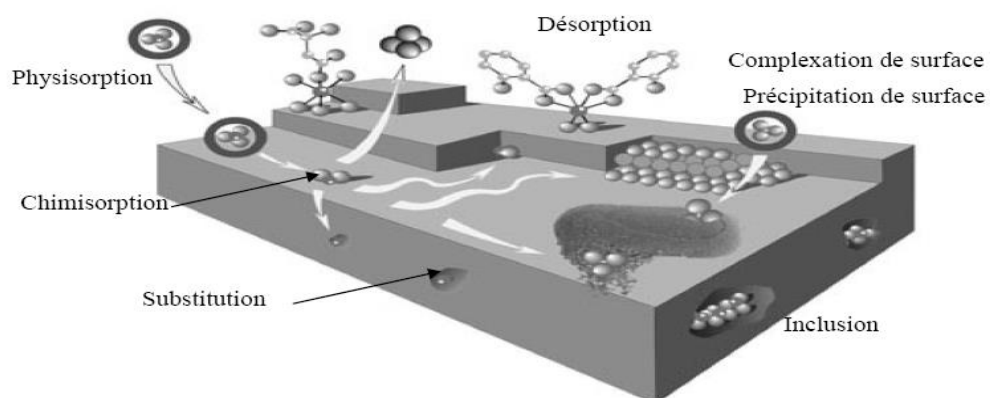


Figure 8. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide

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

Tableau 2. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [13].

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

II.3. Les facteurs influençant l'adsorption

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

❖ *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 [44,45].

❖ *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).

❖ *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 les quelles on effectue à température élevée la décoloration de solutions par adsorbants solides.

❖ *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 [46].

❖ *Surface spécifique*

L'adsorption lui est proportionnelle [47]. 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 [48].

❖ *Porosité*

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [49].

❖ *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...) [50].

II.4. Le mécanisme d'adsorption [51]

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 9 nous illustre bien ce mécanisme

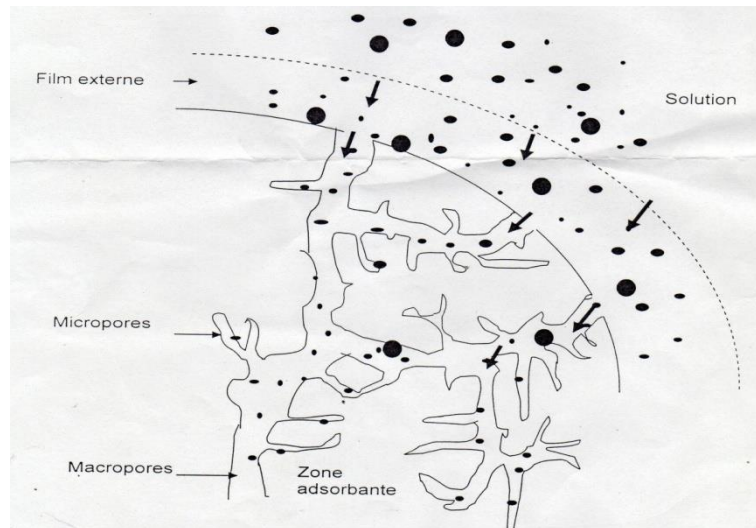


Figure 9. Schéma d'adsorption sur une particule de charbon actif [52]

II.5. Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

- **Coefficient de distribution** : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution [53 ,54]. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{C_{ad,é}}{C_{éq}} = \frac{(C_0 - C_{éq})}{C_{éq}} \quad (\text{II.1})$$

Avec

K_d : coefficient de distribution (L/g)

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

$C_{éq}$: concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

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

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (\text{II.2})$$

Nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{II.3})$$

Le tracé de la droite $Ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative.

II.6. Cinétique d'adsorption [55]

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en oeuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour préparer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

- Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

II.6.1. Quelques Modèles de cinétique d'adsorption

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [56, 57]. Deux modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

II.6.1.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [58] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.4})$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (\text{II.5})$$

Avec

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

t : Temps de contact (min).

q_{e1} : Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en monocouche (équilibre expérimental).

q_t : Quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t .

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $K_1/2,303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log q_e$.

II.6.1.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [59, 60] est le suivant :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (\text{II.6})$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (\text{II.7})$$

Avec

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre (g/mg.min).

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g).

q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t .

h : qui correspond à $k_2 \cdot q_{e2}^2$, est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/K_2 \cdot q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_{e2}). K_2 et q_{e2} sont déduits de la droite $t/q_t = f(t)$.

II.6.1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [53] :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{II.8})$$

Avec

k_{int} : constante de la vitesse de diffusion (mg/g min^{1/2})

Le tracé de q_t en fonction du temps $t^{1/2}$ donnera une droite de pente égale à K_{int} et d'ordonnée à l'origine égale à C . C est une constante qui dépend de la capacité d'adsorption selon de modèle de diffusion intraparticulaire.

II.7. Isotherme d'adsorption

La quantité d'adsorption fixée à une température donnée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ». La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre.

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz

retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide.

$$N_a = f(p, T, \text{gaz et solide}) \quad (\text{II.9})$$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression

$$N_a = f(p)_{T, \text{gaz, solide}} \quad (\text{II.10})$$

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.

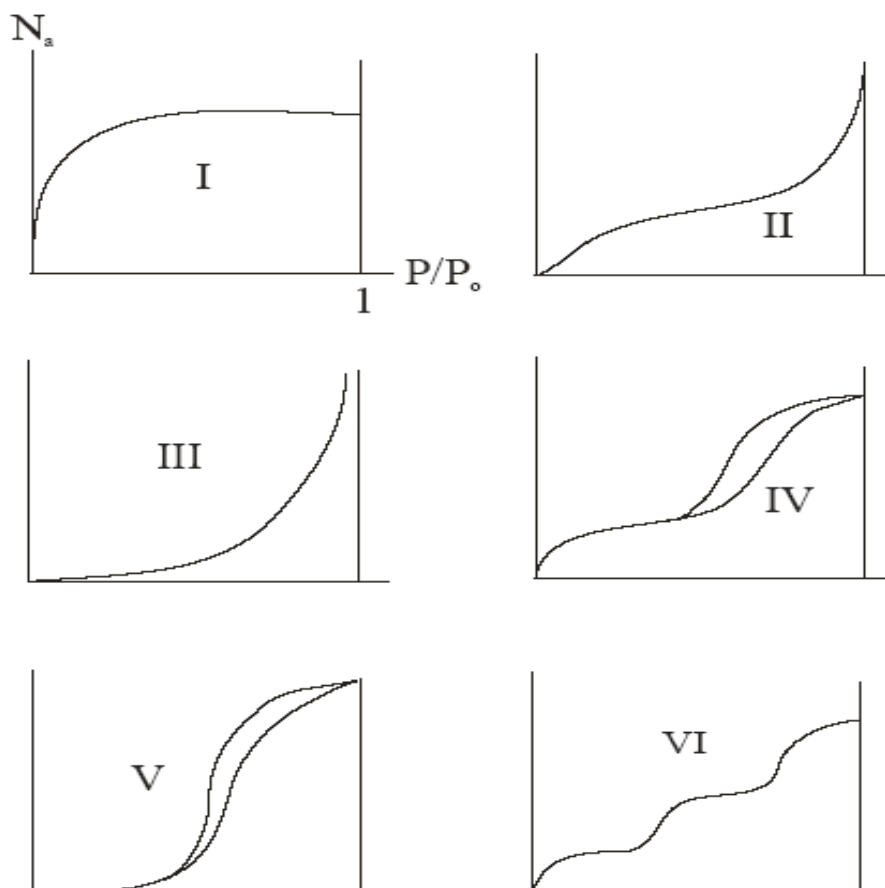


Figure 10. Classification des isothermes selon Brunauer *et al.*

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

II.8. Modèles d'isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter

correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles plus complexes ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

II.8.1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres a la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{II.11})$$

Où

C_{eq} : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

q_e : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

K_L : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

b : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

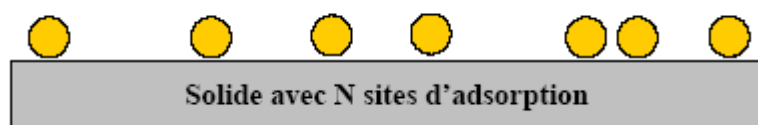


Figure 11. Modèle d'adsorption en monocouche.

La représentation graphique de C_{eq}/q_e en fonction de C_{eq} est donc une droite d'ordonnée à l'origine $1/k_L b$, et de coefficient angulaire $1/b$. b est la quantité maximale d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

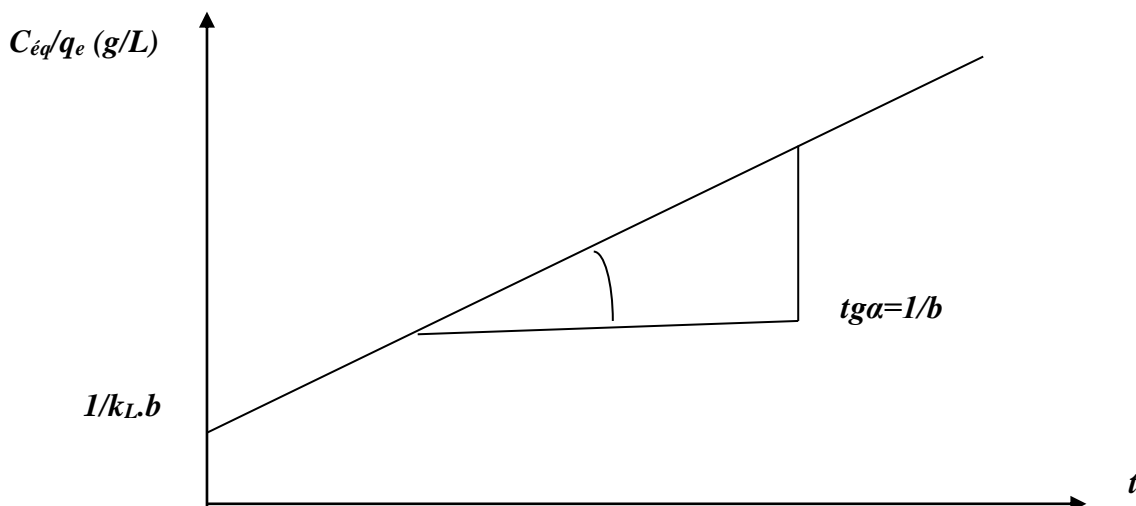


Figure 12. Représentation graphique de l'équation de Langmuir.

II.8.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (II.12).

La constante K_f est égal à la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de $\log q_e$ en fonction de $\log C_{eq}$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

$$q_e = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{II.12})$$

Où

q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption.

C_{eq} : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution.

K_F : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

n : constantes. n , a une valeur supérieure à 1, en général compris entre 2 et 10.

La représentation de $\log (q_e)$ en fonction de $\log (C_{eq})$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log (k_F)$.

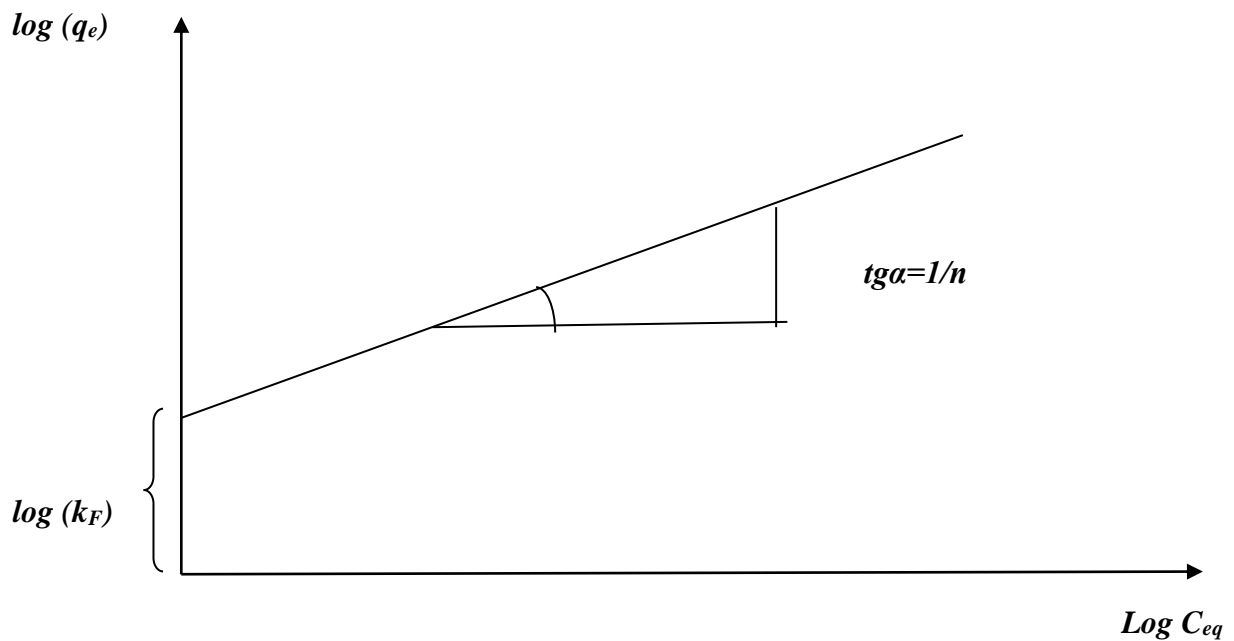


Figure 13. Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.

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 [61].

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[62].

III.3. Généralités sur la spectroscopie FT-IR

III.3.1. Description d'un spectromètre FT-IR

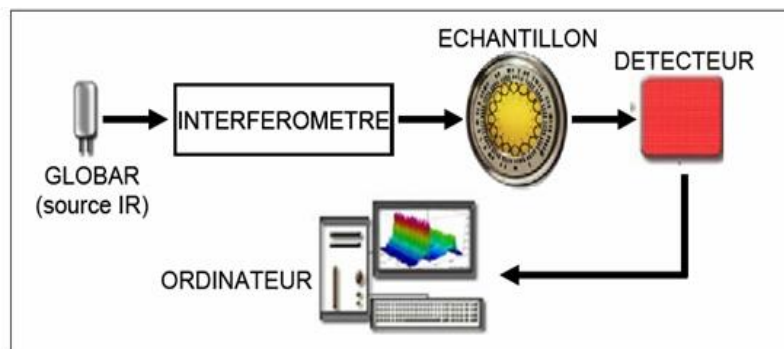


Figure 14. Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

Un spectromètre à transformée de Fourier comporte essentiellement cinq parties (**Figure 14**) :

- 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 [63].

III.3.2. Fonctionnement du spectromètre FT-IR

Dans tout les spectromètres FT-IR, le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau a une fréquence différente .le faisceau modulé est ensuite réfléchi vers l'échantillon qui absorbe une partie de l'énergie incidente, le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en un signal électrique. Le signal apparait comme un interférogramme, il représente la signature de l'intensité en fonction du déplacement du miroir. L'interferogramme est la somme de toutes les fréquences de faisceau, il est ensuite converti en spectre infrarouge par l'opération mathématique de transformer de Fourier [63].

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu \quad (\text{III.1})$$

III.3.3. 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 [64].

III.4. Les informations obtenues à partir des spectres FT-IR

Les informations obtenues à partir des spectres FT-IR peuvent être quantitatives et qualitatives :

- Informations quantitatives : Par l'application de la loi de beer Lambert
- Informations qualitatives : L'analyse qualitative des spectres infrarouge permet d'identifier les groupements fonctionnels et de faire des assignations vibrationnelles.

En vue d'améliorer la qualité des eaux, il est essentiel d'élaborer de nouvelles stratégies innovantes de traitement des eaux. Dans le cadre de ce travail nous avons appliqué une méthode potentiellement efficace de traitement de solutions polluées. Le but recherché dans ce chapitre est de déterminer la capacité d'adsorption maximale de notre charbon pour l'élimination de notre colorant.

IV.1. Choix de la molécule à étudiée (*Violet de gentiane*)

Le nom **violet de gentiane** est le nom commun donné au méthyl violet 2B, selon que la molécule contient 6 groupements méthyle. Tandis que le méthyl violet 2B est connu en tant que violet de méthyle. C'est un colorant de couleur violette, d'autant plus foncée que le nombre de groupements méthyle augmente, utilisé surtout en microbiologie :

- dans la coloration de Gram ;
- dans certains milieux sélectifs (par exemple, dans la gélose de Drigalski comme inhibiteur des bactéries à Gram positif).

Le violet de gentiane se fixe sur le peptidoglycane (composant de la paroi des bactéries à gram positif). Le lugol est un fixateur du violet de gentiane. Toutes les bactéries sont colorées par le violet de gentiane mais seulement les bactéries à Gram négatif seront décolorées par l'alcool et devront être recolorées (par la fuschine ou la safranine). En effet, la membrane des bactéries à gram négatif contient moins de peptidoglycane, l'alcool dissout les lipides de la membrane, emportant ainsi la coloration violette du violet de gentiane [65].

Formules brutes : pour le violet de méthyle 2B : $C_{24}H_{28}N_3Cl$

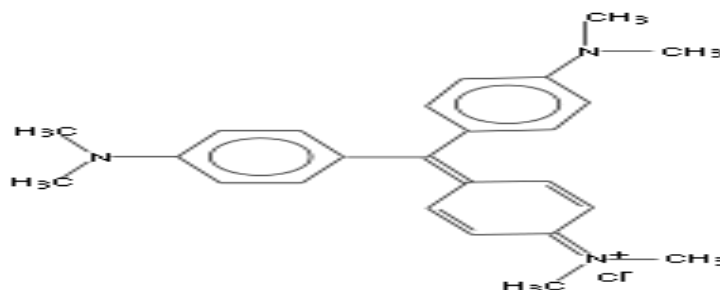



Figure 15. Structure moléculaire du violet de gentiane

Tableau 3. Quelques propriétés physico-chimiques du violet de gentiane

propriétés	Violet de gentiane
Synonym	Basic Violet 1, Methyl violet 2B
Etat	Solide
Solubilité (25°C)	30 g/L (H ₂ O)
Température de fusion	137°C
Formule	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl
Masse molaire	393.96 g/mol
CAS-No.:	8004-87-3
HS-No.:	32041300
EC-No.:	210-042-3
Storage:	RT
LGK:	10 – 13
Hazard pictogram(s)	
Hazard statement(s)	H302-H318-H351-H410
Precautionary statement(s)	P273-P305+P351+P338-P308+P313
Signal word	Danger
R:	22-40-41-50/53
S:	22-26-36/37/39-61
λ_{\max} .	580 - 590 nm

IV.2.Spectrophotométrie

IV.2.1.Généralité

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 de l'intensité lumineuse absorbée par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

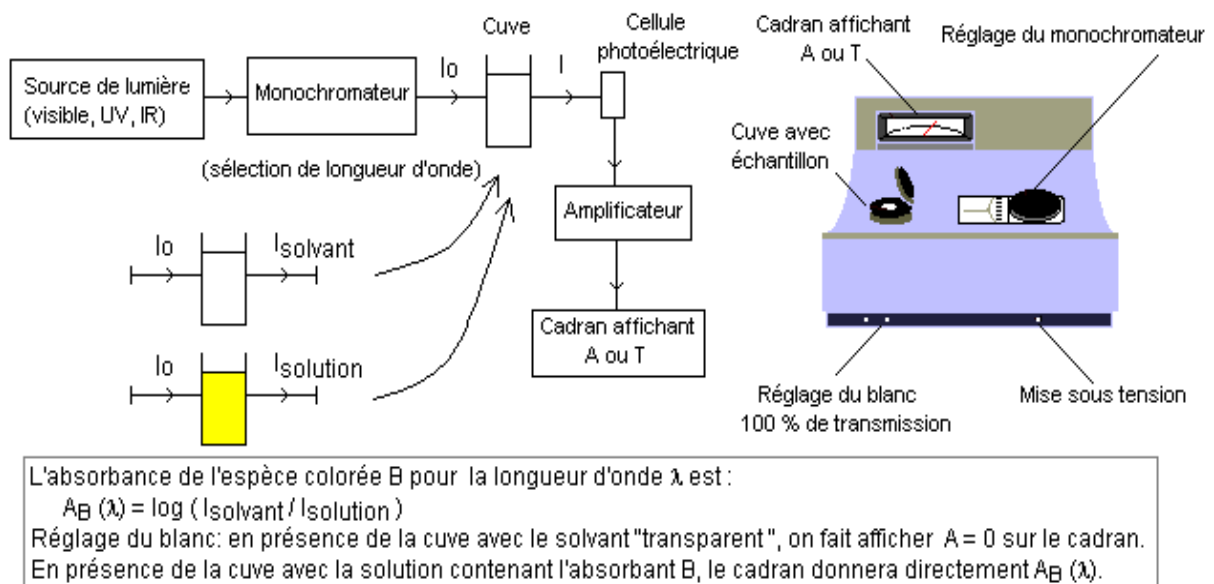


Figure16. Schéma d'un spectrophotomètre

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.2.2. Loi d'absorption

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

IV.2.3. 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 ϵ l'épaisseur de la cuve.

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

$$A = \log (I_0 / I) = \log (1/T) = \epsilon L C \quad (\text{IV.1})$$

Avec:

T: Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I₀: Intensité du faisceau émergent et incident

ϵ : Coefficient d'extinction moléculaire.

L: Epaisseur de la cuve.

IV.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du violet de gentiane par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption qui est (588 nm).

Pour violet de gentiane, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère I (SMI) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées.

Nous établissons ainsi, par exemple, la droite de la courbe d'étalonnage du violet de gentiane. Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau, et représentés graphiquement sur la figure.

Tableau 4. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du violet de gentiane ($\lambda_{\max} = 588 \text{ nm}$).

C (mg/l)	0	1	2	4	5	6
Absorbance	0.00	0.123	0.278	0.59	0.737	0.868

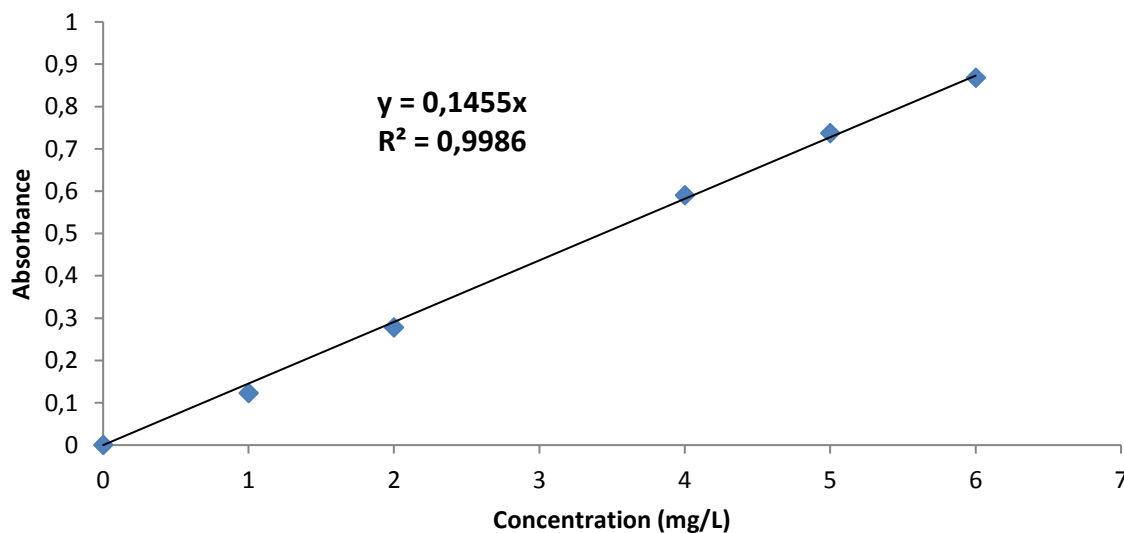


Figure 17. Courbe d'étalonnage du violet de gentiane

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égal à 0.998 représentant un bon ajustement linéaire. On utilise l'équation $A = 0.145 C$ pour déterminer la concentration en violet de gentiane d'une solution donnée.

IV.4. L'étude de l'adsorption du violet de gentiane par Riedel

IV.4.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Parmi les facteurs influençant l'adsorption, nous citons le temps de contact. L'étude de l'adsorption du violet de gentiane sur le charbon actif commercial (Riedel) en fonction du temps permet de déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre de fixation de ce colorant sur le charbon étudié. Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés des solutions concernées de concentrations de 300 mg/L et 500 mg/L pour le colorant. Les solutions de ce composé ont été successivement mises en contact avec 0,1 g de charbon utilisé. Les solutions ont été analysées au bout de 5 jusqu'à 240 minutes pour le colorant. Les différents résultats obtenus sont tracés graphiquement avec le

taux d'élimination en fonction du temps $\frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 = f(t)$.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau 5. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du violet de gentiane (C=300 et 500 mg/L)

Temps (min)	5	10	20	30	60	120	180	240
C= 300 mg/L								
Céq (mg/L)	18,138	9,517	8,414	6,641	6,110	6,241	6,276	6,069
Taux d'élimination (%)	93	96,83	97,20	97,79	97,96	97,92	97,91	97,98
C= 500 mg/L								
Céq (mg/L)	39,38	23,8	14,89	12,27	10,89	11,58	11,72	11,44
Taux d'élimination (%)	92,12	92,12	92,12	92,12	92,12	92,12	92,12	92,12

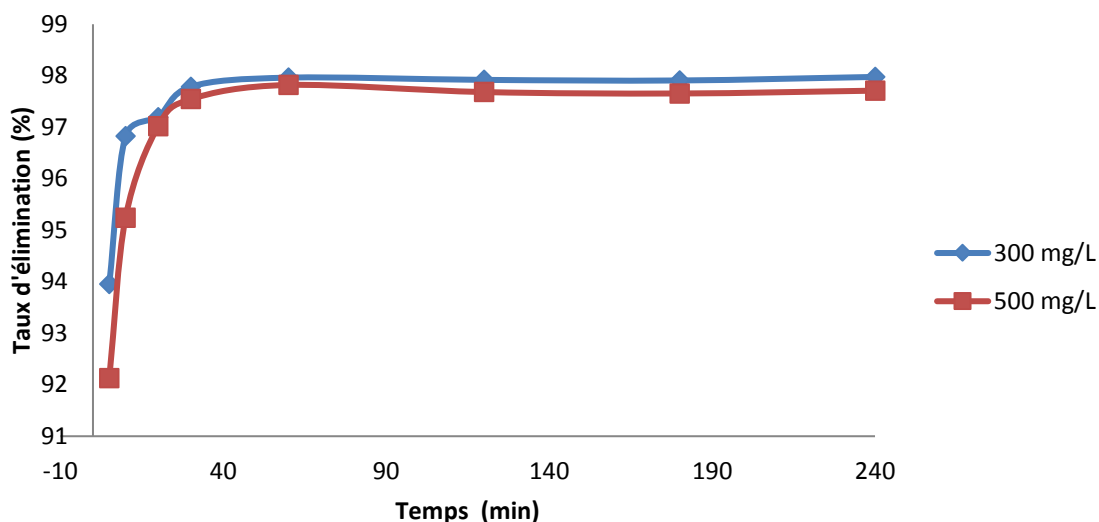


Figure 18. Taux d'élimination du violet de gentiane en fonction du temps pour charbon actif Riedel

On peut voir que pour l'adsorbant étudié le taux d'élimination augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation où ce pourcentage ne change plus, montrant que l'interaction adsorbant adsorbat est atteinte l'équilibre assez rapidement, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre est de 60 min.

IV.4.2. Etude de la dose de l'adsorbant

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 concentration de 300 mg/L et 500 mg/L pour le colorant ont été mélangés et agités respectivement avec 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g de charbon actif étudié pendant le temps préalablement déterminé pour le charbon l'ensemble est agité pendant le temps de contact comme déterminé précédemment.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 6 et représenté graphiquement sur la figure 6.

Tableau 6. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du violet de gentiane (C=300 et 500 mg/L)

Dose (g/L)	2	4	8	12	16
C= 300 mg/L					
Céq (mg/L)	10,83	5,81	6,34	7,93	10,90
Taux d'élimination (%)	96,39	98,06	97,89	97,36	96,37
C= 500 mg/L					
Céq (mg/L)	39 ,38	23,8	14,89	12,27	10,89
Taux d'élimination (%)	92,12	92,12	92,12	92,12	92,12

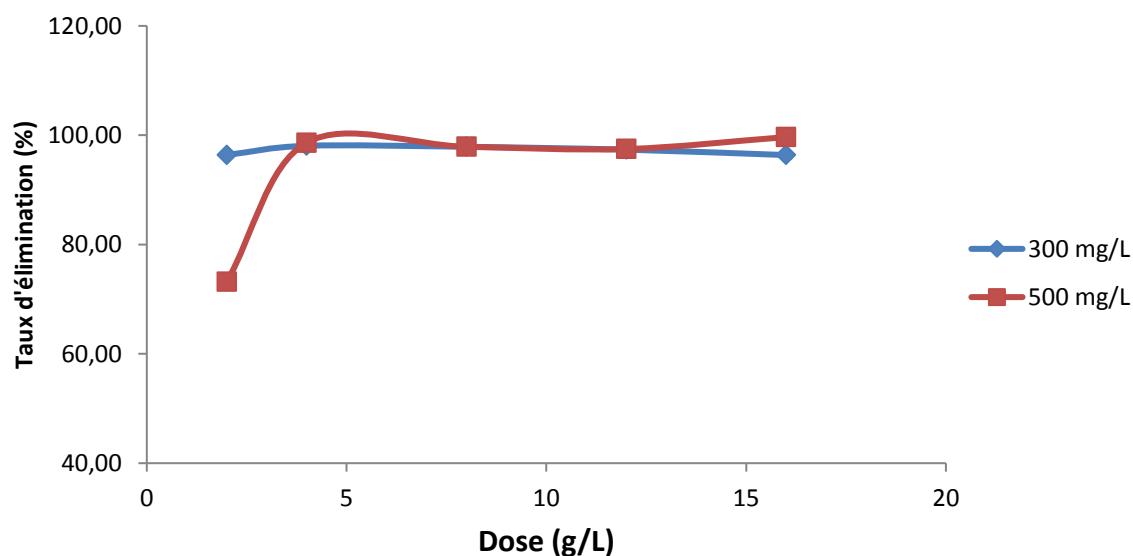


Figure 19. Taux d'élimination du violet de gentiane en fonction de la dose par Riedel.

Les résultats représentés sur la figure montrent que la dose de l'adsorbant influence le taux d'élimination du violet de gentiane jusqu'à une certaine dose où le taux d'élimination maximal reste presque constant.

IV.4.3. Etude de l'effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [66, 67, 68].

En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. Les études électrostatiques ont montré que les charbons actifs avec une prédominance de groupement fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [69]

Nous avons étudié cinq valeurs de pH pour l'adsorption du violet de gentiane à des concentrations initiales de 300 mg/L et 500 mg/L. Les résultats d'adsorption de ce composé en fonction du pH sont représentés dans le tableau 7 et la figure 20.

Tableau 7. Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du violet de gentiane (C=300 et 500 mg/L)

pH	3,85	5,3	6,95	8,05	11,52
C= 300 mg/L					
Céq (mg/L)	6,85	5,65	5,97	5,61	0,17
Taux d'élimination (%)	97,22	98,12	98,01	98,13	99,94
C= 500 mg/L					
Céq (mg/L)	6,82	10,34	11,59	8,97	4,14
Taux d'élimination (%)	98,64	97,93	97,68	98,21	99,17

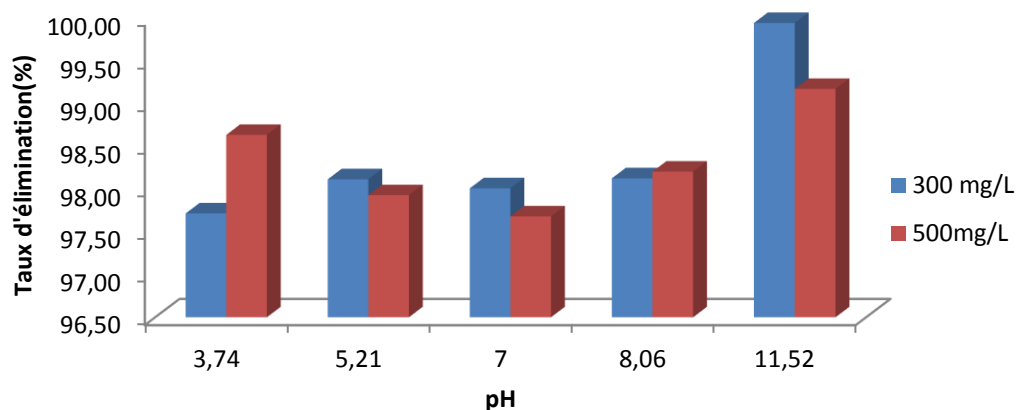


Figure 20. Taux d'élimination du violet de gentiane en fonction du pH par le charbon actif Riedel.

La figure montre le pourcentage d'élimination du colorant de deux concentrations (300 et 500mg/l) en fonction du pH de la solution pour le charbon actif. On peut observer que pour ces valeurs, l'augmentation du pH de la solution entraîne une meilleure extraction du deux concentrations. Le meilleur taux d'adsorption a lieu à un pH de 11.52.

IV.4.3. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du violet de gentiane

Dans la nature, Les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption ont été réalisées [70, 71, 72, 73]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du violet de gentiane par l'adsorbant étudié. Des flacons contenant 25 mL de solution des concentrations 800 et 1000mg/l du colorant aux quelles nous avons ajouté la dose trouvée pour le charbon, l'ensemble est placé dans un bain marie à l'aide d'un thermostat réglé successivement à différentes températures (298, 308 et 318 °K) pour chaque concentration, l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis filtré et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats d'adsorption de ces composés en fonction de la température sont représentés dans le tableau 8 et représentés graphiquement sur la figure 21.

Tableau 8. Etude de l'effet de la température sur l'adsorption du violet de gentiane (C=800 et 1000 mg/L)

Température	298	308	318
C= 800 mg/L			
Céq (mg/L)	3,55	2,94	2,48
Taux d'élimination (%)	99,56	99,63	99,69
C= 1000 mg/L			
Céq (mg/L)	48,69	20,00	5,83
Taux d'élimination (%)	95,13	98,00	99,42

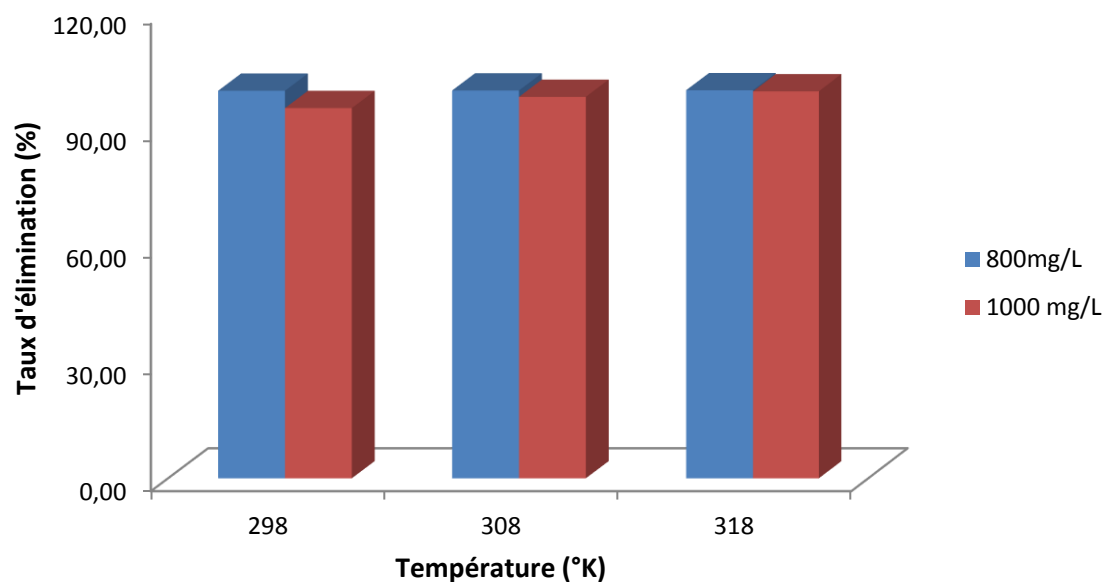


Figure 21. Effet de la température sur l'adsorption du violet de gentiane par Riedel

La figure 21 montre que le taux d'élimination du colorant violet de gentiane le plus élevé correspond à la température de 45°C. Par conséquent, on peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a amélioré les capacités d'adsorption.

IV.4.3.1. Détermination des paramètres thermodynamiques

D'autres données sur les paramètres d'adsorption thermodynamique comme la variation de l'enthalpie ΔH° , l'entropie ΔS° et l'énergie libre ΔG ; sont nécessaire pour résoudre les grandeurs de la variation des paramètres pendant le processus d'adsorption du au transfert de l'unité de mole de soluté de la solution vers l'interface solide.

La figure ci-dessous représente la variation du coefficient de distribution en fonction de la température qui nous permet de calculer les valeurs de ces paramètres.

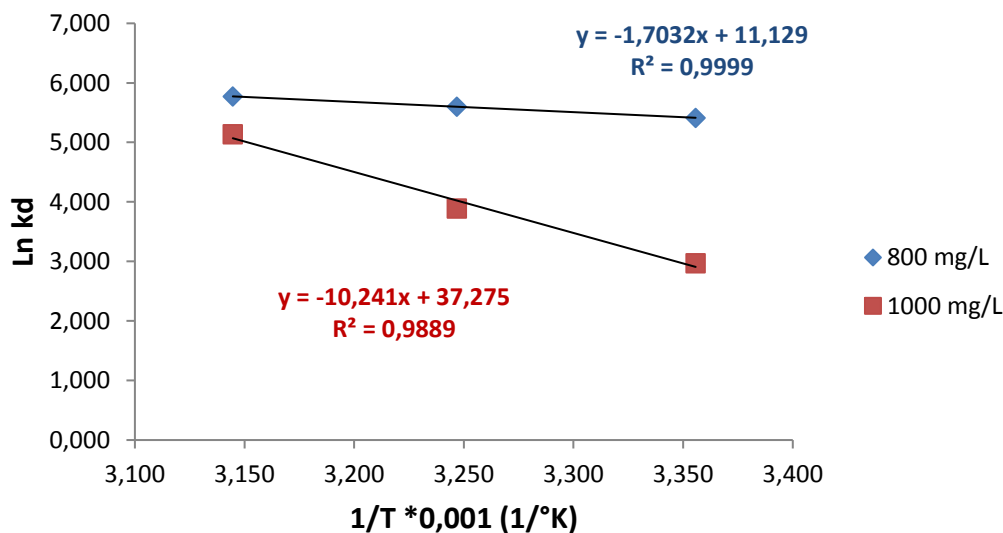


Figure 22. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du violet de gentiane par Riedel

Le coefficient de distribution peut être exprimé en termes de changement d'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (ΔS) en fonction de la température par la relation de Van't Hoff. Les valeurs ΔH et ΔS pour l'adsorption des ions métalliques peuvent être évaluées à partir de l'équation de la droite et de la relation de Van't Hoff. Les résultats sont résumés dans le tableau 9.

Tableau 9. Paramètres thermodynamique de l'adsorption du violet de gentiane à différente température

Concentration (mg/L)	Équation	ΔG (KJ/mol)			ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol K°)
		289	308	318		
800 mg/L	Y= -1,703x+11,12 R ² = 0,999	-13,41	-14,34	-15,26	0,014	92,45
1000 mg/L	Y=1,055x-3,124 R ² = 0,9871	-7,36	-9,96	-13,58	0,085	309,86

L'effet de la température sur l'adsorption du violet de gentiane par le charbon étudié à différentes températures (298, 308 et 318 K) pourrait être un important paramètre pour les mécanismes énergétiques d'adsorption. Pour toute augmentation de la température, il y a une augmentation des capacités d'adsorption du violet de gentiane par le charbon actif utilisé. Donc l'augmentation de la température induit une augmentation de l'adsorption, ce qui indique que notre système étudié est endothermique, comme c'est le cas d'autres adsorbants. Enfin, L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur la substance étudié, se fait avec des réactions spontanées: ($\Delta G < 0$) et favorables vis à vis du violet de gentiane ($\Delta S > 0$) comme il est indiqué dans le tableau 9 et représenté sur la figure 22.

IV.4.3. Isothermes d'adsorption du violet de gentiane

IV.4.3.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient à partir d'expériences en batch ou l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant (x/m) (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution $C_{\text{éq}}$ (exprimé en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m \times 1000}$$

Où

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

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (mL).

1000 : coefficient de conversion.

Le temps, la dose et le pH optimaux ont été choisis pour établir l'isotherme d'adsorption du violet de gentiane, 25mL des solutions de concentrations initiales allant de 800 à 3500 mg/L ont été mélangés avec l'adsorbant, le tout est agité pendant un temps déterminé préalablement, puis filtré et analysé. La quantité (x/m) est calculée selon l'équation ci-dessus.

Les résultats d'adsorption du violet de gentiane par l'adsorbant étudié sont résumés dans le tableau 10 et représentés graphiquement sur la figure 23.

Tableau 10. Résultats de l'isotherme d'adsorption du violet de gentiane.

Co (mg/L)	Abs	Céq (mg/L)	x/m (mg/g)
800	0,145	1	199,75
1000	0,164	11,31	247,17
1300	0,473	32,62	316,84
1500	0,658	113,44	346,63
1900	0,837	288,62	402,84
2100	0,638	440	415
2300	0,489	674,48	406,37
2500	0,644	888,27	402,93
3000	0,898	1238,62	440,34
3500	0,989	1705,17	448,70

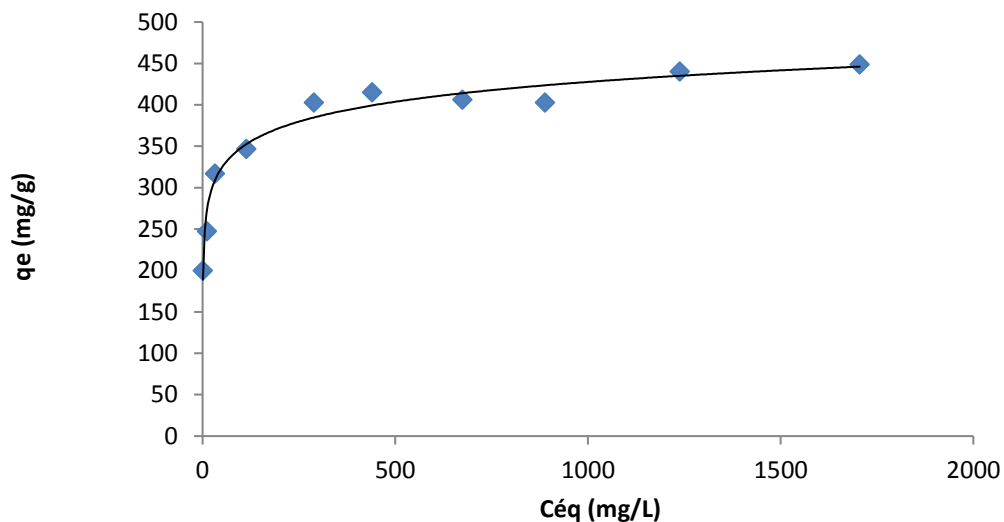


Figure 23. Isothermes d'adsorption du violet de gentiane par Riedel.

La figure 23 représente l'isotherme d'adsorption du violet de gentiane par le charbon actif. L'isotherme d'adsorption présente une allure de type I, caractéristique de l'adsorption sur des surfaces microporeuses.

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich est représentée sur les figures 24 et 25 respectivement. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich avec ces constantes K_F et n .

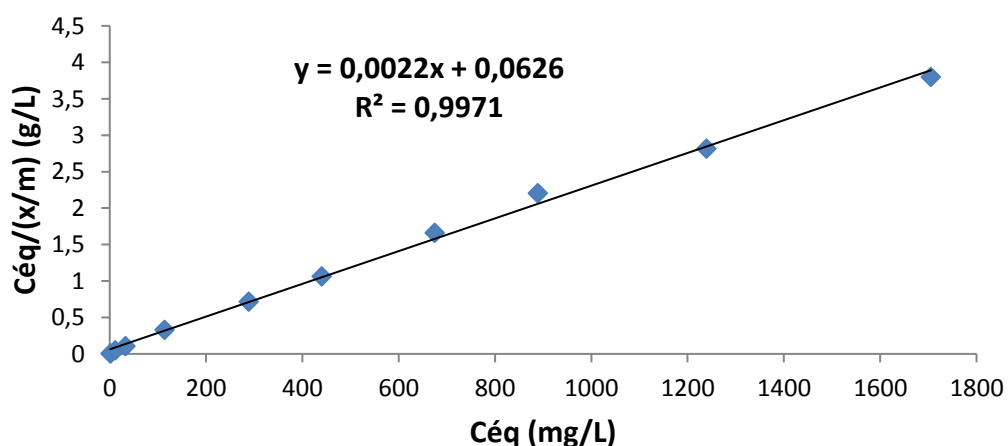


Figure 24. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du violet de gentiane.

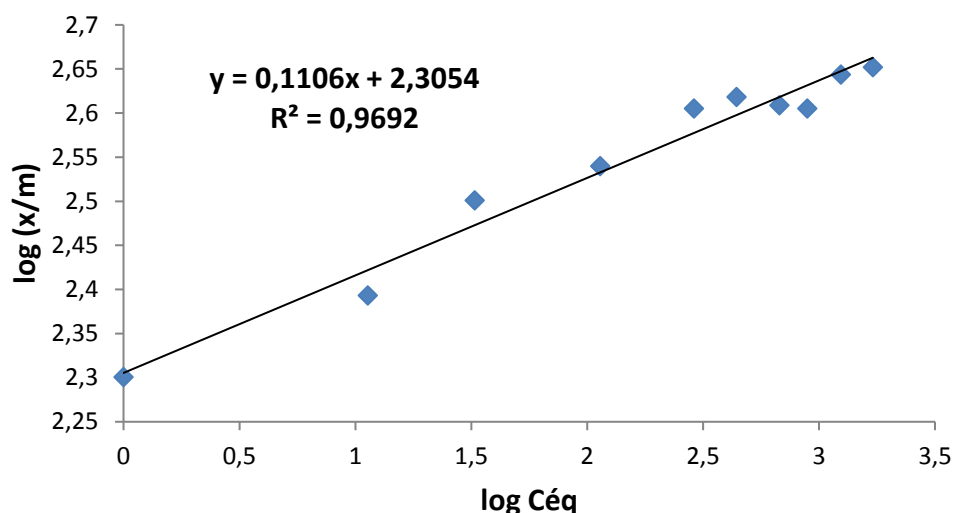


Figure 25. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du violet de gentiane.

Tableau 11. Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du violet de gentiane.

Equation de Langmuir	$y = 0,002x + 0,062$	Equation de Freundlich	$y = 0,110x + 2,305$
b (mg/g)	500	n	9,09
K_L (L/mg)	0,032	K	201,83
R^2	0,997	R^2	0,969

Ces résultats montrent les valeurs de la capacité d'adsorption du violet de gentiane obtenu pour l'adsorbant utilisé dans cette étude. Une valeur de 500 mg/g du violet de gentiane a été obtenue pour notre charbon.

Nous pouvons dire que la forte adsorption du violet de gentiane sur le charbon actif est due probablement à la présence d'une porosité accrue, les pores étant caractérisés par le pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorés tels que le violet de gentiane. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif peut être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbé.

Les équations des droites obtenues pour le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélations bas indiquent que ce dernier n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du violet de gentiane.

Si on se réfère au modèle de Langmuir, l'adsorption semble être de type monomoléculaire, la surface étant saturée lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface du charbon actif car le nombre de couches adsorbées ne peut croître librement. Ces résultats sont en concordance avec les résultats de l'étude thermodynamique. Cependant, cette dernière n'est pas suffisante pour l'étude de l'adsorption, il serait donc impératif pour tout chercheur d'étudier l'aspect cinétique de cette réaction.

IV.4.4. Cinétique d'adsorption du violet de gentiane

Trois modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption de la substance organique étudiée. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec le dose et pH optimum trouvés pour le charbon.

La cinétique d'adsorption du violet de gentiane sur le charbon actif a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intraparticulaire. Nous présentons à titre d'exemple la représentation graphique des deux modèles de cinétique pour l'élimination du violet de gentiane par le charbon actif, et les résultats de cinétique de la substance étudiée.

Les résultats de cinétique d'adsorption des deux concentrations étudiées (800, 1000 mg/l) par le charbon actif Riedel sont mentionnés dans le tableau 12. Les figures de représentation de l'application des modèles cinétiques sur l'adsorption du violet de gentiane se trouvent dans les figures 26, 27 et 28.

Tableau 12. Résultats de cinétique d'adsorption du violet de gentiane

		Charbon Riedel	
		C_0 (mg/L)	800 1000
<u>Pseudo-1^{er} ordre</u>	q_{eexp} (mg/g)	119,51	235,17
	q_e (mg/g)	17,82	34,43
	K_1 (min ⁻¹)	0,108	0,073
	R^2	0,889	0,84
<u>Pseudo-2^{ème} ordre</u>	q_e (mg/g)	200	250
	K_2 (g/mg min)	2,5	1
	R^2	1	0,99
<u>diffusion intra-particulaire</u>	k_{int} (mg/g min ^{1/2})	0,713	1,510
	C	18,75	19,32
	R^2	0,99	0,98

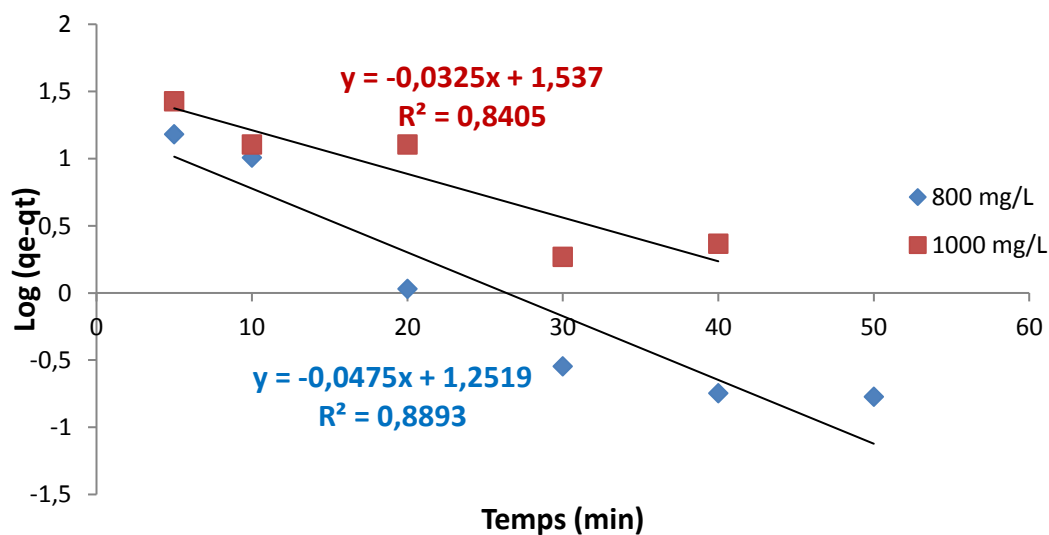


Figure 26. Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du violet de gentiane par le charbon actif Riedel

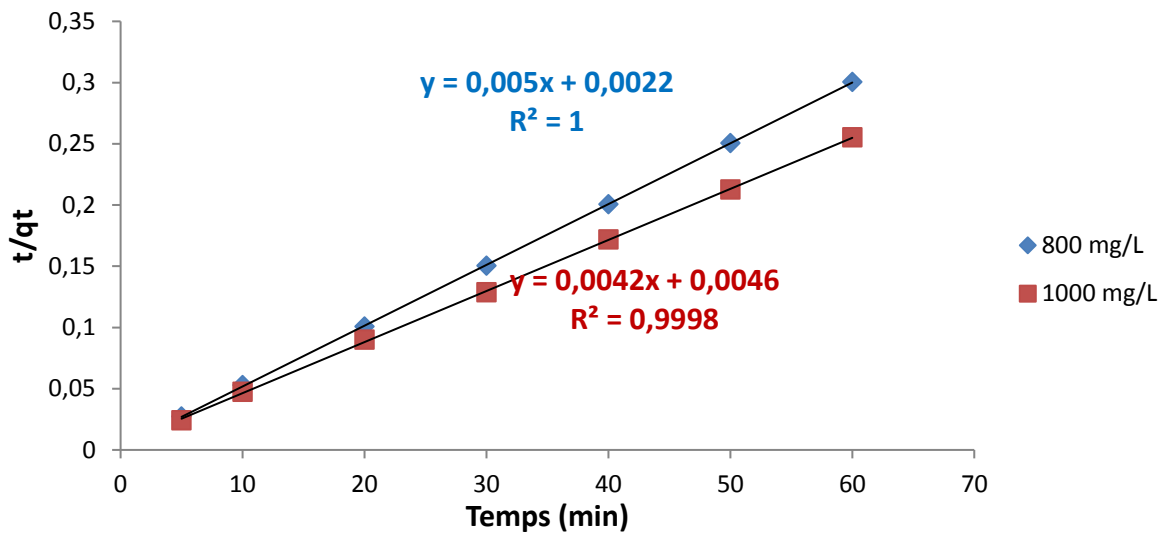


Figure 27. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du violet de gentiane par le charbon actif Riedel

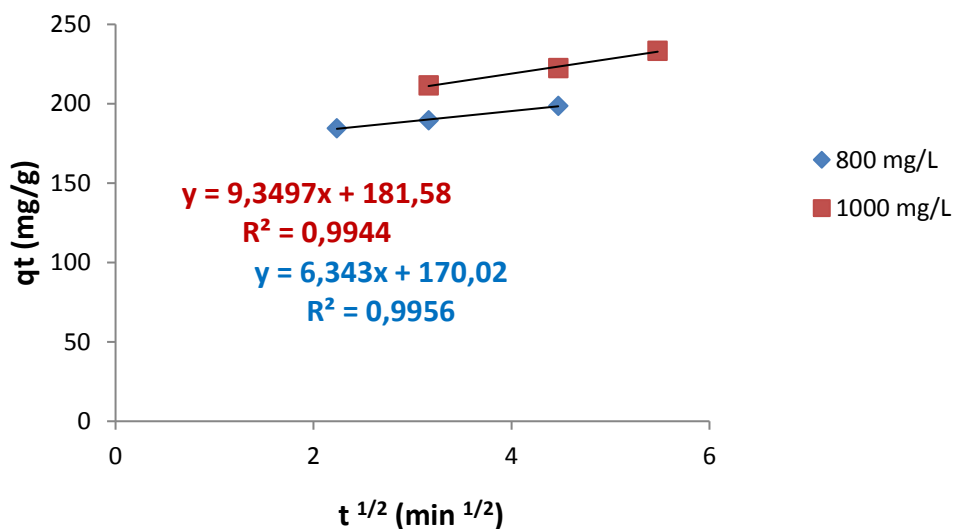


Figure 28. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du violet de gentiane par le charbon actif Riedel

L'ajustement linéaire de $\log(q_e - q_t)$ ne convient pas au vu des coefficients de corrélation bas et aux valeurs très différentes de q_e, calc et q_e, exp . Par contre le tracé de t/q_t en fonction de t donne une bonne droite avec un coefficient de régression $R^2 = 0,99$, confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique du violet de gentiane. Les résultats de la

cinétique d'adsorption du violet de gentiane rapportés dans des travaux récents pour d'autres systèmes montrent que le pseudo-deuxième ordre représente conformément les données expérimentales dans beaucoup de cas [74,75, 76,77]. Les valeurs de q_e calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre sont aussi largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas cette cinétique. Au contraire, des valeurs de q_e calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant.

Afin de modéliser le processus d'adsorption, l'équation de diffusion intraparticulaire a été appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé q_t en fonction de $t^{0,5}$ pour deux différentes concentrations du violet de gentiane. D'après les résultats montrés dans le tableau 13 on remarque qu'il y a trois étapes linéaires observées par les études précédentes

Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption.

Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite.

La valeur de K_{int} augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. On remarque aussi que la valeur de C augmente, cette augmentation correspond à l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite.

V. 1. Méthode d'analyse par spectroscopie FT-IR

V.1.1. 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.

V.1.1.1. 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.



Figure 29. 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 30. La pastilleuse

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

V.1.2. 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 Infréd), 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.

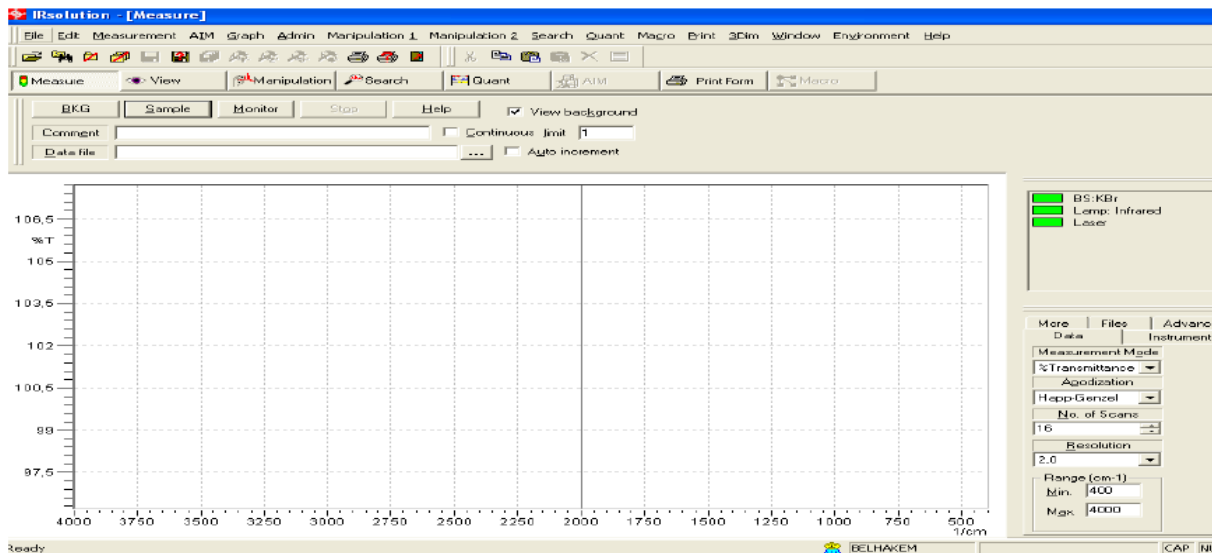


Figure 31. L'initiation de l'appareille FT-IR

V.1.2.1. 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.

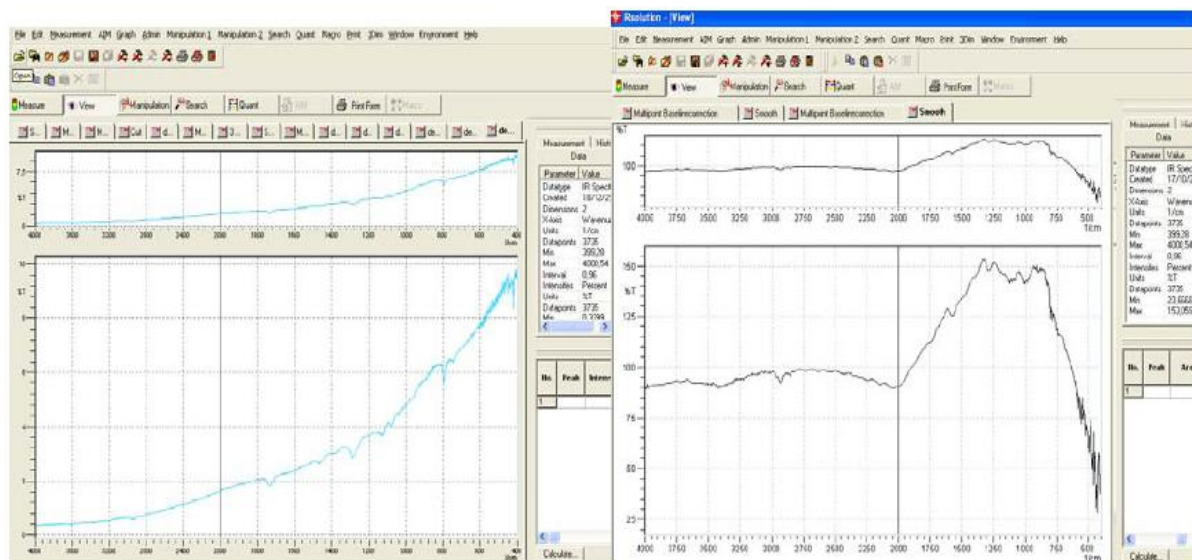


Figure 32. Spectre FT-IR sans correction

V.1.2.2. 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.

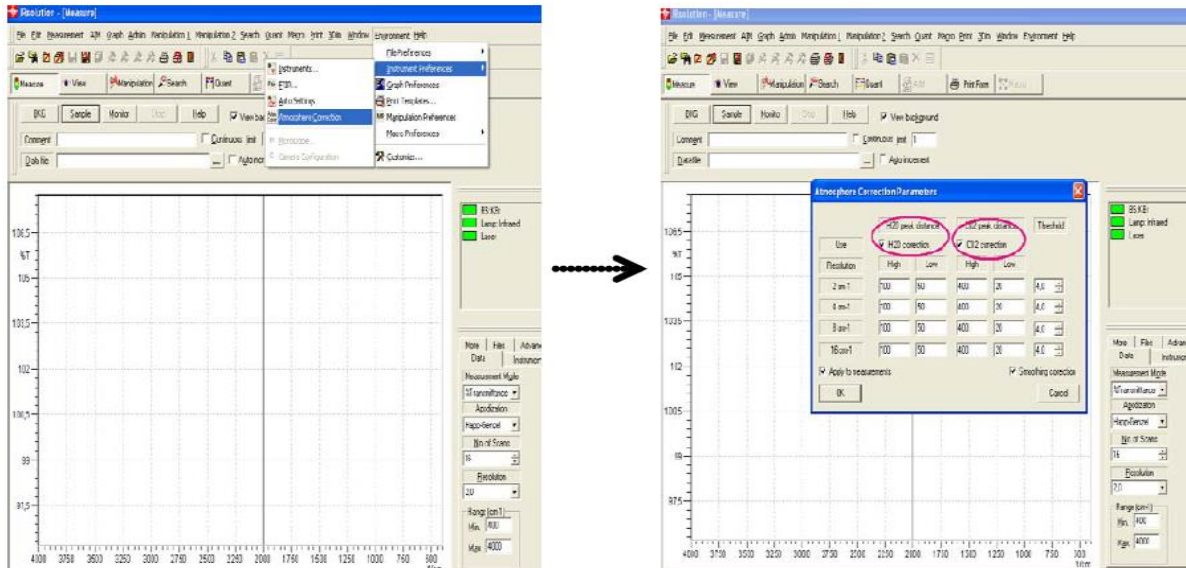


Figure 33. Correction atmosphérique

V.1.2.3. 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.

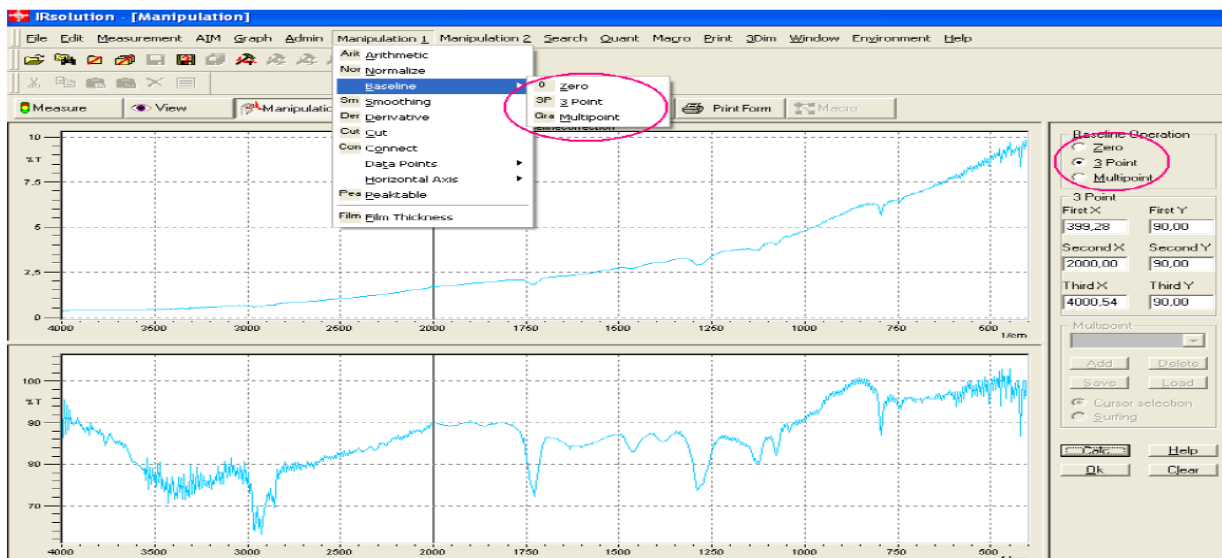


Figure 34. Correction de la ligne de base

V.1.2.4. 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.

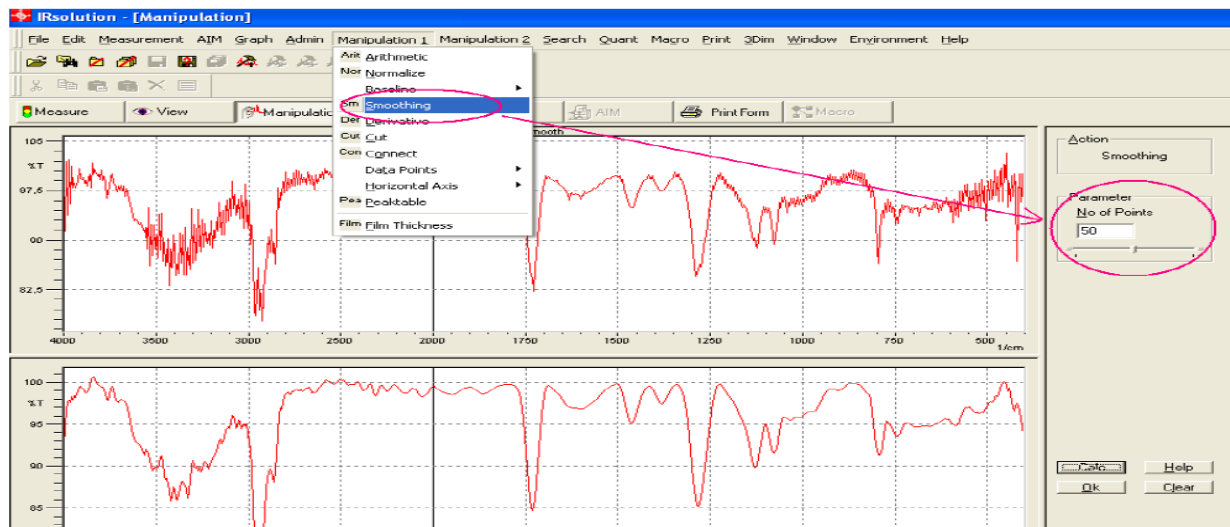


Figure 35. Elimination de brut du spectre FT-IR

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



Figure 36. Opérations de correction des spectres

Le but de notre travail est l'application de la spectroscopie FT-IR pour caractériser :

- Spectre du violet de gentiane.
- Identification des groupements fonctionnels Les charbons actifs avant et après adsorption.
- Suivi des paramètres qui influence l'adsorption par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier.

V.2. Caractérisations du violet de gentiane et les charbons actifs par spectroscopie FT-IR

V.2.1. Caractérisation du violet de gentiane par spectroscopie FT-IR

Nous avons mesurés le spectre FT-IR du violet de gentiane dans la région 400-4000 cm^{-1} .

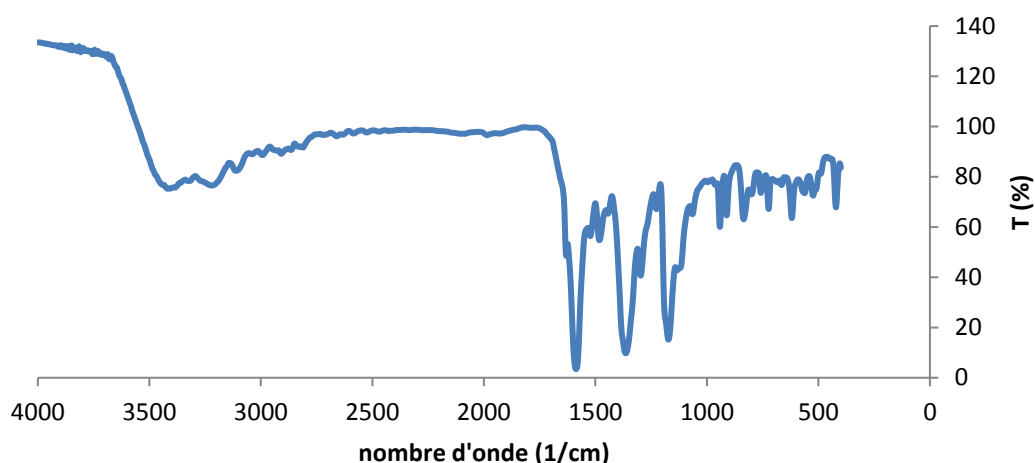


Figure 37. Spectre FT-IR du violet de gentiane

Les fréquences spectrales en cm^{-1} sont données sur le tableau 13.

Tableau 13. Bandes d'absorptions FT-IR du violet de gentiane

Fréquence de vibration (cm^{-1})	Nature de la bande	Assignement
1349	Intense	$\nu(\text{C-N})$ d'une amine aromatique.
1165	Moyenne et intense	$\nu(\text{C-N})$ des amides, $\nu(\text{C-C})$ des alcanes.
1577	Moyenne et intense	$\nu(\text{C=C})$ de cycle aromatique.
3373	Large	$\nu(\text{N-H})$.

V.2.2. Suivi de l'effet du temps de contact par spectroscopie FT-IR

Nous avons mesurés les spectres FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec un temps d'équilibre de 60 minutes dans la région 1000-3500 cm^{-1} . Les spectres obtenus sont regroupés dans la figure 38.

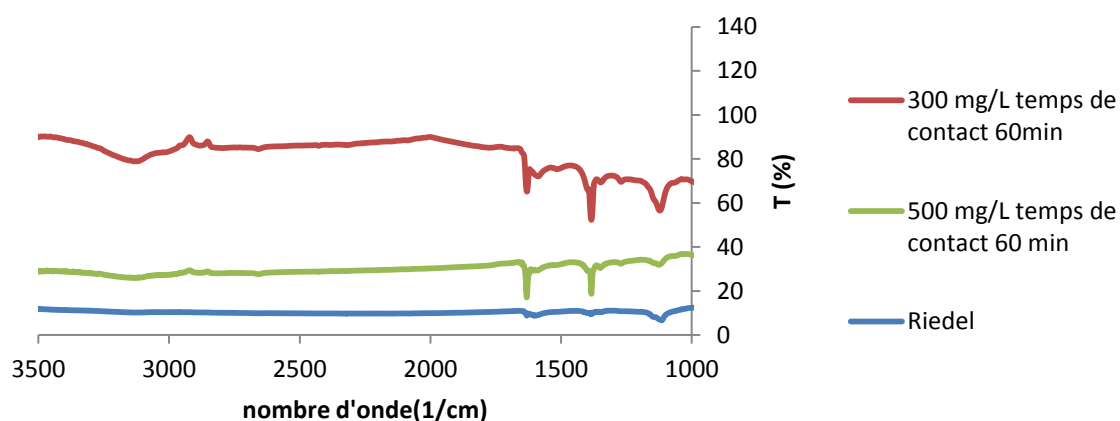


Figure 38. Spectres FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec un temps d'équilibre de 60 minutes

Les fréquences spectrales en cm^{-1} sont données sur le tableau 14.

Tableau 14. Bandes d'absorptions FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec un temps d'équilibre de 60 minutes

Fréquence de vibration (cm^{-1})	Nature de la bande	Assignement
1079 (m)	Epaulement	ν (C-C) des alcanes.
1397	Doublet moyen	ν_{as} (C=O) des ions carboxylates, δ (O-H) des phénols.
3110	Bande moyenne large.	Liaison NH des amides substitués
2655	Bande moyenne.	Liaison C-H de CHO

V.2.3. Suivi de l'effet de la dose par spectroscopie FT-IR

Nous avons mesurés les spectres FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec une dose de 2g/L dans la région 1000-3500 cm^{-1} . Les spectres obtenus sont regroupés dans la figure 39.

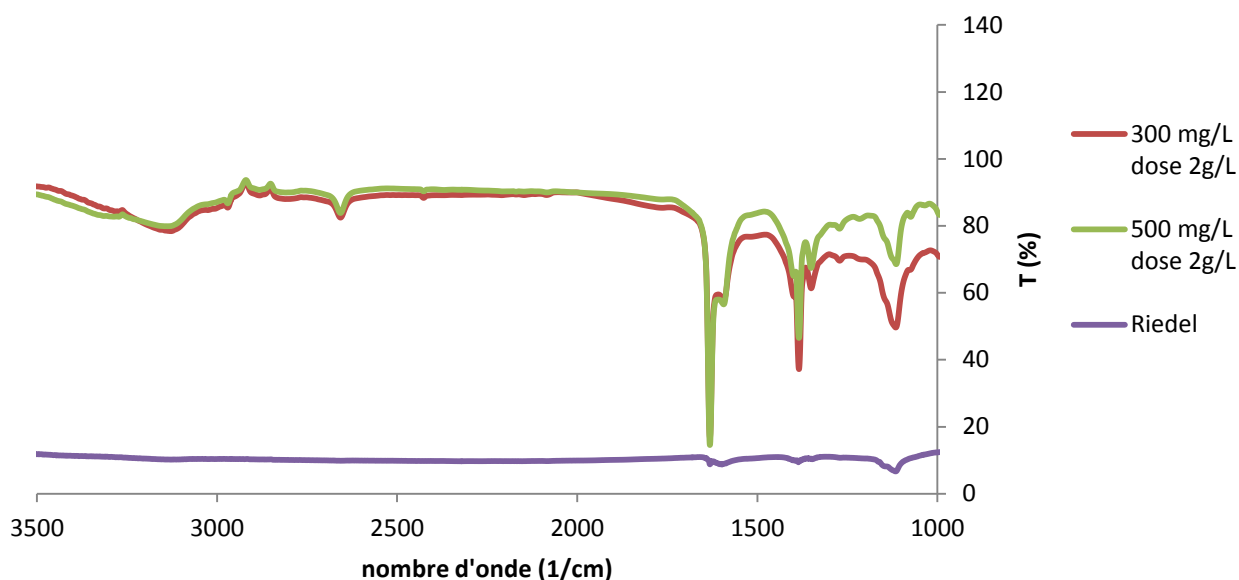


Figure 39. Spectres FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec une dose de 2g/L

Les fréquences spectrales en cm^{-1} sont données sur le tableau 15.

Tableau 15. Bandes d'absorptions FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec une dose de 2g/L

Fréquence de vibration (cm^{-1})	Nature de la bande	Assignement
1079	Epaulement	ν (C-C) des alcanes.
1600	Bande fine et moyenne	(C=C) des alcène
1397	Doublet moyen	ν_{as} (C=O) des ions carboxylates, δ (O-H) des phénols.
3110	Bande moyenne large.	Liaison NH des amides substitués
2655	Bande moyenne.	Liaison C-H de CHO

V.2.4. Suivi de l'effet du pH par spectroscopie FT-IR

Nous avons mesurés les spectres FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec un pH = 11,5 dans la région 1000-3500cm⁻¹. Les spectres obtenus sont regroupés dans la figure 40.

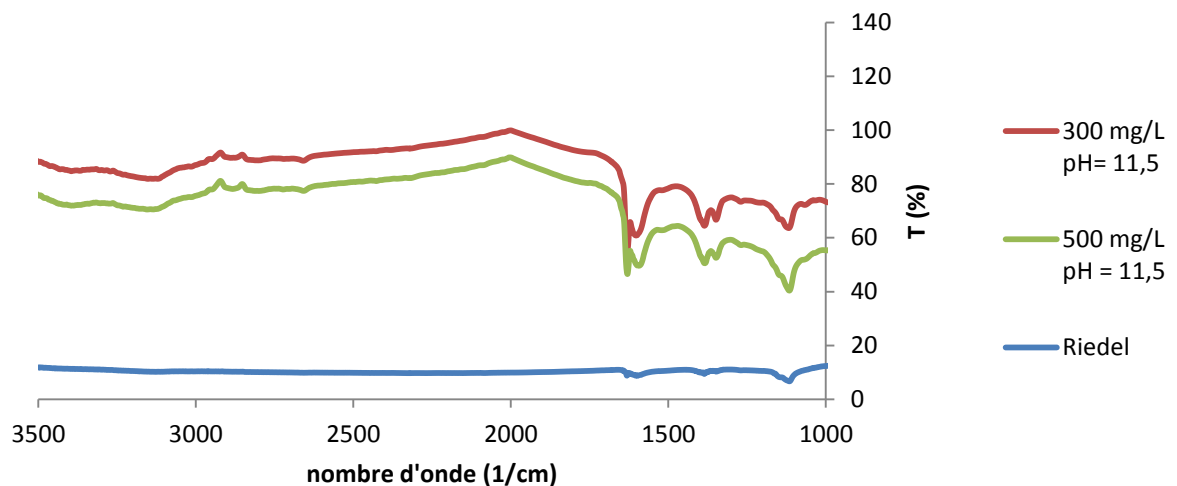


Figure 40. Spectres FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec un pH = 11,5

Les fréquences spectrales en cm⁻¹ sont données sur le tableau 16.

Tableau 16. Bandes d'absorptions FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec un pH = 11,5

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Nature de la bande	Assignement
1109	Intense	ν (C-O) des alcools II : CH-OH.
1443	Forte	Ctet -H
1512	Forte	N=O de NO ₂ conjugué
3062	Moyenne	Ctri -H aromatique

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Squelette azoïque	3
Figure 2. Squelette anthraquinonique	4
Figure 3. Squelette indigoïde	4
Figure 4. Squelette de nitrosés	5
Figure 5. Squelette de Rouge Congo	5
Figure 6. Squelette de bleu Capri	6
Figure 7. Représentation de la microstructure d'un charbon actif	9
Figure 8. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	13
Figure 9. Schéma d'adsorption sur une particule de charbon actif	17
Figure 10. Classification des isothermes selon Brunauer <i>et al.</i>	21
Figure 11. Modèle d'adsorption en monocouche.	23
Figure 12. Représentation graphique de l'équation de Langmuir.	24
Figure 13. Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.	25
Figure 14. Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR	26
Figure 15. Structure moléculaire du violet de gentiane	28
Figure 16. Schéma d'un spectrophotomètre	30
Figure 17. Courbe d'étalonnage du violet de gentiane	32
Figure 18. Taux d'élimination du violet de gentiane en fonction du temps pour charbon actif Riedel	34
Figure 19. Taux d'élimination du violet de gentiane en fonction de la dose par Riedel.	35
Figure 20. Taux d'élimination du violet de gentiane en fonction du pH par le charbon actif Riedel	37
Figure 21. Effet de la température sur l'adsorption du violet de gentiane par Riedel	38
Figure 22. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du violet de gentiane par Riedel	39
Figure 23. Isothermes d'adsorption du violet de gentiane par Riedel.	42
Figure 24. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du violet de gentiane	42
Figure 25. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du violet de gentiane	42
Figure 27. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du violet	46

de gentiane par le charbon actif Riedel

Figure 28. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du violet de gentiane par le charbon actif Riedel	46
Figure 29. Moule à pastiller	49
Figure 30. La pastilleuse	49
Figure 31. L'initiation de l'appareille FT-IR	50
Figure 32. Spectre FT-IR sans correction	50
Figure 33. Correction atmosphérique	50
Figure 34. Correction de la ligne de base	51
Figure 35. Elimination de brut du spectre FT-IR	52
Figure 36. Opérations de correction des spectres	52
Figure 37. Spectre FT-IR du violet de gentiane	53
Figure 38. Spectres FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec un temps d'équilibre de 60 minutes	54
Figure 39. Spectres FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec une dose de 2g/L	55
Figure 40. Spectres FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec un pH = 11,5	56

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif	10
Tableau 2. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique	14
Tableau 3. Quelques propriétés physico-chimiques du violet de gentiane	29
Tableau 4. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du violet de gentiane ($\lambda_{\max} = 588 \text{ nm}$).	32
Tableau 5. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du violet de gentiane (C=300 et 500 mg/L)	33
Tableau 6. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du violet de gentiane (C=300 et 500 mg/L)	35
Tableau 7. Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du violet de gentiane (C=300 et 500 mg/L)	36
Tableau 8. Etude de l'effet de la température sur l'adsorption du violet de gentiane (C=800 et 1000 mg/L)	38
Tableau 9. Paramètres thermodynamique de l'adsorption du violet de gentiane à différente température	40
Tableau 10. Résultats de l'isotherme d'adsorption du violet de gentiane	41
Tableau 11. Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du violet de gentiane	43
Tableau 12. Résultats de cinétique d'adsorption du violet de gentiane	45
Tableau 13. Bandes d'absorptions FT-IR du violet de gentiane	53
Tableau 14. Bandes d'absorptions FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec un temps d'équilibre de 60 minutes	54
Tableau 15. Bandes d'absorptions FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec une dose de 2g/L	55
Tableau 16. Bandes d'absorptions FT-IR des charbons actifs avant et après adsorption pour deux concentrations 300 mg/L et 500 mg/L avec un pH = 11,5	56

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce manuscrit, nous proposons une étude concernant le suivi du phénomène d'adsorption par la spectroscopie infrarouge FTIR.

L'étude bibliographique nous a permis d'avoir une idée sur l'adsorbant et le colorant étudié (violet de gentiane), ainsi que les techniques d'adsorption.

Nous avons entamé notre partie expérimentale par l'étude de l'adsorption du colorant violet de gentiane et cela en optimisant les paramètres qui la caractérisent. Selon les résultats obtenus pour l'adsorption de notre colorant textile le violet de gentiane, nous ne constatons que la capacité trouvée de notre charbon actif et de 500 mg/g. Ces résultats obtenus prouvent que notre charbon actif présente des propriétés adsorbantes très significatives. Ces études ont permis de signaler que la cinétique est du second ordre. L'effet de température nous a montré que les réactions d'élimination du violet de gentiane par Riedel est endothermique.

Les travaux présentés ont permis de présenter une nouvelle approche au niveau du laboratoire SEA2M et qui consiste à mettre en place un protocole pour l'analyse et la caractérisation des charbons actifs par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).

En effet, cette technique présente de nombreux avantages, l'acquisition des spectres sont très rapide, peu coûteuse et nécessite peu de préparation des échantillons. En outre, les spectres obtenus contiennent des informations très riches pour la caractérisation des charbons actifs.

Lors de l'interprétation des spectres des charbons actifs, nous avons constatés, que il y à une différence dans les spectres avant et après adsorption, a s'avoir l'apparition de certains groupements fonctionnels dans le charbon après adsorption qui viennent de la fixation de notre polluant après avoir mis en contact avec le charbon.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, 1999, pp : 661-679.
- [2] K. WINNACKER, L.KUCGLER, « chimie organique » 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, 1968, pp: 5-17.
- [3] J.BANDARO « Abatement of azo-dyes and bichlorophenoles mediated by iron-oxides: Mechanisme and flow reator studies », these de doctorat, University of Peradeniya , Sir Lanka de nationalité ceylanaise, 1999.
- [4] M.Belayachi Hanane ,mémoire magister.
- [5] M. R. GHEZZAR, « Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2007**.
- [6] M. CAPON, V.COURILLEAU, C.VALTE, « Chimie des couleurs et des odeurs », Edition FOF, Berlin Springer, ISBN 2-9502444-2-4, **1999**, pp : 14-16.
- [7] E.Z. GUIVARCH « Traitement des pollutant organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, **2004**.
- [8] M. MIOCQUE, C. COMBET FARNOUX, H. MOSKOWITZ, « Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique », Tome 2, 2^{ème} édition Masson, Paris, **1982**, p : 211-222.
- [9] J.D. ROBERTS, M.C. CHSERIO, « Chimie organique moderne », Interdiction, Paris, **1977**.
- [10] F. ABDELMALK, « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2003**.

- [11] S. BARCLAY, C. BUCKLEY, « Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group », University of Natal Durban, for the South African. Water Research Commission, **2000**.
- [12] T. KURBUS, Y.M. SLOKAR, A.M. LE MARECHAL, « The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. Dyes Pigments », **2002**, 54, 67-78.
- [13] : C.E. Chitour, Physico-chimie des surface, vol 2, édition OPU 1992
- [14] 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.
- [15] M.G. Lussier, J.C. Schull, D.J. Miller, Activated carbon from cherry stone, Carbon, vol 32, n°8, 1994, pp. 1493-1497.
- [16] 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.
- [17] L. Robert, Généralités sur l'adsorption, 1997, J2780-2040.
- [18] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem.,57 1985, pp. 603.
- [19] W.W. Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, édition techniques et documentation Lavoisier, 1982.
- [20] 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.
- [21] Cyril et Gomella, Traitement des eaux publiques industrielles et privées, édition Eyrolles Paris, 2^{ème}, 1987.
- [22] Young, C.T. Nuts, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 17. (1996) 521-579.
- [23] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, Carbon 32, n°4, 1994, pp. 693-702.

- [24] A. Lambiotte, Process of continuous carbonation of cellulosic materials. US Patent # 2, (1942) 289- 917.
- [25] Von Blucher, H. and De Ruiter De, Process for producing granulated activated carbon. US Patent # 5, 977, 016. 1999.
- [26] Teng, H. and Wang, S-C, Preparation of porous carbons from phenolformaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon* 38, (2000) 817-824.
- [27] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I, Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3, 822, 218. 1974.
- [28] 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.
- [29] Khalili, N.R., Arastoopour, H., and Walhof, L.K. Synthesizing carbon from sludge. *US Patent* # 6, 030, 922. 2000.
- [30] A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Dermination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . *Journal of Hazardous Mterials*, B119 (2005) 189-194.
- [31] Laila B. Khalil, *Adsorption Sci. and Technol.*, Vol.17, No 9, 1999.
- [32] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
- [33] F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. *Carbon* 23, 1 (1985) 19-24.
- [34] Laine, J. and Calafat, A. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. *Carbon* 29 (1991) 949-953.
- [35] Mozammel, H.M. Marsahiro, O., and SC. B. Activated charcoal from coconut shell using $ZnCl_2$ activation. *Biomass and Bioenergy* 22 (2002) 397-400.

- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] Shawabkeh, R., Rackstraw, D.A., and Bhada, R.K. Activated Carbon feedstock. *US Patent # 6*, (2001) 225-256.
- [39] 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.
- [40] Haguenoer J.M, Furon D, toxicologie et hygiène industrielles, tomeX, paris, 1983.
- [41] M.M. Tang and Roger Bacon. *Carbon* 2 (1964) 211-20.
- [42] P. Le Cloirec, Adsorption de composés organiques volatils et regeneration de charbons actifs, Laboratoire Génie de l'Environnement, Centre de l'Environnement Industriel, École des Mines d'Alès, 1995.
- [43] Mémoire magister de M. Bourahla Sarra.
- [44] 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.
- [45] Slejko, F.L. Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [46] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, Eng Div. *Am Soc Civil Eng.* 1963.
- [47] F. Edeline, "L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eau" Ed. Cebedoc Spri, Liège, 1998.

- [48] W. J. Masschelein, "processus unitaires du traitement de l'eau potable " Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] M. JELLY, LURGI, Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sarégénération, *information chimie* n° 166, mai 1997.
- [52] L. Robert, Généralités sur l'adsorption, 1997, J2780-2040.
- [53] Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6214–6222.
- [54] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs^+ , Ni^{2+} ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005.
- [55] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption surface area and porosity, Academic Press, 2nd edition, London, 1982.
- [56] Khalili, N.R., Arastoopour, H., and Walhof, L.K. Synthesizing carbon from sludge. *US Patent* # 6, 030, 922. 2000.
- [57] Acemioglu, J. *Colloid Interface Sce.*274, 371-379. 2004.
- [58] P. K Malik. *Dyes pigments*, 56, 239-249. 2003.
- [59] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, *J.Am. Chem. Soc.*73, 373-380. 1951.
- [60] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Chem. Eng.*J.70, 115-124. 1998.
- [61] Methodes spectroscopiques d'analyses et de caracterisation, Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, p 4-5.

- [62] SPECTROSCOPIE INFRAROUGE, Richard Giasson ; CHM 1312.
- [63] Determination of fat in live farmed Atlantic salmon using non-invasive NIR techniques, C. Solberg, E.Saugen, L. P.Swenson, L.Bruun, T.Isaksson, Department of Fisheries and Natural Science, Bodo Regional University, N-8049 Bodo, Norway ; Journal of the Science of Food and Agriculture.
- [64] Méthodes spectroscopiques, Chimie SPE PC1 – Poincare, p3.
- [65] http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Violet_de_gentiane&oldid=111749551
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] 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.
- [69] Gao, S; Tonada S; Abe I; KITAGAWA.M; Matruba, J Tanso 1994,163,138.
- [70] Savas, Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 207–214.
- [71] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed*.Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337–346.
- [72] Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 152–156.
- [73]Raghuvanshi et al, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase, *Applied ecology and environmental research* 2(2): 35-43. 2004.

- [74] B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, 141, 819–825. (2007).
- [75] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes Pigments*, 75, 143–149. (2007).
- [76] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, N. Aziz. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modelling. *J. Hazard. Mater.*, 141, 70–76. (2007).
- [77] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *J. Hazard. Mater.*, B139, 280–285. (2007).
- [78] Identification spectrométrique de composés organiques. Silverstein. Basler. Morill.