

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur et De La Recherche Scientifique



Université Abbes Laghrour-Khenchela-
Faculté des Sciences et technologie
Département des sciences de la matière



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master en
Académique (L.M.D)

Filière : Chimie Analytique

Spécialité: Chimie Analytique et Environnement

Thème:

**Modélisation d'un polluant
organique et son élimination par
l'adsorption sur le charbon actif**

Présenté Par : -Bouakkaz Samah
- Mechkane Samia

Dirigé par : Mme Baaziz Sonia

Jury de Soutenance :

Présidente :Mme Hezil Naoual

(M.C.A) Université Abbes Laghrour – Khenchela-

Examinatrice : Mme Falek Wahiba

(M.C.B) Université Abbes Laghrour – Khenchela-

Année universitaire : 2020/2021



Remerciement

*Avant toutes choses, nous remercions Dieu qui nous a donné
le courage, la santé et la patience pour faire ce travail.*

Tout d'abord, nous tenons à remercier notre encadratrice

*M^{me} Baaziz Sonia de notre profonde reconnaissance tant
pour nous avoir accordé sa confiance, que pour nous avoir
guidé dans notre travail et nos remerciements pour sa
présence permanente.*

Nos remerciements vont aussi membres de jury Mme Hezil

Naoual et Mme Falek Wahiba de nous avoir fait

l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail.

Nous remercions infiniment tous les membres de

laboratoire de chimie de l'Université

Abbès Laghrour de Khenchela surtout Mme Najwa Bouzidi

pour leur aide.

Enfin, nous souhaitons remercier toutes personnes qui

nous ont aidés de près de loin à réaliser ce travail, leur

soutien et avis judicieux de mener à bien.



Dédicace

*À l'aide de dieu 'Allah' tout puissant
Qui m'a tracé le chemin de ma vie,
J'ai pu réaliser ce travail.*

*À mes très chers parents « **Lazher et Fatiha** ».*

*Qui m'ont soutenu et encouragé durant tout
La période de mes études et à qui je souhaite une
Longue et heureuse vie,*

*À ma sœurs « **Widad** ».*

*À mes frères « **Haroun et Abd alime** ».*

*À mon binôme « **Samia** » j'ai partagé avec elle les
Joies et les difficultés au suivi de notre travail.*

*À mes amis qui ont cru en moi et ont
Toujours encouragé, et avec qui
J'ai passé des années inoubliables*

Nahla, Houria , zoulikha,

Feryal, Ibtissame.

Samah



Dédicace

*Avant tout je remercie le bon DIEU de nous avoir mis sur
Le bon chemin pour pouvoir réaliser ce travail que je
dédié :*

*À la bougie qui est la source de la lumière de ma vie que se
Fond toujours pour éclair ma route, à mon cher père :
Ahmed je dédie ce travail je lui souhaite une longue belle
vie*

*À la fleur que rehausse et aromatise mes jours, que garde
les nuits pour que je me rendorme, à ma très chère mère je
dédie ce travail et je lui souhaite une longue belle vie*

À mes chères sœurs : Chahrazed, Salsabil

À chers frères : Ayoub, Yazid, Sif-eddine, Youssef

*À mon binôme "SAMAH" qui est partagée avec moi les
difficultés de ce travail*

À toute mes chers amies : Salma, Chaima, Feryal, Zoulikha

Samia

Liste des abréviations

Liste des abréviations

DFT : Théorie fonctionnelle de la densité.

IR : Infra rouge.

UV : Ultra-violet.

RMN : Résonance nucléaire magnétique.

γ : Densité électronique.

$\rho(\gamma)$: Densité réelle.

B3LYP : Becke trois paramètres Lee-yang-parr.

B_0 : Champ magnétique statique intense.

RF : Radiofréquence.

IRTF : Transformée de Fourier.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.

LUMO: Lowest Unoccupied Moléculaire Orbital.

Ppm : Partie par million.

nm : Nanomètre.

ZPE : Zéro point énergie

FT : Transformée de Fourier.

IUMAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

CA : Charbon actif.

CAP : Charbon actif en poudre

CAT : Charbon actif en tissu.

CAG : Charbon actif en grain.

Kg : Kilogramme.

g : Gramme

μg : Microgramme.

H₂O : Molécule d'eau.

Abs : Absorbance.

Liste des abréviations

PH : Potentiel d'hydrogène.

A° : Angchtrone.

$\frac{x}{m}$: Quantité de soluté adsorbée.

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

q_m : Quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Ce : Concentration à l'équilibre (mg/L).

b : Constante reliée à l'énergie libre d'adsorption ($b \propto e^{-\Delta G/RT}$) (1/mg).

K_L : Constante de Langmuir (1/mg).

c_0 : Concentration initiale (mg/L)

K_f et n : Les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé.

C : Concentration au temps t (mg/L).

c_0 : Concentration initiale (mg/L).

q_t : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg/g).

q_e : Quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à temps t (mg/g).

k_1 : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min⁻¹).

K_B : Constante de BET.

Do : Densité optique.

I et I₀ : Incidence.

L : L'épaisseur.

C : La concentration.

ε : Coefficient d'extinction molaire.

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1. Diagramme d'OM général d'une molécule stable selon le principe «Closed Shell».	8
Figure 2: Schéma du dispositif expérimental (vu de dessus).	9
Figure 3 : Schéma représentant les différents composants d'un spectromètre IR.	12
Figure 4 : Principe de la spectrophotométrie infrarouge.	13
Figure 5 : Représentation schématique d'une expérience RMN.	14
Figure 6: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.	19
Figure 7 : Adsorptions physique et adsorption chimique.	21
Figure 8: Les différents types d'isothermes d'adsorption.	22
Figure 9 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide.	24
Figure 10: Modèle d'adsorption en monocouche.	26
Figure 11: Modèle d'adsorption en multicouches.	28
Figure 12: CA en grain (CAG).	33
Figure 13: CA en tissu (CAT).	33
Figure 14: CA en poudre (CAP).	34
Figure 15 : Une feuille de graphène.	35
Figure 16 : Résumé pour les constituants en générale de l'argile.	37
Figure 17 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite).	38
Figure 18: Une structure des zéolithes.	39
Figure 19: Gels de silice.	40
Figure 20 : Représentation schématique de la structure de la kaolinite.	41
Figure 21: Secteurs d'application du kaolin.	42
Figure 22. Solution de benzène.	43
Figure 23 : La formule de benzène.	44
Figure 24 : Structure chimique et solution de benzène.	54
Figure 25 : Charbon actif commercial.	55
Figure 26: Spectrophotomètre UV visible.	56
Figure 27: pH- mètre.	57
Figure 28: Agitateur magnétique chauffant.	57

Liste des figures

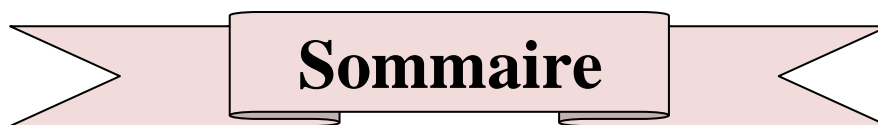
Figure 29 : Préparation des solutions de benzène en différentes concentrations.	58
Figure 30 : Différentes concentrations de benzène et même masse de charbon actif.	59
Figure 31 : Différentes masses de charbon actif et même concentration de benzène .	59
Figure 32 : Agitation des solutions S1 et S2.	60
Figure 33 : Interface graphique de logiciel GAUSSIAN 09.	62
Figure 34 : La structure optimisée de la molécule benzène C_6H_6 déterminé avec Gaussview 05.	63
Figure 35 : : Représentation graphique du menu de calcul du logiciel Gaussian09 de la molécule benzène.	64
Figure 36 : Représentation graphique d'excitation d'orbitale HOMO-LUMO du benzène .	66
Figure 37 : Représentation graphique de la densité électronique totale de benzène C_6H_6 .	67
Figure 38 : Le spectre UV-Visible optimisée avec DFT B3LYP de C_6H_6 .	67
Figure 39 : Le spectre IR optimisée avec DFT B3LYP du C_6H_6 .	68
Figure 40 : La numérotation des atomes d'benzène déterminé avec DFT B3LYP.	69
Figure 41 : Spectre RMN H^1 de la molécule benzène déterminé avec DFT B3LYP.	70
Figure 42 : Spectre RMN de carbone C^{13} de la molécule benzène déterminé avec DFT B3LYP.	71
Figure 43 : La courbe d'étalonnage.	72
Figure 44 : Influence de la masse sur l'adsorption de benzène sur le charbon actif.	73
Figure 45 : Cinétique d'adsorption de benzène sur le charbon actif de S1 et S2.	74
Figure 46 : L'isotherme d'adsorption de benzène sur le charbon actif.	75
Figure 47 : Modèle de Freundlich.	77
Figure 48 : Modèle de Langmuir.	77

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants.	31
Tableau 2 : Caractéristiques du charbon actif.	32
Tableau 3 : Composition chimique de kaolinite.	41
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de benzène.	45
Tableau 5 : Caractéristiques physicochimique de benzène.	54
Tableau 6 : les propriétés de charbon actif commercial.	55
Tableau 7 : Caractérisation des principaux angles ($^{\circ}$) et liaisons (A°) de benzène optimisé par DFT/B3LYP.	65
Tableau 8 : Les valeurs des fréquences en (cm^{-1}) des spectres IR de C_6H_6 .	69
Tableau 9 : Déplacement chimique (ppm) de proton H^1 de benzène.	70
Tableau 10 : Déplacement chimique (ppm) d' carbone C^{13} de benzène.	71
Tableau 11 : Résultats de l'analyse spectrophotométrique des solutions de benzène.	72
Tableau 12 : Les résultats sur l'effet de la masse sur l'adsorption de benzène.	73
Tableau 13: Cinétique d'adsorption du benzène sur le charbon actif de solution S1.	74
Tableau 14: Cinétique d'adsorption du benzène sur le charbon actif de solution S2.	74
Tableau 15 : Les résultats de l'effet de la concentration de benzène sur le charbon actif.	75
Tableau 16: Détermination des paramètres des modèles d'adsorption.	78

Sommaire



Remerciement	
Dédicace	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	2
Références bibliographiques	3

Partie bibliographique

Chapitre I : Modélisation et étude structurale

Introduction.....	6
I. Modélisation par logiciel Gaussian :	6
I.1. Choix de logiciel.....	6
I.2. Utilisation de logiciel Gaussian	7
I.3. Choix de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
I.4. Choix des bases avec le fonctionnel hybride B3LYP	7
I.5. Concept général des règles de comptage électronique : Le principe de la couche fermée (en anglais : « closed-shell requirement principle »).....	8
II. Etude structurale	9
II.1. Spectrophotomètre UV-Visible	9
II.1.1. Définition	9
II.1.2. L'appareillage	9
II.1.3. Principe de fonctionnement	10
II.2. La spectroscopie Infra rouge (IR)	11
II.2.1. Définition	11
II.2.2. Appareillage	11
II.2.3. Principe	12

Sommaire

II.3. La résonance magnétique nucléaire (RMN)	13
II.3.1. Définition	13
II.3.2. Schéma général d'une expérience RMN	14
Conclusion	14
Références bibliographiques.....	15

Chapitre II: Phénomène d'adsorption

Introduction	19
I.L'adsorption	20
I.1. Définition de l'adsorption	20
I.2 : Types d'adsorption	20
I.2.1. Adsorption chimique: (ou chimisorption)	20
I.2.2. Adsorption physique: (ou physisorption)	20
I.3. L'isothermes d'adsorption	21
I.3.1. Isotherme de type I	21
I.3.2. Isotherme de type II	21
I.3.3. Isotherme de type III	21
I.3.4. Isotherme de type IV.....	22
I.3.5. Isotherme de type V	22
I.4. Classification des isothermes d'adsorption	23
I.4.1. Classe L	23
I.4.2. Classe S	23
I.4.3. Classe H	23
I.4.4. Classe C	24
I.5. Les facteurs influents sur l'adsorption	24
I.6. Modèle d'isotherme d'adsorption	25
I.6.1 : Modèle de Langmuir	25
I.6.2. Modèle de Freundlich	27

Sommaire

I.6.3 : Isotherme BET (Bruneau, Emet, Teller)	28
I.7.Surface spécifique	29
I.8. Cinétique d'adsorption	29
I.8.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	29
I.8.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre.....	29
II. Les adsorbants	30
II.1.Définition	30
II.2.Différents types d'adsorbants	31
II.2.1.Charbon actif	31
II.2.1.1. Définition	31
II.2.1.2. Fabrication	32
II.2.1.3. Les différentes formes du charbon actif	33
II.2.1.4. Structure interne du charbon actif	34
II.2.1.5. Les applications des charbons actifs	35
II.2.2. Les argiles	36
II.2.2. 1. Définition	36
II.2.2. 2. Structure minéralogique des argiles	37
II.2.2.3. Application des argiles dans l'adsorption des matières organiques...	38
II .2.3. Zéolithes	39
II.2.3. 1. Définition	39
II .2.3.2. Les Applications	39
II.2.4. Gels de silice	40
II.2.4 .1. Définition	40
II.2.4 .2. Utilisations commerciales de la silice	40
II .2.5. Kaolinite	41
II .2.5.1. Définition	41

Sommaire

II .2.5.2. Composition chimique de kaolinite	41
II .2.5.3.les Applications	42
III. Les polluants	42
III.1.Définition	42
III.2.Les types des polluants	43
III.2.1. Polluants organiques	43
III.2.2. Polluants inorganiques	43
III.3.Le benzène	43
III.3.1. Définition	43
III.3.2. Structure chimique	44
III.3.3. Propriétés physico-chimiques	45
III.3.4. Sources de benzène	45
III.3.5. Utilisation de benzène	45
III.3.6. Impact de benzène	46
Conclusion	46
Références bibliographiques	47

Partie expérimentale

Chapitre III: Matériels et méthodes

Introduction	54
I. Adsorbat et adsorbant	54
I.1. Adsorbat	54
I.2. Adsorbant	55
II. Les produits utilisés.....	55
III. Matériels et appareillages	56
III.1.Matériels	56
III.2.Appareillages	56
III.2.1. Spectre d'absorption en UV- visible.....	56
III.2.2. pH-mètre.....	57

Sommaire

III.2.3. Agitateur magnétique chauffant.....	57
IV. Les étapes pratiques de l'application.....	58
IV.1. Préparation d'une solution mère de benzène.....	58
V. Les effets des certains paramètres sur l'adsorption du benzène	58
V.1. L'effet de la concentration de l'adsorbat benzène.....	58
V.2. Effet de la masse d'adsorbant.....	59
VI. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	60
Conclusion.....	60

Chapitre IV : Résultats et discussion

Introduction.....	62
I. Modélisation de la molécule benzène (C_6H_6).....	63
II. Option de calcul	64
III. Etude structurale	64
IV. Etude des orbitales moléculaires du benzène C_6H_6	65
V. La densité électronique totale	66
VI. Analyses des spectres	67
VI.1. Analyse de spectre UV-Visible de la molécule benzène	67
VI.2. Analyse de spectre IR de la molécule benzène	68
VI.3. Les spectres RMN de C^{13} et H^1 de la molécule benzène	69
VI.3.1. Analyse de spectre RMN H^1 de benzène	69
VI.3.2. Analyse de spectre RMN C^{13} de benzène	70
VII. Traçage de la courbe d'étalonnage du benzène.....	72
VIII .Effet de la masse	73
IX. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	74
X.L'isotherme d'adsorption.....	75
XI. Modélisation les résultats	76
XI.1. Modèle de Freundlich	76
XI.2.Modèle de Langmuir	76
XII. Modélisation de l'adsorption	77
Conclusion.....	78
Références bibliographiques.....	79
Conclusion générale.....	81

Sommaire

Résumé

Abstract

ملخص



Introduction Générale

*Si vous n'échouez jamais ... vous
échoué aussi longtemps que vous
essayez de vous relever.*

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution [1]. Les chercheurs scientifiques de différentes disciplines (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes. Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées [2]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe plusieurs adsorbants (argiles, zéolites, alumines activées, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...). Pouvant être utilisés dans des procédés de traitement des eaux [3]. Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [4]. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer.

La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance [5]. On choisit le benzène comme un polluant organique pour évaluer le pouvoir adsorptions du charbon actif utilisé pour cette étude. Notre mémoire est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre traite une présentation de logiciel GAUSSIAN, et une représentation des méthodes spectrales (UV visible, IR, RMN).

Dans le deuxième chapitre nous avons consacré sur le phénomène adsorption. Une étude détaillée est présentée en définissant tous les types d'adsorption et les mécanismes d'adsorption, puis sur les adsorbants notamment le charbon actif et les adsorbats notamment le benzène, comme un polluant organique.

Pour le troisième chapitre il représente les méthodes et matériels.

Le dernier chapitre traite la modélisation de logiciel GAUSSAIN 09 et une discussion des résultats d'une pratique qui était réalisée dans le laboratoire.

Enfin Conclusion général.

Références bibliographiques

[1] : E. Koller. Traitement de pollutions industrielles, 2004.

[2] : Nabila boualla et ahmed benziane, «Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran » Afrique science 07(2) (2011) 56 – 73

[3] : Benamraoui F, 2014. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister. Université Ferhat abbas Setif-1 ufas (Algerie).

[4]: ROULIAM. ETA .A. VASSILIADIS (2005). Interactions between C.I.Basic Blue41 and aluminosilicate sorbents. J. Colloid Interf. Sci., 291, 37-44.

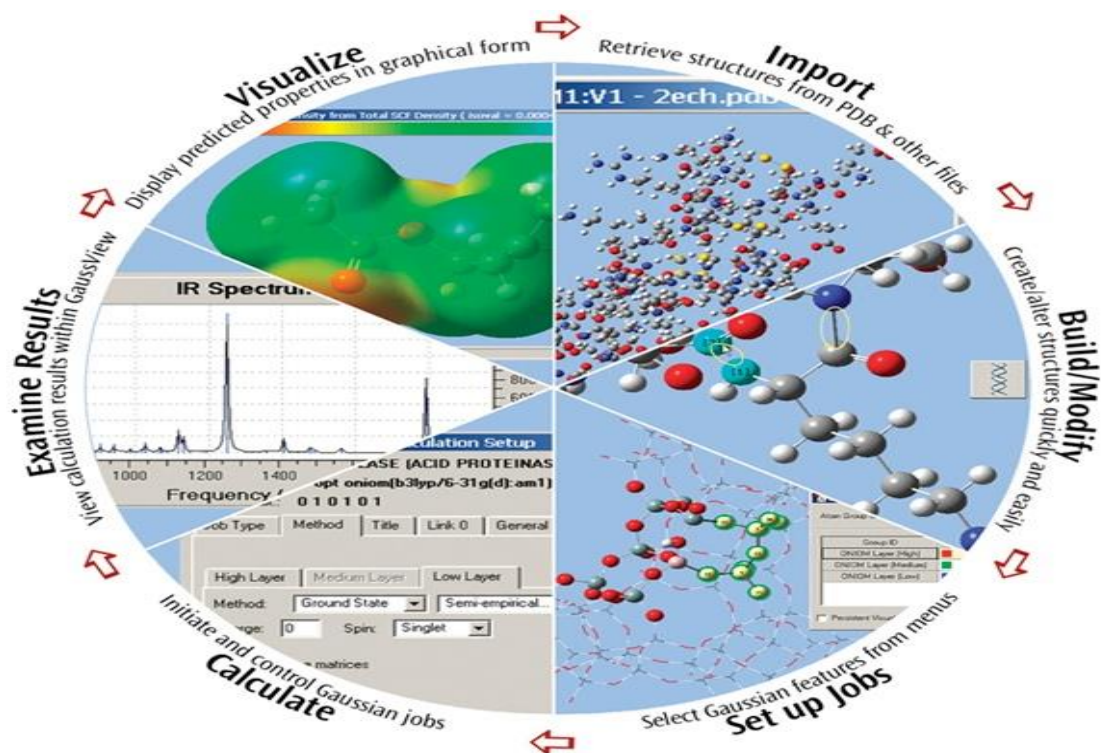
[5]: TANI.A.W, B. H. HAMEED et A. L. Ahmad (2007).Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fiber activated carbon. Chem. Eng. J., 127,111-119.



Partie bibliographique



Chapitre I : Modélisation et étude structurale



*Le succès est toujours un enfant de
l'audace.*

Introduction :

Le logiciel GAUSSIAN, concerne tous les aspects de la chimie, de la pharmacie chimie aux sciences des matériaux. Il permet d'étudier les propriétés physiques et chimiques des molécules, en utilisant la chimie quantique. GAUSSIAN exécute des calculs de structure électronique basés sur la "Density Functional Theory".

Basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, le logiciel GAUSSIAN nous permet de pronostiquer les énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'en anticiper leurs propriétés chimiques [1].

La spectroscopie est l'étude des interactions d'un rayonnement électromagnétique avec la matière. La spectroscopie organique sera l'étude des interactions des radiations électromagnétiques avec des ensembles de molécules organiques ; la spectroscopie d'absorption est la plus répondue.

Pratiquement parmi les techniques spectrales utilisées l'identification d'un composé organique on a UV-visible et IR et RMN.....etc.

I. Modélisation par logiciel Gaussian :**I.1. Choix de logiciel :**

Plusieurs types de méthodes ont été développées dans le but de modéliser précisément les grandeurs thermochimiques (enthalpie, énergie du point zéro,...) qui sont reliées aux fréquences de vibration par l'intermédiaire d'une fonction de répartition selon la mécanique statistique [2]. Nous avons choisi l'une de ces méthodes les plus utilisée qui est le Gaussian. Portée par le programme Gaussian [3,4], elle affecte à chaque calcul de fréquences, un calcul des grandeurs thermochimiques du système également.

Avec le Gaussian, le minimum global sur l'hyper surface d'énergie potentielle correspond à l'énergie électronique E_{elec} du système dans son état fondamental, à 0K. Cependant, le système ne peut jamais atteindre cette énergie car même au zéro absolu, les molécules ne sont pas complètement immobiles, mais animées de

mouvements de vibration. Ainsi, il faut ajouter à Eélec l'énergie vibrationnelle du point zéro notée ZPE (zéro point énergie) [5,6].

I.2. Utilisation de logiciel Gaussian :

Ce logiciel nous permet de modéliser :

- Construction, visualisation et manipulation des molécules.
- Les propriétés magnétiques (déplacement chimiques. Constantes de couplage RMN,.....).
- Sauvegarde des structures [7].
- Permet de pronostiquer les énergies, structure moléculaires et fréquences de vibration de système moléculaire complexe, et d'en anticiper leurs propriétés chimiques [8].

I.3. Choix de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [9,10].

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn [11] qui stipule :

- l'énergie d'un système dans son état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ),
- que toute densité ρ' (r), autre que la densité réelle, conduit nécessairement à une énergie supérieure.

I.4. Choix des bases avec la fonctionnelle hybride B3LYP :

Devant l'étendue des combinaisons possibles entre les méthodes et les bases d'orbitales existantes, il est essentiel de choisir un modèle en adéquation avec le système à traiter et les ressources disponibles. Notre recherche bibliographique a été orientée vers les travaux relatifs aux choix des bases pour des molécules similaire à

notre molécule qui n'est autre que l'unité asymétrique du composé hybride l'adéninium héli sulfate hydrate.

En 1995, Bauschlicher et al. [12] se sont intéressés aux énergies vibrationnelles du point zéro ZPE calculées avec la fonctionnelle hybride B3LYP, associée aux bases 6-31G(d) et 6-311 +G (3df,2p). En 2005, Anderson et al. [13] présentent des facteurs correctifs déterminés avec B3LYP et des bases à triple ζ . Leur travail indique que la convergence des fréquences de vibration en fonction de l'ajout de fonctions diffuses et de polarisation survient dès le niveau 6-311G (d,p).

I.5. Concept général des règles de comptage électronique : Le principe de la couche fermée (en anglais : « closed-shell requirement principle ») :

Toutes les règles de décomptage électronique découlent d'une règle générale de stabilité qui stipule que la stabilité d'une molécule est atteinte lorsque toutes les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes sont occupées, que toutes les OM antiliantes sont vacantes et que l'écart HOMO-LUMO est suffisamment grand. Cette règle, illustrée sur la Figure 1, se comprend aisément dans la mesure où occuper des OM anti liantes est déstabilisant sur le plan thermodynamique, alors qu'occuper des OM liantes est favorable [1].

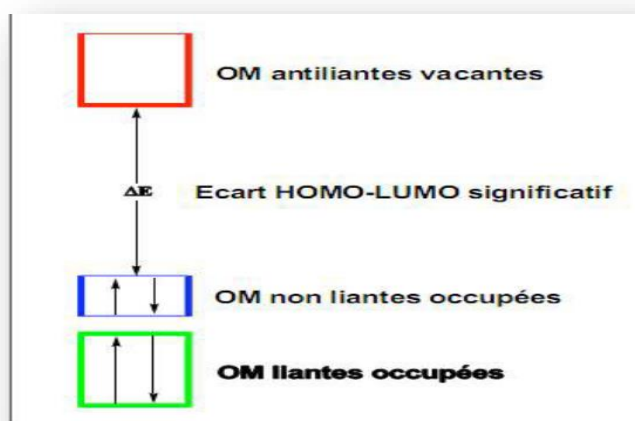


Figure 1. Diagramme d'OM général d'une molécule stable selon le principe «Closed Shell».

Un écart HOMO-LUMO significatif est donc nécessaire pour garantir la stabilité thermodynamique de la molécule. Cette condition est généralement atteinte lorsque toutes les OM non liantes sont occupées [1].

II. Etude structurale :

II.1. Spectrophotomètre UV-Visible :

II.1.1. Définition :

Type de spectroscopie optique qui mesure l'absorption de la lumière dans les régions du spectre correspondant aux rayonnements visible et ultraviolet. Les spectres UV visible apportent surtout des données structurales sur le type et l'étendue de la conjugaison dans les liaisons multiples des composés étudiés [14].

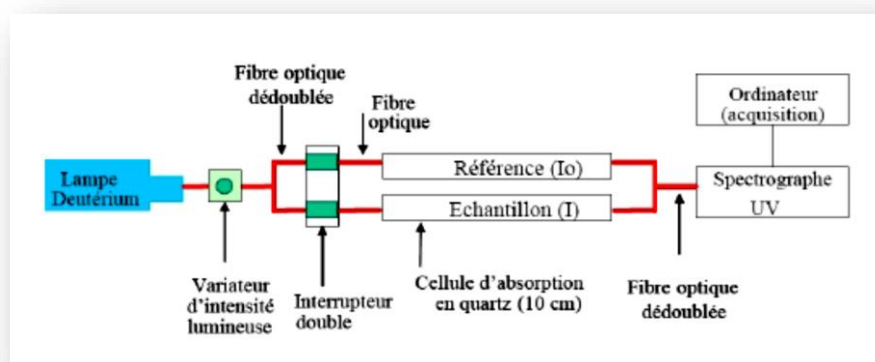


Figure 2: Schéma du dispositif expérimental (vu de dessus).

II.1.2. L'appareillage :

➤ Source lumineuse :

La source lumineuse doit émettre des radiations sur toute l'étendue du spectre étudié. Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette, la source lumineuse est une lampe d'hydrogène ou de deutérium qui émet des radiations continues entre 180–380 nm.

La lampe couvre donc la région analytique de l'ultraviolet entre 200 – 350 nm. Pour les spectrophotomètres d'absorption visible, la source lumineuse est une lampe au tungstène, dont le spectre d'émission est continu entre 250 – 350 nm. La région du spectre visible entre 350 – 800 nm est donc couverte [15].

➤ **Fentes :**

Les fentes ont pour rôle de diriger un faisceau de rayons lumineux parallèles vers la cellule contenant l'échantillon. La fente placée entre le sélecteur de longueur d'onde et la cellule a également pour rôle de réduire la largeur de la raie (λ) afin d'obtenir la meilleure résolution possible.

➤ **Sélecteur de longueur d'onde :**

Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette ou visible, le sélecteur de longueur d'onde est un réseau qui est une plaque de verre munie de stries parallèles, ayant la propriété de disperser la lumière en ses diverses composantes.

➤ **Cuvettes :**

Les cuvettes contenant les échantillons en solution doivent laisser passer la lumière dans la région étudiée.

Dans la région ultraviolette, des cuvettes de quartz sont utilisées, alors que dans la région du spectre visible, des cuvettes en pyrex ou en plastiques polystyrène, peuvent être utilisées. Elles peuvent avoir différentes formes: carrées, rectangulaires ou cylindriques et leur largeur qui correspond à l'épaisseur du milieu traversé par la lumière, est variable, quoique la largeur standard soit de 1cm [15].

- La loi de Beer-Lambert [16].

$$D_o = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \times L \times C \dots \dots \dots (1)$$

- D_o : Densité optique.

- I et I_0 : Intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence.

- L : épaisseur de la cellule de référence (cm).

- C : Concentration de l'élément recherché (mg/l ou mole/l)

- ε : Coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mol cm).

II.1.3. Principe de fonctionnement :

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes et des énergies de vibration et rotation due aux mouvements internes de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement la spectroscopie, car leur énergie n'est pas quantifiée.

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible) et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette

dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge.

L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [17].

II.2. La spectroscopie Infra rouge (IR) :

II.2.1. Définition :

Comme toute méthode spectroscopique la spectroscopie infrarouge met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et un rayonnement électromagnétique.

La spectroscopie infrarouge est la plus simple technique utilisée par les chimistes organiciens. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étale de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ [18].

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels, ces radiations IR provoquant la vibration des atomes ou des groupes d'atomes formant les composés organiques [19].

Deux types fondamentalement différents de spectromètres IR sont encore utilisés:

- les appareils classiques et les spectroscopies à transformée de Fourier (IRTF) [20].
- Le spectrophotomètre IR émet un faisceau de radiations IR qui traverse l'échantillon. Par la suite l'appareil compare le faisceau transmis (qui sort de l'échantillon) à un faisceau de référence. Le spectrophotomètre IR trace alors un graphique de l'absorbance en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde couramment appelé spectre IR [21].

II.2.2. Appareillage :

Il existe deux sortes de spectromètre IR : le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier [22].

- Un spectromètre IR à balayage s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.
- Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est identique à un spectromètre à balayage le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser. Il est composé des éléments suivants :
 - Source

- Échantillon
- Système dispersif
- Détecteur

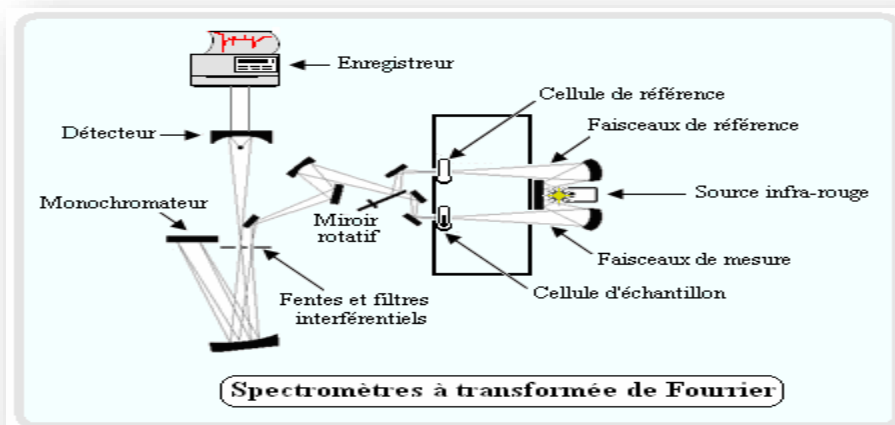


Figure 3 : Schéma représentant les différents composants d'un spectromètre IR.

II.2.3. Principe :

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique.

Comme c'est souvent le cas, l'échelle de la transmittance, en ordonnée, est linéaire. Le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} est porté en abscisse selon une échelle, elle aussi, linéaire. La plupart des appareils modernes sont contrôlés par un ordinateur dont le logiciel polyvalent permet une représentation variée des résultats telle que, par exemple, la transmittance en fonction de la longueur d'onde ou encore l'absorbance en fonction du nombre d'onde. L'apparition de spectromètre à transformée de Fourier relativement peu coûteux au cours de la dernière décennie a étendu le champ d'application de l'infrarouge moyen. Ce développement accru est la conséquence logique de l'amélioration du rapport signal/bruit et des limites de détections qui sont l'apanage des appareils interférométriques. Avant l'apparition de ce type d'appareil, le domaine de l'infrarouge moyen était réservé à l'analyse qualitative organique et à la détermination de structure, toutes deux basées sur les spectres d'absorption.

Actuellement, l'infrarouge moyen commence à être exploité dans l'analyse quantitative d'échantillons complexes, à la fois par spectrométrie d'absorption et d'émission [23].

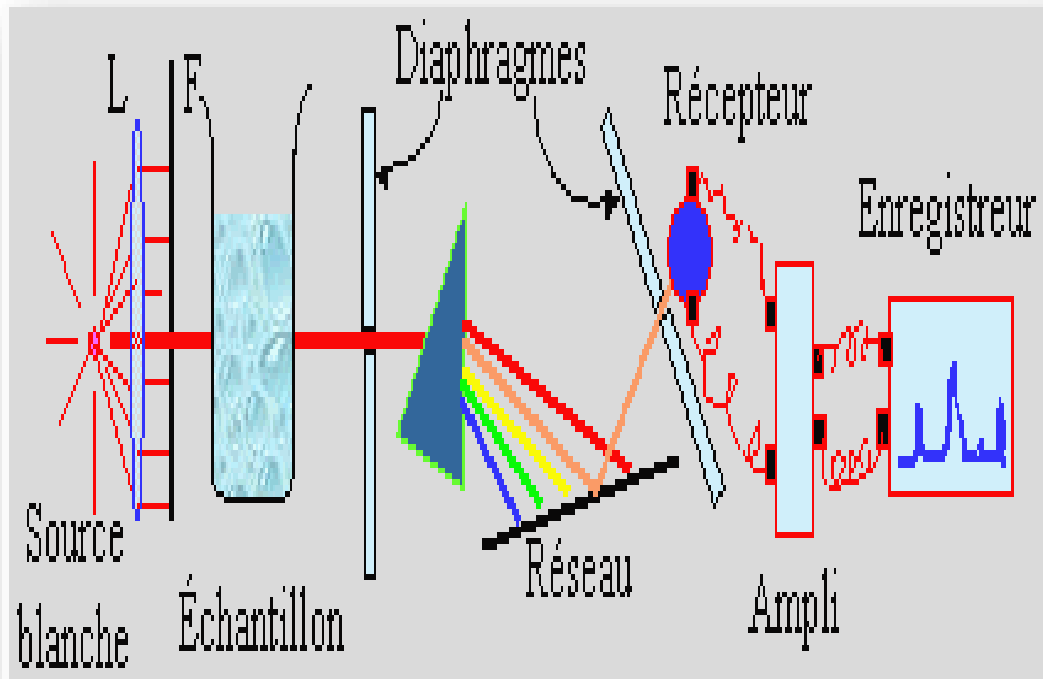


Figure 4 : Principe de la spectrophotométrie infrarouge.

II.3. La résonance magnétique nucléaire (RMN) :

II.3.1. Définition :

La résonance magnétique nucléaire « RMN » est une technique spectroscopique en relation avec les transitions induites des niveaux d'énergie du « magnétisme nucléaire ». Ce phénomène a pour origine l'absorption résonante d'onde électromagnétique [24], de radiofréquence typiquement entre 100MHz et 1GHz , par des noyaux possédant un spin nucléaire non nul [25], placés dans un champ magnétique statique. Le signal enregistré est ensuite transformé en spectre RMN par un traitement mathématique (transformée de Fourier).

II.3.2. Schéma général d'une expérience RMN :

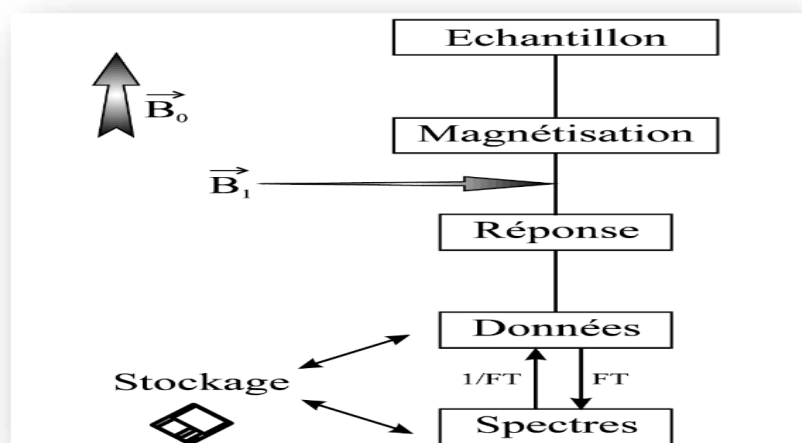


Figure 5 : Représentation schématique d'une expérience RMN.

L'échantillon est placé dans un champ magnétique statique intense (B_0). Les molécules de cet échantillon sont soumises à un champ magnétique appliqué B_1 qui provoque une perturbation des atomes considérés. L'application de ce champ de radiofréquence (RF) choisie (impulsion ou "pulse") est de courte durée, quelques microsecondes. Les noyaux génèrent à leur tour un micro-champ magnétique qui sera capté par une bobine réceptrice, c'est le signal R.M.N (Données). Ces données sont envoyées à un ordinateur où elles sont analysées et transformées en signal. Le traitement mathématique, permet de transformer le signal en spectre R.M.N. [26]

Conclusion :

Les outils informatique « logiciel GAUSSAIN » sont rapidement devenus des programmes de structure électronique très populaire et largement utilisé pour l'identification des molécules organiques à partir de déterminer les techniques spectrales IR et RMN et UV....ect.

La DFT étant plus récente que les méthodes ab-initio, il impératif de faire des calculs préliminaires sur des systèmes tests avant de l'appliquer à un système inconnu car une meilleure base n'entraîne pas nécessairement un meilleur résultat.

Références

bibliographiques

- [1] : Structure électronique de complexes inorganiques : Interprétation théorique de la structure moléculaire et des propriétés. Thèse de doctorat d'état. Université Mentouri-Constantine.
- [2]: Ohyun Kwon et Michael L. McKee. « Polynitrogens as promising high-energy density material : computational design ». Dans : *Energetic Materials : Decomposition crystal and molecular properties*. Sous la dir. de Peter Politzer et Jane S. Murray. *Theoretical and computational chemistry*. Vol. 12 part. 1. Elsevier, 2003. Chap. 14.
- [3]: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski et D. J. Fox. *Gaussian 09 Revision A.02*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2010.
- [4]: Joseph W. Ochterski. *Thermochemistry in Gaussian*. White paper. Gaussian, Inc., 2000. url : http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm.
- [5]: Roger S. Grev, Curtis L. Janssen et Henry F. Schaefer III. « Concerning zero-point vibrational energy corrections to electronic energies ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 95.7 (1991), p. 5128–5132.
- [6]: Gabor I. Csonka, Adrienn Ruzsinszky et John P. Perdew. « Estimation, Computation, and Experimental Correction of Molecular Zero-Point Vibrational Energies ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 109.30 (2005) p.6779–6789.

Chapitre I : modélisation et étude structurale

[7] : kévin. M. (2013). Etude théorique de l'interaction molécule-substrat, universitéParisEst, français.

[8] : Fadel. L. (2006). Structure électronique de complexes inorganiques: interétation théorique de la structure moléculaire et des proprietes, thèse de doctorat d'état, université Mentouri-constantine.

[9] : P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) 864.

[10]: W. Kohn, L .J. Sham, Phys. Rev .140 (1965) 1133.

[11]: Hohenberg, P.; Kohn, W. Phys. Rev. 1964, 136, B864-b871.

[12]: Charles W. Bauschlicher et Harry Partridge. « A modification of the Gaussian-2 approach using density functional theory ». Dans : The Journal of Chemical Physics 103.5 (1995), p. 1788–1791.

[13]: Mattias P. Andersson et Per Uvdal. « New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- ζ Basis Set 6-311+G(d,p) ». Dans : The Journal of Physical Chemistry A 109.12 (2005), p. 2937–2941.

[14] : M.Chavanne, A.Jullien et G.J.Odermato; Chimie organique expérimentale, 1991.

[15] : R. Salghi, « Cours d'analyse physico-chimique des denrées alimentaires », GPEE, ensa, Maroc.

[16] : L.Med.Lamin ; C.Smail ; Dépollution par charbon actif d'une eau contaminée par bleu de méthylène. Master. Université Hamma Lakhdar – Eloued-2017.p30-33.

[17] : Norman L Alligner, « Chimie organique », Ediscience International, (1900).

[18]: D. R. Browning. Methodes Spectroscopiques. Masson. Paris. 1974.

[19] : S.Westholler; Chimie analytique, D. Boeck University, (1999).

[20] :Encyclopaedia Universalis , Chimie analytique. 2004.

[21]: D.R.Browning ; Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris, 2000.

[22] : L. Mouni, « cours de spectroscopie infrarouge».

[23]:N.B. Colthup, L.H. Daly et S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3eéd.NewYork, Academic Press, 147-230, 1990.

Chapitre I : modélisation et étude structurale

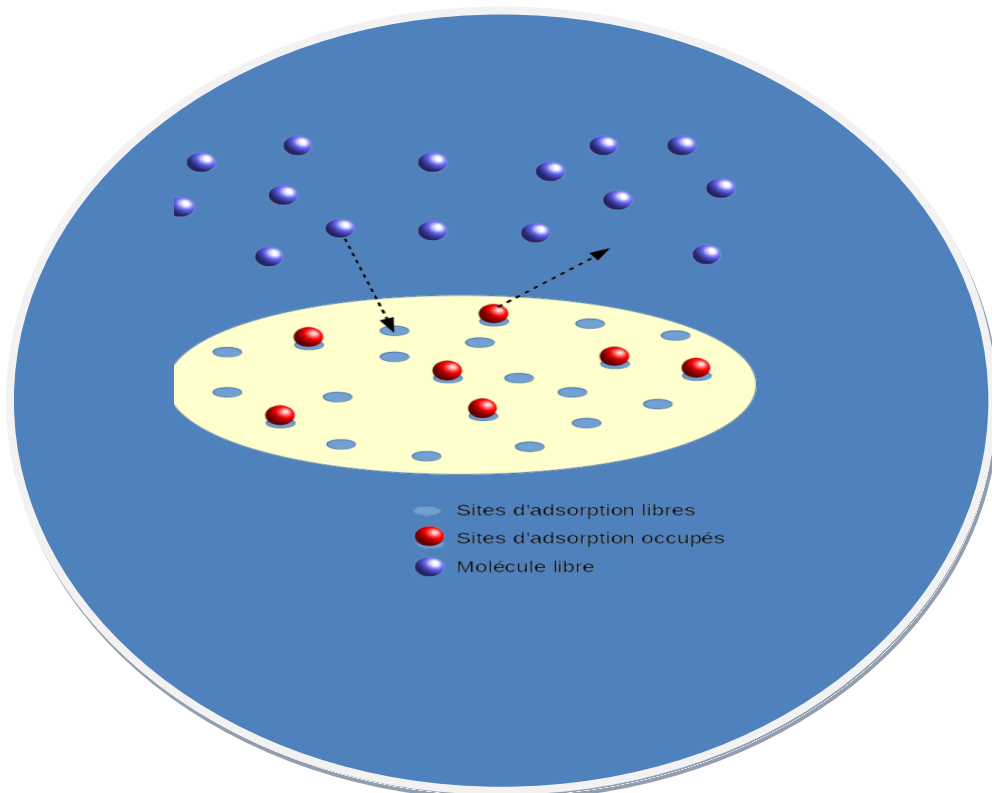
[24] : Abragam, A. ;les principes du magnétisme nucléaire , bibliothèque des sciences et technique nucléaires ,Saclay,1961.

[25] : Canet,D. ; La RMN concepts et méthodes ; inter éditions,1991.

[26]: van Halbeek et Sheng, NMR Studies of the Structure and Dynamics of Carbohydrates in Aqueous Solution.

Chapitre II:

Phénomène d'adsorption



*Les portes des l'avenir sont ouvertes
à ceux qui savent pousser.*

Introduction :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases: gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges[1].

Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals[2].

Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [1].

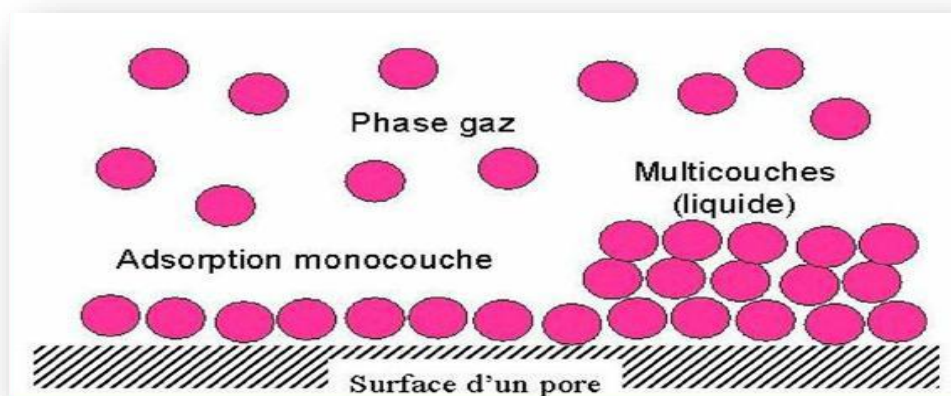


Figure 6: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

I.L'adsorption :**I.1. Définition de l'adsorption :**

L'adsorption est un phénomène physique d'interface qui permet la fixation de molécules à la surface d'un solide par des forces d'interaction faibles de type Van Der Waals.

Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. L'opération d'adsorption en solution exploite l'aptitude de certains solides à concentrer à leurs surfaces des substances spécifiques. Elle est généralement utilisée pour les rétentions des polluants organiques ou inorganiques en phase aqueuse, la décoloration des produits pétroliers et l'élimination des goûts et odeurs désagréables des eaux.

Le charbon actif microporeux est l'absorbant le plus utilisé. La qualité d'un effluent traité par adsorption dépend des caractéristiques du charbon actif utilisé.

L'élimination des métaux lourds toxiques par adsorption sur le charbon actif est très utilisée compte tenu de l'efficacité de cette méthode, de la facilité de son exécution et de son coût relativement faible [2,3].

I.2. Types d'adsorption:

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

I.2.1. Adsorption chimique: (ou chimisorption) :

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol. D'après WEBER [4], l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon [5].

I.2.2. Adsorption physique: (ou physisorption) :

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [6,7]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

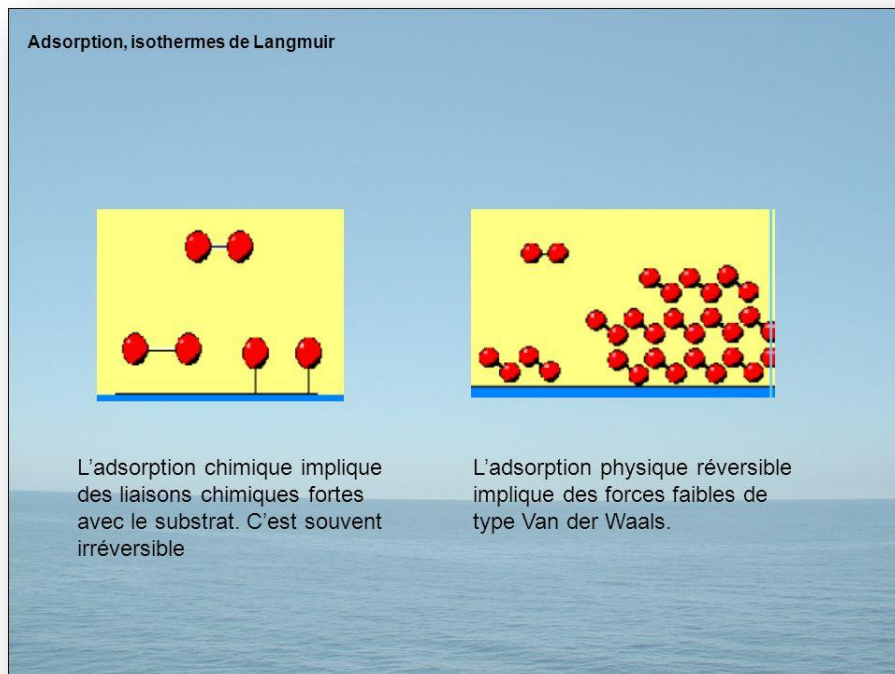


Figure 7 : Adsorptions physique et adsorption chimique.

I.3. L'isothermes d'adsorption :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et Coll [8].

I.3.1. Isotherme de type I :

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å [9].

I.3.2. Isotherme de type II :

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500 Å.

I.3.3. Isotherme de type III :

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

I.3.4. Isotherme de type IV :

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

I.3.5. Isotherme de type V :

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores [9].

De présents cinq types d'isothermes dans la figure (8).

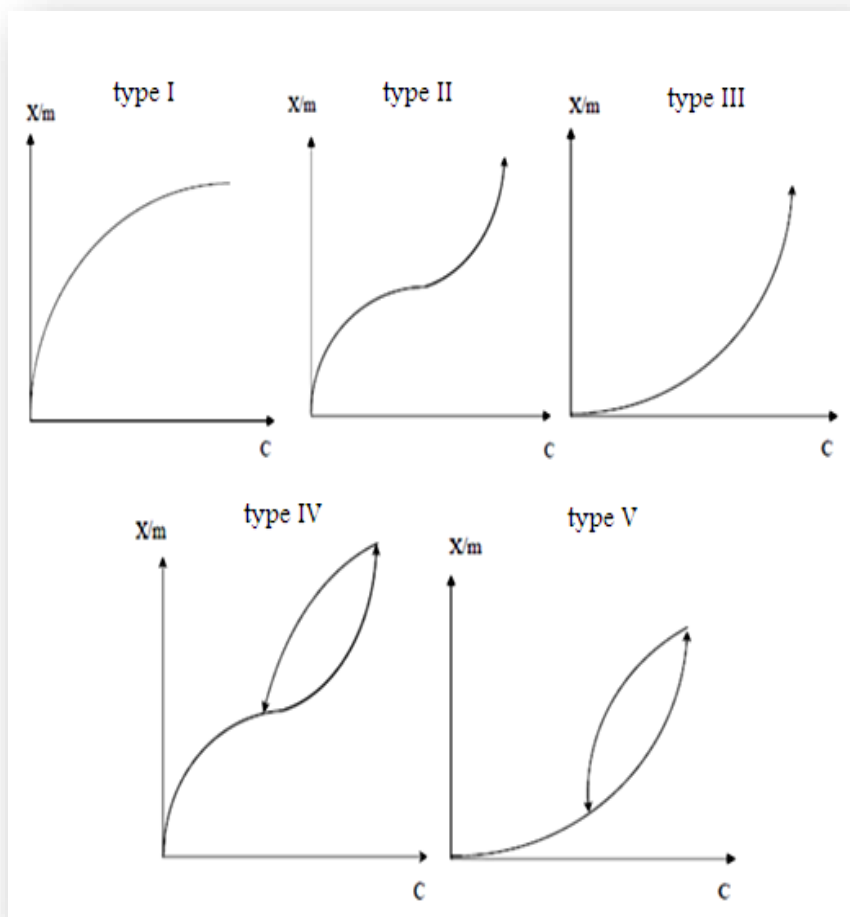


Figure 8: Les différents types d'isothermes d'adsorption.

I.4: Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (9) présente cette classification [10].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

I.4.1. Classe L :

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [10].

I.4.2. Classe S :

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [10].

I.4.3. Classe H :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [10].

I.4.4. Classe C :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [10].

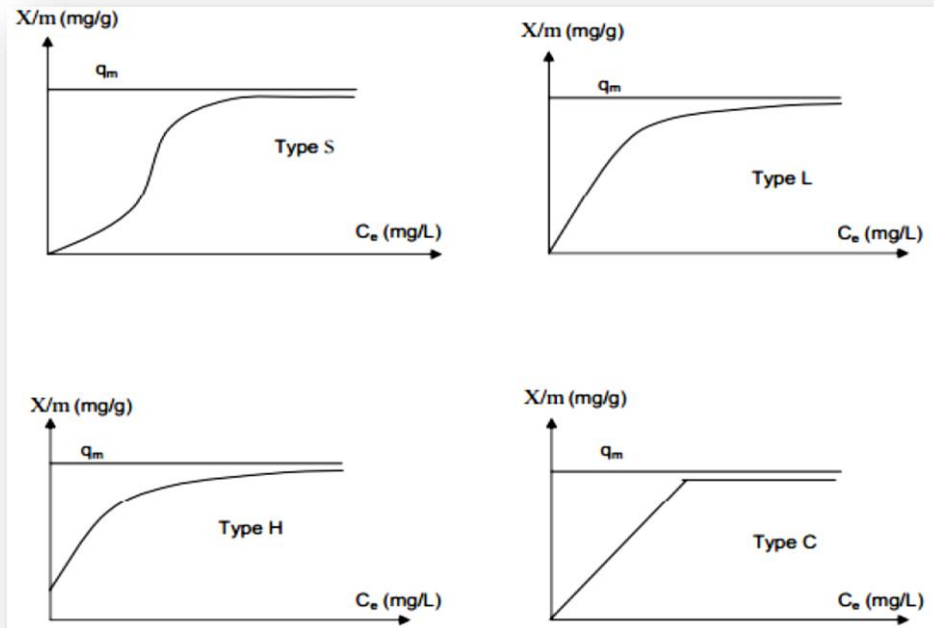


Figure 9 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide.

I.5. Les facteurs influents sur l'adsorption :

Un grand nombre de paramètres sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, entre autres, on distingue les facteurs liés à:

- La nature de l'adsorbant, défini par les caractéristiques principales suivantes [11] :
 - Surface spécifique.
 - La densité et la nature du groupe fonctionnel qui se trouve à sa surface.
 - La distribution de la taille des pores.
- La nature de l'adsorbat [12] :
 - Sa masse moléculaire.
 - Sa polarité.
 - Sa solubilité.
 - La taille des molécules.

- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).
- Les conditions opératoires [13] :
 - La concentration en adsorbant et en adsorbat.
 - La température de la solution.
 - Les forces ioniques.
 - Le pH du milieu.
 - Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.
 - Vitesse d'agitation.

I.6. Modèle d'isotherme d'adsorption :

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

I.6.1 : Modèle de Langmuir :

L'équation de Langmuir [14] est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots(2)$$

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

q_m : Quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

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

K_L : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption ($b \propto e^{-\Delta G/RT}$) (1/mg) [15].

R représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption.

La relation précédente est intarissable sous deux formes :

- Par passage aux inverses selon la représentation de Stemm et Morgan [16] (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \times \frac{1}{C_e} \dots\dots\dots (3)$$

- Selon la représentation de Weber [17] (forme II) :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} \times c_e \dots \dots \dots (4)$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées.

$$1/q_e = f(1/C_e) \text{ (forme I) ou } c_e/q_e = f(C_e) \text{ (forme II).}$$

Une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_m et b .

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption;
- Une et une seule entité adsorbée par site;
- Une énergie d'adsorption constante;
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées. Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (figure 10).

La "favorabilité" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel RL de Hall [18] et qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1+b c_0} \dots \dots \dots (5)$$

b : constante de Langmuir (1/mg)

c_0 : Concentration initiale (mg/L)

Lorsque RL est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque RL = 1, défavorable pour RL >1 et irréversible si RL = 0.

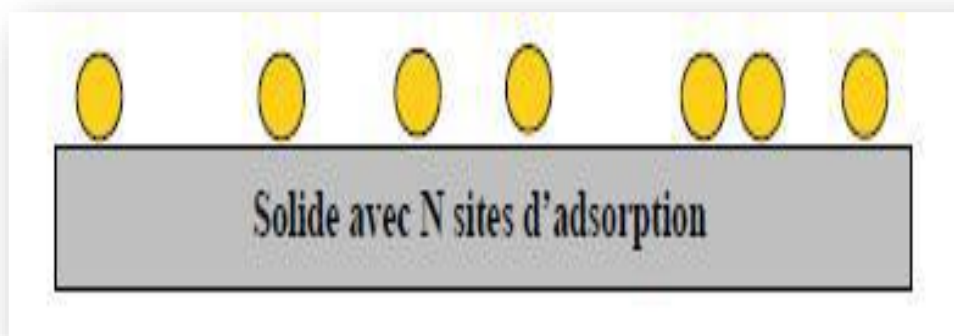


Figure 10: Modèle d'adsorption en monocouche.

I.6.2. Modèle de Freundlich :

Freundlich [19] avait remarqué que souvent la tension superficielle σ en fonction de la concentration C_e pour un corps dissous est donnée par l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha \cdot c_e^{1/n} \quad \text{avec } n > 1 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{Soit } \sigma = f(C_e) \quad \dots\dots\dots (7)$$

En dérivant cette équation, on obtient $d\sigma/dc_e$, qu'on peut porter dans l'équation de Gibbs, et il vient :

$$\Gamma = K \cdot (C_e/R.T) \cdot \alpha \cdot c_e^{[(\frac{1}{n})-1]} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\text{D'ou } q_e = K_f \cdot c_e^{1/n} = \frac{x}{m} \quad \dots\dots\dots (9)$$

K_f et n : les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé.

Des valeurs élevées de K_f et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car q_e croît sans limite si C_e croît.

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad \dots\dots\dots (10)$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_f$. D'être Halsey [20]:

$$K_f = \frac{q_m}{c_0^{1/n}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer a concentration initiale C_0 constante et des masses de charbon actif variables; ainsi $\ln q_m$ est la valeur extrapolée de $\ln q_e$ pour $C=C_0$

.I.6.3 : Isotherme BET (Bruneau, Emet, Teller) :

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [21].

$$\frac{q}{q_m} = \frac{k_B \left(\frac{c}{c_0}\right)}{\left(1-\frac{c}{c_0}\right)\left[\left(1+k_B-1\right)\frac{c}{c_0}\right]} \dots\dots\dots (12)$$

C : concentration au temps t (mg/L).

c_0 : Concentration initiale (mg/L).

q_t : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg/g).

K_B : Constante de B.E.T.

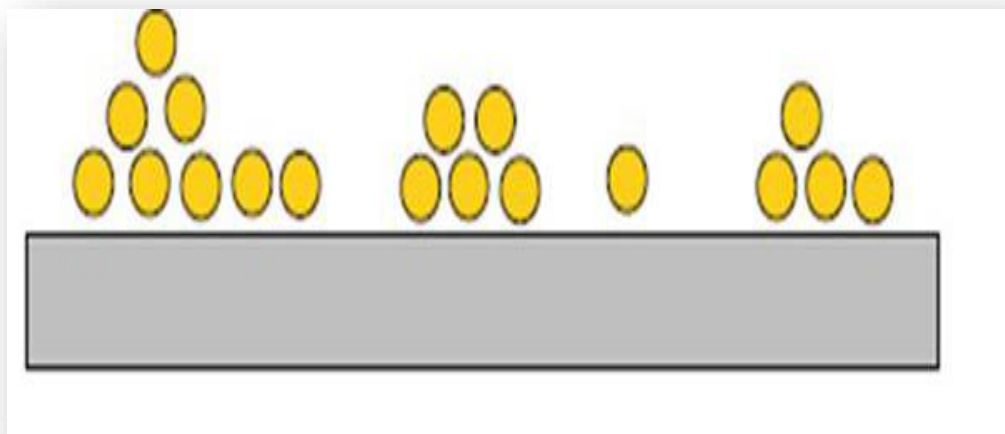


Figure 11: Modèle d'adsorption en multicouches.

I.7.Surface spécifique :

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse, généralement exprimée en $m^2.g^{-1}$, représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et $1500 m^2.g^{-1}$.

Ce sont essentiellement les micro- et méso- pores qui créent de la surface. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante. Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, dite méthode BET, à partir des mesures effectuées par manométrie d'adsorption-désorption d'azote ou de dioxyde de carbone [22].

I.8. Cinétique d'adsorption :

Deux modèles simplifiés de cinétique d'adsorption ont été réalisés pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles on retient :

I.8.1 Modèle de pseudo premier ordre :

Le modèle de pseudo premier ordre a été décrit par Lagergren [23] :

$$d_{q_t}/d_t = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (13)$$

Où :

q_e : Quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à temps t (mg/g).

k_1 : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation, et pour les conditions aux limites $t=0$ à t et de 0 à q_t donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log}(q_e) - (k_1/2,303) t \dots \dots \dots (14)$$

I.8.2 Modèle du pseudo-deuxième ordre :

L'expression du pseudo-deuxième ordre, également très souvent utilisée, est la suivante [24] :

$$d_{q_t}/d_t = k_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (15)$$

k_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$). L'intégration de l'équation donne :

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + k_2 t \dots \dots \dots (16)$$

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires suivantes [25] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \left(\frac{1}{k_2(q_e)^2} \right) \dots \dots \dots (17)$$

II. Les adsorbants:

Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [26].

II.1. Définition :

Les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Ce pendant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso-poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [27].

II.2. Différents types d'adsorbants :

On distingue cinq grands types d'adsorbants qui sont plus utilisées dans le domaine de l'industrie : les argiles activées, les zéolithes, les alumines activées, les gels de silice et les charbons actifs.

Tableau 1: Principales caractéristiques physiques des adsorbants [28].

Adsorbant	Adsorbant Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité Interne	Masse volumique apparente (kg/m ³)
Charbons Actifs	400-2000	1-4	0,4-0,8	300-600
Les argiles	80	2	9.6-20	200.67
Zéolites	500-800	0,3- 0,8	0,3-0,4	600-750
Gels de Silice	600-800	2-5	0,4-0,5	700-800
Kaolinite	10-22	0.7-1.4	7.1-7.4	2260

II.2.1.charbon actif :

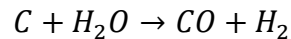
II.2.1.1. Définition :

Généralement, le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération [29,30].

II.2.1.2. Fabrication:

➤ **procédé physique:**

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8h. L'activation est une oxydation ménagée à haute température (700 à 1000°C) en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72h. Le carbone est consommé par la réaction :



La réaction se développant plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des « tunnels », ce qui développe la microporosité. [31]

➤ **Procédé chimique:**

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier est interdit pour les applications agroalimentaires).

Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la méso porosité par élargissement du diamètre des pores. La fabrication s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement [32].

Le charbon actif est un charbon commercial produit par la société (Riedel-De-Haen), laboratoire de chimie, les caractéristiques de ces adsorbants sont présentées dans le tableau (2)

Tableau 2 : Caractéristiques du charbon actif. [33].

Les adsorbants	Surface spécifique (m ² /g)	Granulométrie	Porosité (A°)
Le charbon actif	658	0.8	Méso poreux

II.2.1.3. Les différentes formes du charbon actif [34]:

Plus de 100 types de charbons actifs pour toutes vos applications.

Nous mentionnons trois types célèbres:

➤ **Les charbons actifs en grain (CAG):**

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.



Figure 12: CA en grain (CAG).

➤ **Les charbons actifs en tissu (CAT) :**

Le charbon actif est aussi disponible dans des formes spéciales telles qu'étoffes et fibres.



Figure 13: CA en tissu (CAT).

➤ **Les charbons actifs en poudre (CAP) :**

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm (US Mesh 80). Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux. (Il est le genre que nous utiliserons dans notre expérience).



Figure 14: CA en poudre (CAP).

II.2.1.4. Structure interne du charbon actif [35] :

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (**Figure 15**). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs.

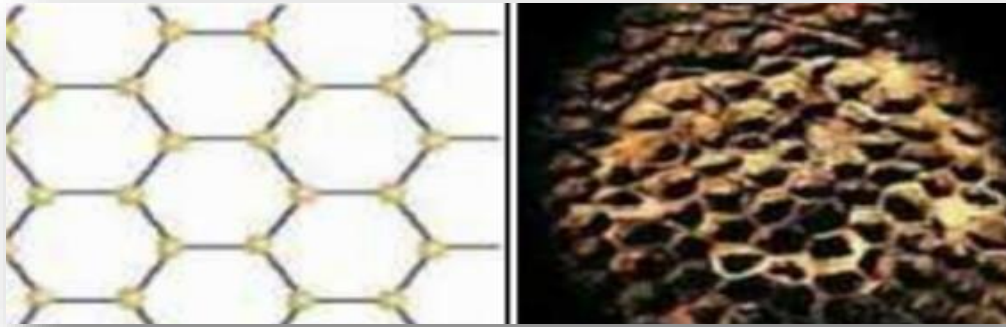


Figure 15 : Une feuille de graphène.

II.2.1.5. Les applications des charbons actifs :

Le charbon actif est un matériau stable, pratiquement inflammable en raison de l'absence de produits volatils et doué d'excellentes propriétés d'adsorption qui sont à la base de ses utilisations [36].

➤ **Adsorbant :**

Le charbon actif est un bon adsorbant, utilisé dans différents domaines :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces [37].
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Ce procédé est utilisé pour l'élimination des colorants [36].
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables .
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (Sucre, huiles végétales...) [37]

➤ Catalyseur :

Le charbon actif peut agir comme catalyseur dans différentes réactions grâce à ses propriétés. Les plus importantes applications industrielles de charbon dans ce domaine sont la production de phosgène et l'oxydation des gaz nocifs [38].

Autre domaines d'utilisation des charbons actifs :

- Masques à gaz, filtres à cigarettes et filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (hotte de cuisine par exemple).
- Dans l'industrie, les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nanomètres (nm) tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures :
- Extraction de l'or de ses minerais, stockage de l'hydrogène (nano fibre de charbon actif).
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés (platine ou nickel sur charbon actif).
- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare) [39].

➤ Médecine :

- Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol total
- Anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées.
- Aigreurs d'estomac, aérophagies et flatulences.
- Dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies et dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation.

II.2.2. Les argiles :**II.2.2. 1. Définition :**

Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilos dérivé d'argos qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : argilla. Cette nomination par les anciens est semble-t-il due à la couleur du matériau utilisé en céramique [40].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre ($<2\mu\text{m}$) qui représente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsable de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption. Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxyde de fer et d'aluminium, quartz feldspaths) au sein d'agrégat de tailles beaucoup plus grandes [41].

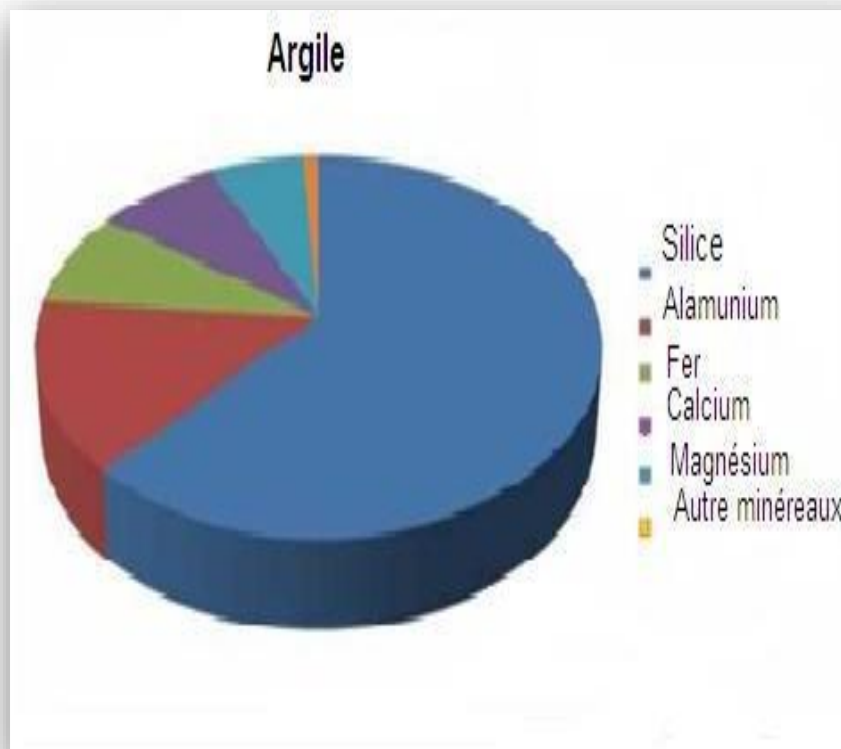


Figure 16 : Résumé pour les constituants en générale de l'argile.

II.2.2. 2. Structure minéralogique des argiles :

➤ Minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais par fois de silicates de magnésium) dont la structure feuilletée permet de les ranger dans la famille de phyllosilicate [42].

Les phyllosilicate sont pour les plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium). Comme le sont également les zéolites et sont classés en fonction de leur structure microscopique obtenue par diffraction de rayon X [43].

La figure 17 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les plans : sont constitués par les atomes.
- Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.

- L'espace inter foliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).
- Le cristal : résulte de l'empilement de plusieurs couches [40].

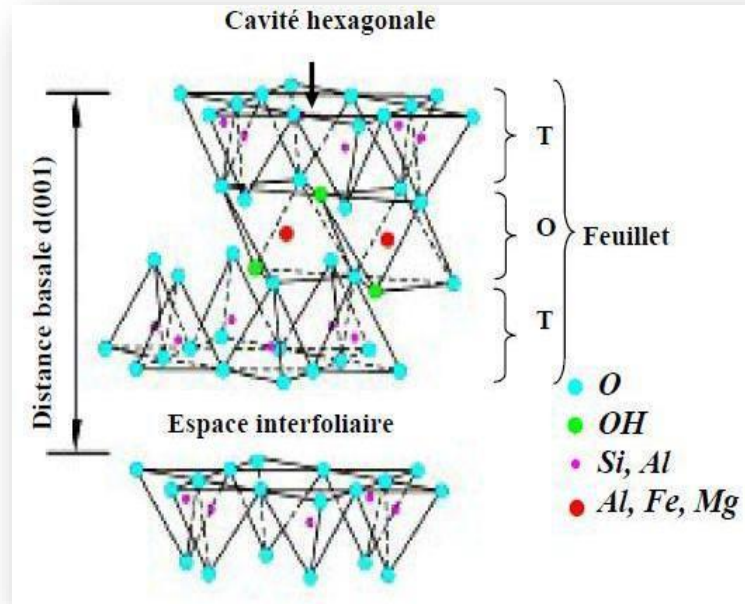


Figure 17 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite).

II.2.2.3. Application des argiles dans l'adsorption des matières organiques :

Beaucoup d'auteurs se sont intéressés aux interactions argiles matières organiques. En effet, l'adsorption des molécules organiques par des minéraux argileux a été largement étudiée au cours des dernières décennies [44,45].

Les études sur les interactions entre des argiles et des molécules organiques ont d'abord principalement concerné des solutions pures ou très concentrées. Les travaux concernant les interactions avec des polluants organiques plus dilués dans l'eau sont plus récents, et moins développés. A partir des années 1980, des auteurs ont commencé à s'intéresser à l'utilisation d'argiles modifiées par traitements (les argiles organophiles par exemple) [46].

II .2.3. Zéolithes :**II.2.3. 1. Définition :**

Structurellement, les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux résultant d'un enchainement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 (SiO_4 -ou AlO_4 -) reliés par des atomes d'oxygènes [47].

On utilise les zéolithes dans la séparation des gaz et aussi comme agents desséchants. Plus récemment, la recherche s'est focalisée sur le rôle catalytique des zéolithes et comme elles peuvent intervenir de façons très spécifiques dans certaines réactions, elles sont maintenant très utilisées dans l'industrie [48].

Chaque zéolithe possède ses propres caractéristiques tridimensionnelles constituées de réseaux de canaux et de cavités de plus ou moins grandes tailles.

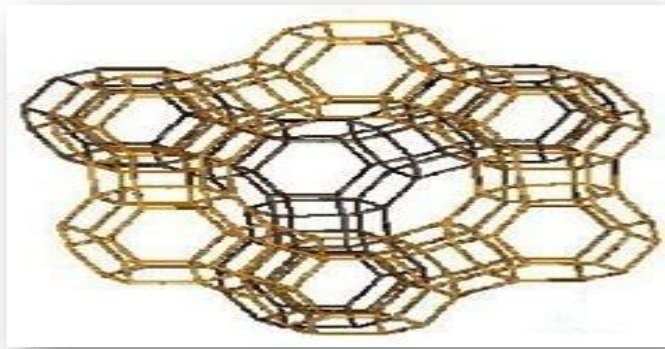


Figure 18: Une structure des zéolithes.

II .2.3.2. Les Applications :

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées selon leurs caractères. Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles :

- Leur caractère hydrophile est employé dans le séchage des gaz.
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation.
- La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échange ionique tel que l'adoucissement de l'eau.
- Leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques.

- Dans l'industrie pétrochimique, elles sont notamment utilisées pour capter des composés organiques volatiles (COV) dans des fumées. [49]

II.2.4. Gels de silice :

II.2.4 .1. Définition :

Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minérale comme l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé, la structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques et le traitement du gaz naturel [50].



Figure 19: Gels de silice.

II.2.4 .2. Utilisations commerciales de la silice :

La silice est grandement utilisée pour le renforcement ou le durcissement des solides organiques, comme le caoutchouc. Elle est aussi utilisée à d'autres fins:

- Réduction de l'adhésion entre des surfaces solides.
- Création d'effets optiques.
- Modification des effets de surfactants.
- Dans les colonnes chromatographiques.
- Augmentation de la friction de surface (fibres textile).
- Produit isolant (dans papier couché avec l'agent graphite) [51].

II .2.5. Kaolinite :

II .2.5.1. Définition :

De formule de base : $2\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la plus pauvre en silice à deux couches ; dans le feuillet élémentaire, une couche de $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO_4 tétraédrique. Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al_2O_3) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité. [52].

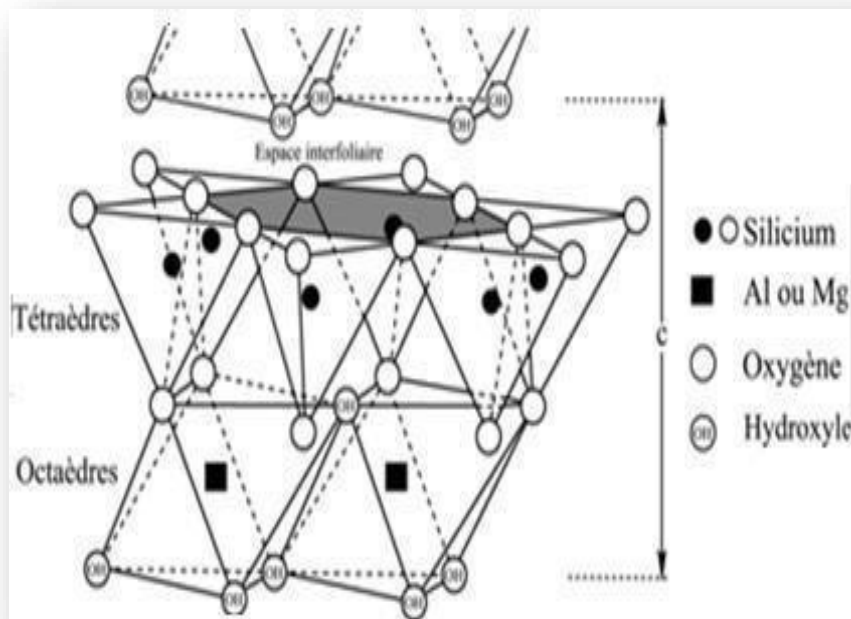


Figure 20 : Représentation schématique de la structure de la kaolinite.

II .2.5.2. Composition chimique de kaolinite :

La composition chimique de kaolinite est regroupée dans le tableau 3 :

Tableau 3 : Composition chimique de kaolinite. [53].

Groupe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	K ₂ O	MnO	PAF
Kaolinite	45.48- 46.8	37.3- 40.46	0.06- 0.77	0.06- 0.77	Trace 0.42	Trace 0.05	13 - 14.16

II .2.5.3.les Applications :



Figure 21: Secteurs d'application du kaolin.

III. Les polluants :

III.1.Définition :

Ces polluants peuvent être d'origine naturelle ou anthropique et concerner l'air atmosphérique et/ou l'air intérieur des espaces clos (véhicules, maisons, usines, bureaux). Ils constituent généralement des cocktails de polluants tels que des particules en suspension, ou autres substances dont la concentration et les durées de présence suffisent à produire un effet toxique et/ou écotoxique. Ils peuvent interagir avec la lumière (pollution photochimique [54]).

III.2. Les types des polluants :**III.2.1. Polluants organiques :**

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. [55].

III.2.2. Polluants inorganiques :

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure [56].

III.3. Le Benzène :**III.3.1. Définition :**

Le benzène est le plus simple des hydrocarbures aromatiques monocycliques (C_6H_6), incolore, d'odeur caractéristique, très inflammable et cancérigène. Le benzène est un liquide peu soluble dans l'eau mais miscible à la plupart des solvants organiques et huiles minérales, végétales ou animales. Il réagit avec de nombreux composés et constitue une matière première importante en synthèse organique [57].



Figure 22. Solution de benzène.

III.3.2. Structure chimique :

Les aromatiques sont des hydrocarbures très stable grâce à la circulation libre des électrons du cycle de formule générale C_nH_{2n-6} . Les aromatiques sont différents des autres hydrocarbures par le fait qu'ils sont présentés un noyau aromatique aussi leur rapport C/H est trop élevé. Ils sont considérés pendant longtemps comme dérivés d'un hydrocarbure de base C_6H_6 [58,59].

Le benzène, le composé homologue le plus simple de la série des hydrocarbures aromatique, est une molécule cyclique plane, comprenant six atomes de carbone déposés selon un hexagone régulier. Il s'agit d'un produit volatil, incolore et dégageant une odeur caractéristique. Il est soluble dans l'eau à raison 1000 mg/l et miscible dans de nombreux solvants organiques [60,61].

Le benzène a pour formule C_6H_6 , tous les H sont identiques car la substitution d'un seul des six hydrogènes par un radical ne fournit qu'un seul composé. La molécule doit être donc symétrique.

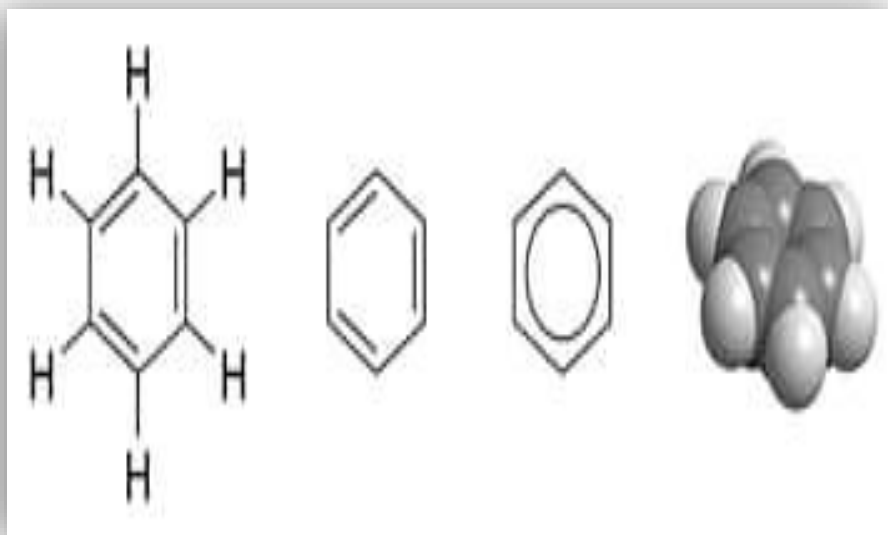


Figure 23 : La formule de benzène.

III.3.3. Propriétés physico-chimiques :

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de benzène [62].

Forme physique	Liquide clair à odeur douce et sucrée
Poids moléculaire	78,11 g. mol ⁻¹
Point d'ébullition à pression normale	80,1 °C
Point de fusion	5,5 °C
Pression de vapeur	10 032 Pa à 20 °C et 12 875 Pa à 25 °C
Densité	Vapeur : 2,7 ; Liquide = 0,879 à 20°C
Facteurs de conversion	1 ppm = 3,25 mg.m ⁻³ ; 1 mg.m ⁻³ = 0,31 ppm (dans l'air à 20 °C)
Solubilité	Le benzène est relativement soluble dans l'eau (1 830 mg.L ⁻¹ à 25°C) ; miscible dans la plupart des solvants organiques.
Température d'auto-inflammation	497 °C

III.3.4. Sources de benzène :

Selon [57] le benzène est un composé issu des produits pétrolier. Ses principales sources dans l'air extérieur sont :

- Les gaz de combustion des véhicules et l'évaporation au niveau des réservoirs.
- Les industries productrices de benzène.

III.3.5. Utilisation de benzène :

- Le benzène est utilisé dans les laboratoires d'analyse et de recherche.[63]
- Obtention du phénol, chlorobenzène, cyclohexane, l'éthylbenzène, nitrobenzène, opropylbenzène.....etc.[64]
 - Les industries utilisent le benzène comme produit intermédiaire de synthèse (fabrication de plastique, pesticides, solvants). [65]
- Il peut également être utilisé comme agent d'extraction dans l'industrie des parfums selon la source de l'industrie concernée. [63]

III.3.6. Impact de benzène :

La pollution due aux émissions de benzène peut être approchée de manière globale suivant :

Les émissions de benzène dans l'atmosphère ont un effet direct et important sur l'homme, de nombreuses études épidémiologiques sous l'égide du CIRC (Le Centre International de Recherche sur le Cancer) ont mis en évidence le pouvoir cancérigène du Benzène en cas d'exposition chronique. Ces études révèlent l'existence d'une relation dose-effet entre l'importance de l'exposition en $\mu\text{g}/\text{mois}$ et l'incidence des leucémies. Malgré les nombreuses incertitudes qui demeurent faute de recul, dans ces études, il est établi qu'il n'existe pas de seuil en dessous duquel le Benzène ne présente pas de risque pour la santé humaine [57].

Conclusion :

Les procédés l'adsorption utilisant sont souvent une technique de choix, et complémentaire à la filière de base, parce que l'adsorption s'avère efficace dans la rétention, et l'élimination des composés organiques et minéraux solubles dans eau sans être modifiés. Une solution alternative comporterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants l'alumine activée, les argiles (bentonites) qui furent les premiers adsorbants utilisés pour le dégraissage de la laine, puis pour la floculation d'eaux turbides [66].

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [62].

Références bibliographiques:

- [1]: P.W.Atkins, physical chemistry, 5Th Edition, Oxford University press, Oxford, 25-30 1994.
- [2]: D. S. Kim, Adsorption characteristics of Fe (III) and Fe (II)-NTA complex on granular activated carbon. Journal of hazardous materials 106 B (2004) 67-84.
- [3]: Z. Hu, L. Lei, Y. Liu, Y. Li, X. Zeng, X. Sun, Y. Ni, Chromium adsorption on high performance activated carbons from aqueous solutions. Separation and purification technology 31 (2003) 13-18..
- [4]: W.J.Weber.,B.M.Vanvielt.,Ann.Arbor.Sci.Publ.,Ann.Arbor.,1,15,1980.
- [5]: RN.young,R.Golven-cloutier,P.wity.cna.Geot.J.,25,33-45,1993.
- [6]: C.D.S.Tamlinp,The pesticide manual,a world compendium, British Corp Protection Council, Farnham,Surrey,11eme edition, 68-125,1997.
- [7]: La Franque,J.P.Pollet,N.Garforth,B.Phytoma,Phys.Chem.,9,5-49,1993.
- [8] : Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara- Boumerdès, 2009- 2010
- [9] : CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquidesolide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.
- [10]: R.Desjardins.Le traitement des eaux 2 eme edition revue et améliorée , edition de l'école polytechnique de montréal (1990).
- [11]: A.Talidi,«étude de l'élimination du chrome du méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée». Thèse de doctorat, université Mohamed v.Adgdal Rabat (2006).
- [12]:I.I.Salam, T.J.Bandoz,Journal of colloid and Science264 (2005)37-312.
- [13]:M.Bagane, «élimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption», annal de chimie Paris(2000).
- [14]: F. Eveline, L'épuration physico-chimique de l'eau. 4ème Edition, CEBDOC Tec & Doc , Paris. (1998).
- [15] I. Langmuir, Modeling of adsorption, Phys. Rev. 6 (1915) 78-80.
- [16] D. Mohan, K.P. Singh, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste,Water Research. 36 (2002) 2304-2318.

- [17] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Wiley- interscience, John Wiley et Sons, 2nd Edition. (1981).
- [18] J. Jr. Weber, Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Weley interscience, N Y. Chap. 5 (1972) 199-259.
- [19] Barka, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Memoire de fin d'étude, Université Mentouri à Constantine. (2004).
- [20] H. Freundlich, An adsorption in solution. Z. Physik. Chem. 57 (1906) 385-471.
- [21] Lamri N. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, 02/12/2010.
- [22] ww.grese.ch/.../Evaluation%20de%20charbons%20actifs%20en%20poudre.pdf
- [23] H. Yuh-Shan. Review of lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, Scientometrics, vol 59, no 1, (2004), pp 171-177.
- [24] G. McKay, Ho YS. Pseudo-second-order model for sorption processes, process biochemist, (1999), pp 34-45.
- [25] F. El Mardini. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Université de Poitiers France (2008).
- [26] : C. Manole Crenga. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse (2009).
- [27] : ChouatM. laboubiF. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin2013.
- [28]: S. Lian-Ming, M. Francis. Traité Génie des Procédés, technique de l'ingénieur, vol JB2, adsorption Aspects théoriques, centre français, J2730, J 2731, mars 2009 pp 3,4,8,.
- [29]: S. Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse, (2007).
- [30] : M. Clause. Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat (2008).
- [31] : G. Grévillet, « traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux », Laboratoire des sciences du génie chimique, Paris, 2004.

- [32] : O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [33]: Aienlok qmiqttal, dipika kaur, arti malaviya, jyotimittal, vk gupta, adsorption studios on the removal of colo ring agenr phenol red from wastewater using waste material as adsorbent journal of colloide and interface science 337(2009,351).
- [34] : N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [35]: R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988).
organiques des milieux aqueux. Thèse de doctorat. L'institut national polytechnique de Toulouse, 2012.
- [36] N. Bouziane. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de magister en Chimie, Université mentouri de constantine (2007), pp 4-5,16.
- [37] M. Salah, préparation et caractérisations d'un charbon actif à partir d'un bitume d'origine pétrolière activation par voie chimique. Mémoire de master en chimie (2011), p18.
- [38]:http://www.memoireonline.com/11/13/7701/m_L-utilisation-industrielle-du-charbon-actif4.html 2015.
- [39]: Young. Encyclopedia of Chemical Technology 17, Nuts, Kirk-Othmer (1996), pp 521-579.
- [40] : E. Koller. Aide-mémoire, génie chimique, 2ème édition Dunod, (2005), pp 364-366,374-375.
- [41] : R. Cherraye. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire de master (2012), p 4.
- [42] : L.M. Sun, F. Meunier, Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, Adsorption Aspects théoriques, centre français, p J2730-3.
- [43] : F. Mekhalif. Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de magistère (2009).
- [44]: S. Yariv. and Cross H (2002). Organo-clay complexes and interactions. Marcel Dekker New York, 688 p.
- [45]: G. Lagaly, Ogawa M. and Dékány I (2006). Clay mineral organic interactions. In: Handbook of clay science (Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G.). Elsevier, Amsterdam: 309-378.

- [46]: M. Ghayaza (2012). Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets. Thèse de doctorat école doctorale sciences et technologies. Université d'Orléans.
- [47]: J. Jr. Weber. Adsorption in physicochemical process for water quality control, Wiley interscience, N Y, Chap 5, (1972) , pp 199-259.
- [48]: H. Yuh-Shan. Review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, Scientometrics, vol 59, no 1, (2004), pp 171-177.
- [49] N. GOURINE, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara –Boumerdes (2003).
- [50] S. Lian-Ming, M. Francis. Traité Génie des Procédés, technique de l'ingénieur, vol JB2, adsorption Aspects théoriques, centre français, J2730, J 2731, mars 2009 pp 3,4,8,.
- [51]: Vansant, E., F., Van der Voort, p., Vrancken, K., C., "Characterization and chemical modification of silica surface", Amsterdam:Elsevier, 556p. (1996).
- [52] : G.Celso , J. Velho et C. Ramirez,Minerais industriels. Geologia, proprieolades, tratamentos, aplicaçoes, especificaçoes, produçoes mercados. Ed. Univ. De Aveiro, 591,1998.
- [53] : E. Koller. Aide-mémoire, génie chimique, 2ème édition Dunod, (2005), pp 364-366,374-375.
- [54] Environnement - La pollution de l'air responsable de plus d'un demi-million de décès prématurés par an en Europe », La Voix du Nord, 11 octobre 2017.
- [55] : Emilian Koller « traitement de pollutions industrielles », (2004).
- [56] : Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, « indicateurs environnementaux pour l'agriculture » volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre (2001).
- [57] : Nicolas, 2000. Mesure des niveaux moyens de benzène de la région de l'ouest des Bouches-du-Rhône. Association pour la surveillance de la qualité de l'air de la région de l'ouest des Bouches-du-Rhône.
- [58] : G.Rida : extraction des aromatiques étude d'un échange e2-200 institut algérien du pétrole-centre des skikda février 2005.
- [59] : K-Tedjani : extraction des aromatique (RA₁K). etude descriptive d'une colonne àdisques rotatifs , bilan de matière de la colonne RDC1 sonatrach-Institut algérien du pétrole juillet 2005.
- [60] : J.P.WAQUIER R, boulet : produits pétrolière Editions TECHNIP 1994-Paris. Pages 6.
- [61] : FT74 INERIS-DRC-01-25590-00DR256.doc Version N.3/mars2006
- [62] : Froment-Védrine M, 2008. Valeurs guides de qualité d'air intérieur, Le benzène. Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail. 253 Avenue du Général Leclerc – 94701 Maisons-Alfort Cedex – n° siren 180092348.

[63] : Benzène .Européen Union Risk Assessment Report. Européen Chemicals Bureau, draft ,2003.Consultable sur le site <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals>.

[64]: F.DEGNI "fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbon in aerosol samples from sugar cane burning"journal of chromatography A 1027(2004) p 49-53

[65]: Nicolas ,2000.Mesure des niveau moyens de benzène de la région de l'ouest des Bouches-du-Rhone.Association pour la surveillance de la qualité de l'airde la région de l'ouest des Bouches-du-Rhone.

[66] Guergazi S. Amimeur D. Achour S. Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°13, pp. 125-137, Mars 2013.

[67] : N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photo catalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1 (2007)



Partie expérimentale



Introduction :

Ce travail est réalisé au laboratoire pédagogique de filière science de matière dans l'université « Abbés Laghrou » de Khenchela, nous avons fait une étude expérimentale sur les différents paramètres qui jouent un grand rôle sur l'élimination de benzène en solution aqueuse sur le charbon actif commerciale.

I. Adsorbat et adsorbant :**I.1. Adsorbat :**

L'adsorbat étudié est le benzène : liquide incolore, il est utilisé dans plusieurs applications. Sa structure chimique et ses caractéristiques sont représentées sur la figure(24) et dans le tableau(5).



Figure 24 : Structure chimique et solution de benzène.

Tableau 5 : Caractéristiques physicochimique de benzène.

Nom usuel	Benzène
Formule chimique	C_6H_6
Masse moléculaire	78.11 g/mol
La marque	VWR PROLABO

I.2. Adsorbant :

L'adsorbant utilisé est le charbon actif commercial.



Figure 25 : Charbon actif commercial.

- **Propriétés de charbon actif utilisées :**

Tableau 6 : Les propriétés de charbon actif commercial.

Masse molaire g/mol	12.011
La forme	Grain
Modèle	SUPELCO analytical

II. Les produits utilisés:

- Charbon actif en grain.
- Benzène.
- Eau distillée.

III. Matériels et appareillages :

III.1. Matériels :

- Fiole jaugée.
- 5 bécher (100ml)
- Eprouvette graduée.
- Balances analytique.
- Papier filtre.
- Verre de montre.
- 5 Erlenmeyers.
- Agitateur magnétique type « kern ».
- 5 entonnoirs.
- Spatule.

III.2. Appareillages :

III.2.1. Spectre d'absorption en UV- visible:

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché. Le spectrophotomètre utilisé est de type : spectrum instruments. Model :sp-uv 2005



Figure 26: Spectrophotomètre UV visible.

III.2.2. pH-mètre:

Nous utilisons ce dispositif pour mesurer l'acidité de la solution après l'augmentation ou la diminution des concentrations et pour confirmer l'effet de ce facteur (le pH) sur l'étude expérimentale. On utilise un pH Mètre : Model PH 211 Micro processor .



Figure 27: pH- mètre.

III.2.3. Agitateur magnétique chauffant:

Ce dispositif permet de mélanger une solution d'une façon particulièrement rapide avec ou sans chauffage à une température particulière que nous la contrôlons. Model: LABTECH DAIHAN LABTECH CO, LTD.



Figure 28: Agitateur magnétique chauffant.

IV. Les étapes pratiques de l'application:

IV.1. Préparation d'une solution mère de benzène:

Nous avons prélevé une solution mère de 1000 ml de benzène à partir d'une solution commerciale qui a les caractéristiques suivantes : $C_0 = 0.87 \text{ g/l}$, $d = 0.879$, $M = 78.11 \text{ g/mol}$, 99 % pure fourni par VWR PROLABO. Cette solution a été utilisée pour la préparation des solutions étalons par dilution pour déterminer la courbe d'étalonnage ainsi que pour la préparation des solutions pour l'adsorption.



Figure 29 : Préparation des solutions de benzène en différentes concentrations .

V. Les effets des certains paramètres sur l'adsorption du benzène :

V.1. L'effet de la concentration de l'adsorbat benzène:

Nous étudions l'effet de la concentration de l'adsorbat sur l'adsorption.

- On prépare 5 échantillons d'une solution de benzène des concentrations : (60 mg / l ; 50 mg / l ; 40 mg / l ; 20 mg / l ; 10 mg / l) avec un volume de 80 ml et pH= (7-8); Sous une agitation magnétique 350 tr/min et une température ambiante, on ajoute une masse de charbon actif ($m = 5 \text{ g}$) dans chaque solution.
- Après la séparation par filtration on analyse le filtrat par spectre photomètre UV-visible.



Figure 30 : Différentes concentrations de benzène et même masse de charbon actif.

V.2. Effet de la masse d'adsorbant:

Pour étudier l'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption suivant les étapes suivantes:

- On prépare 80 ml (x5) d'une solution de benzène de concentration 250 mg/l , en ajoutant différentes masses de charbon actif (8 mg ; 5 mg ; 4 mg ; 3 mg ; 2 mg) dans chaque solution. Tout en agitant sous une agitation magnétique 350 tr/min pendant 1 heures et 30 minutes et une température ambiante . le pH des solutions mesuré est égal à (7-8).
- Après la séparation par filtration les solutions étaient analysées par le spectrophotomètre UV visible.



Figure 31: Différentes masses de charbon actif et même concentration de benzène .

VI. Cinétique d'adsorption (temps de contact) :

Pour définir le temps nécessaire à atteindre l'équilibre de l'adsorption du benzène sur charbon actif nous mettons 2 solutions (80 ml), S1 (10 ml de benzène + 70 ml de eau) et S2 (40 ml de benzène + 60 ml de eau), chaque solution contient une masse de $m=5$ mg de charbon actif (pH= 7-8) sous une agitation magnétique 350 tr/min et une température ambiante. On mesure l'absorbance de la solution pour des différents temps (20 min, 40min, 60 mn).



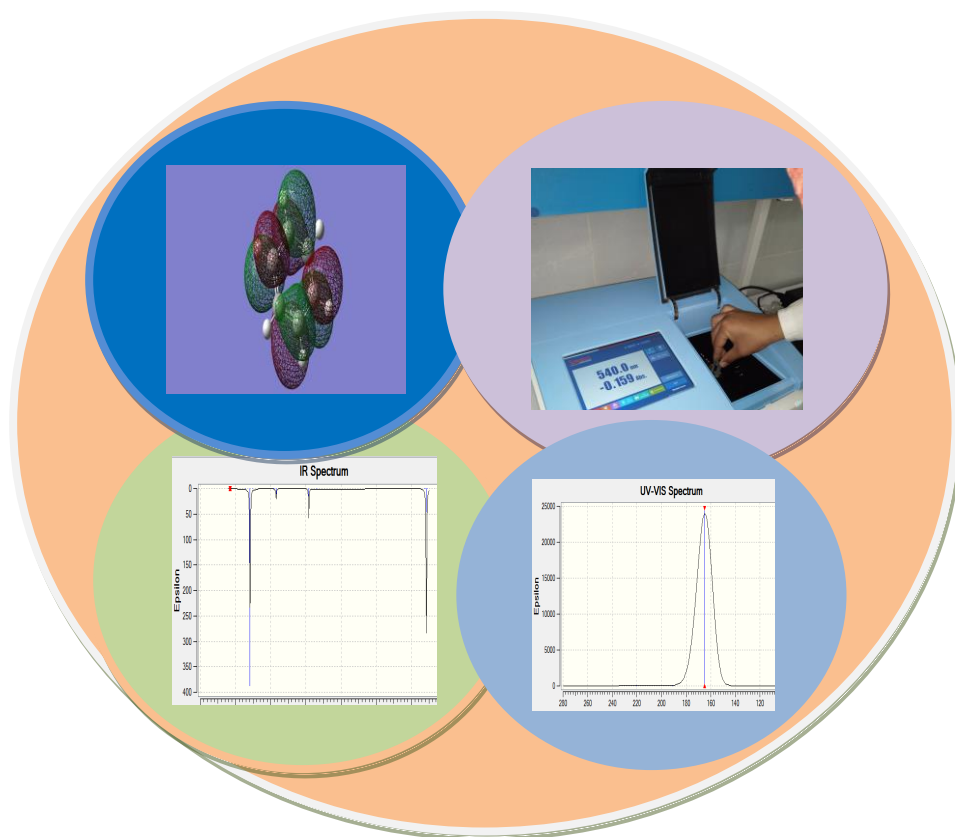
Figure 32 : Agitation de solution S1et S2.

Conclusion :

Les matériels et les méthodes suivies lors des procédés expérimentaux et l'étude d'adsorption du benzène sur le charbon actif, a inclus plusieurs effets variables sur l'adsorbant:(charbon actif et l'adsorbat : le benzène, afin de déterminer les meilleurs résultats pour une adsorption complète.

Chapitre IV :

Résultats et discussion



La seule façon de faire du bon travail est ce que vous faites. Si vous n'avez pas encore trouvé, continuez à chercher.

Introduction :

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique avec pour chacun, des spécificités. C'est le cas du logiciel GAUSSIAN que nous avons utilisé au cours de ce travail, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70). Il a été depuis sans cesse mis à jour. Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier les méthodes ab initio comme Hartree-Fock (Bouchakri, 2007).

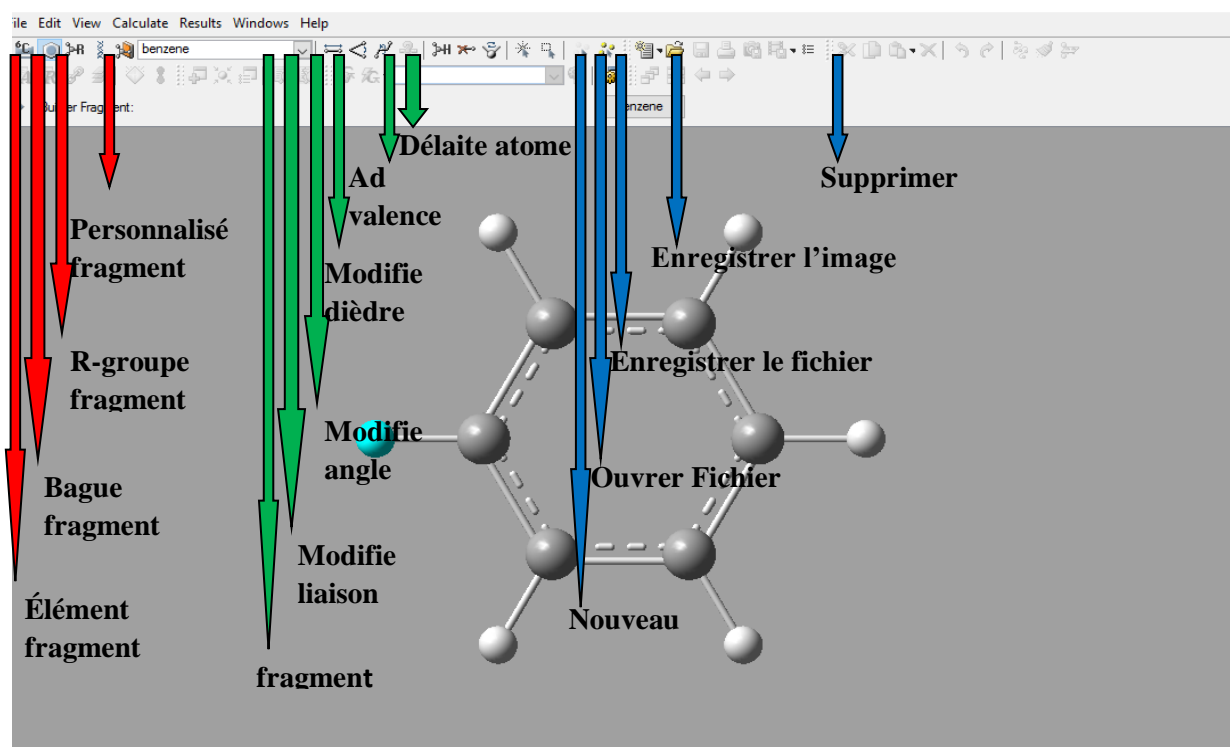


Figure 33 : Interface graphique de logiciel GAUSSIAN 09.

Les optimisations des géométries de structure ont été effectuées avec le programme GAUSSIAN 09, nous avons utilisé les deux méthodes Hartree Fock et DFT (Density Functional Theory), avec la fonctionnelle B3LYP et une base de fonctions atomique 6-31+G. Les géométries optimisées ont été visualisées à l'aide du programme GAUSSVIEW05.

I. Modélisation de la molécule benzène (C_6H_6) :

L'optimisation géométrique de la structure a été effectuée et visualisée avec le programme Gaussian 09 et de l'interface graphique Gaussview 05.

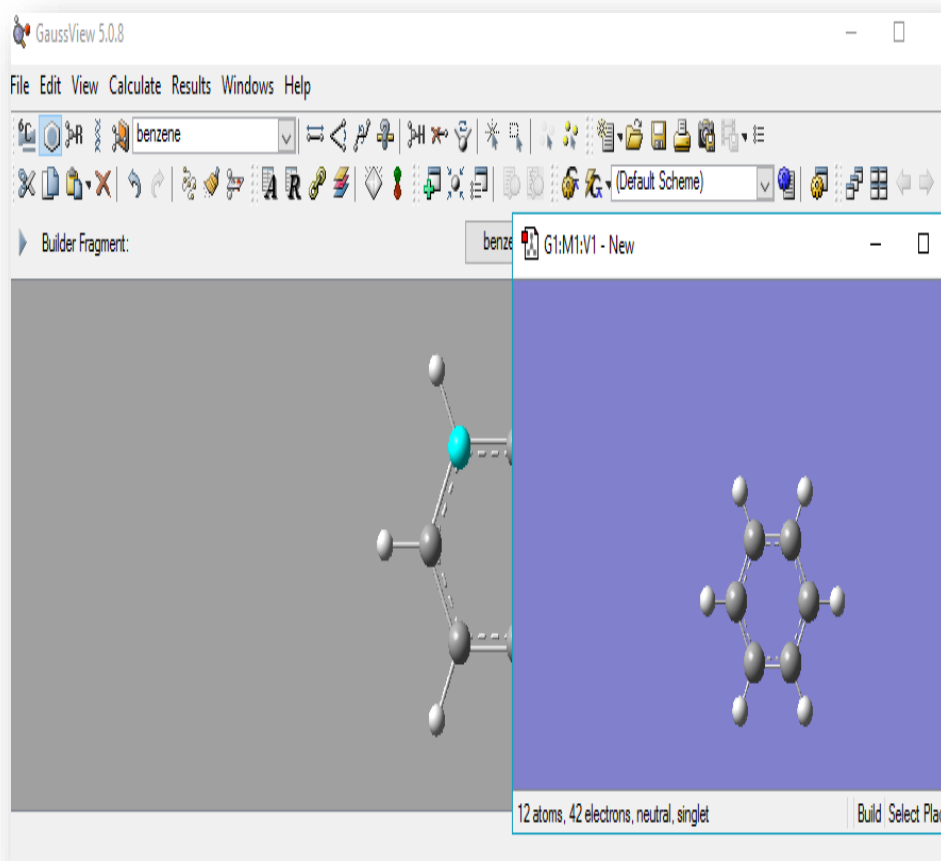


Figure 34 : La structure optimisée de la molécule benzène C_6H_6 déterminé avec Gaussview 05.

II. Option de calcul :

Une fois la molécule est modélisée, on lance le calcul tout en choisissant la base et la méthode qu'on veut effectuer : optimisation de la géométrie, fréquence IR, RMN, solvation.

La figure (35) représente le menu graphique de calcul, par le logiciel Gaussian 09, en utilisant la méthode DFT / B3LYP avec la base de fonction atomique 6-31G.

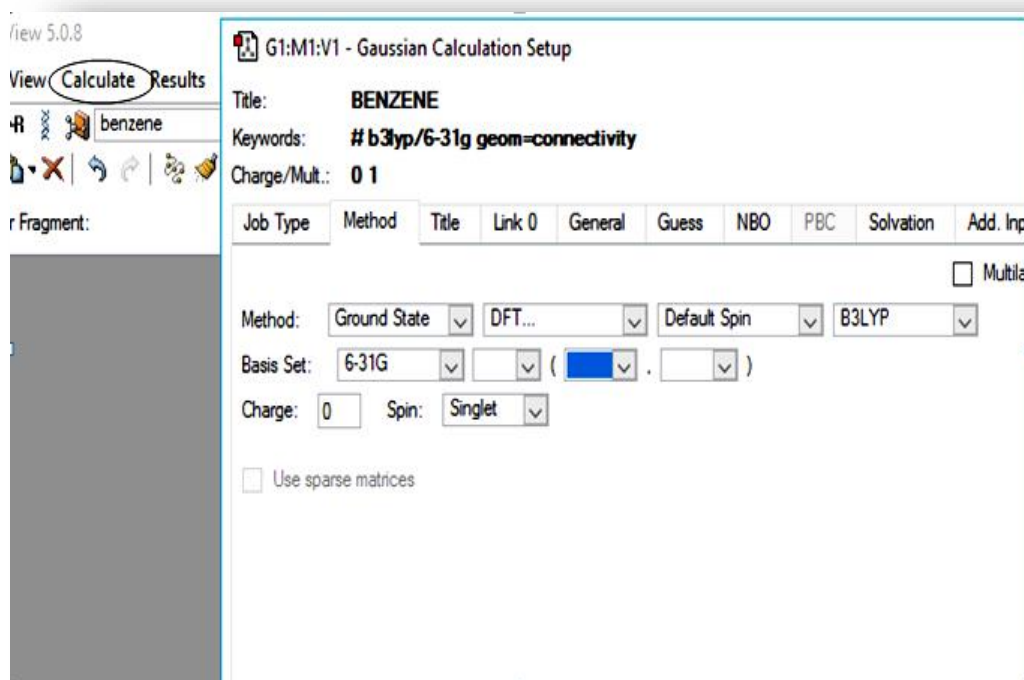


Figure 35 : Représentation graphique du menu de calcul du logiciel Gaussian09 de la molécule benzène.

III. Etude structurale :

Cette étude permet de donner des résultats sur des paramètres structuraux optimisés, par exemple : les angles et les liaisons entre les atomes. Le tableau(7) illustre les résultats trouvés pour la molécule benzène optimisée par Gaussian 09.

Tableau 7 : Caractérisation des principaux angles (°) et liaisons (Å) de benzène optimisé par DFT/B3LYP.

Benzène			
Numéros d'atomes	Symboles	Liaisons en (Å)	Angles en (°)
1	C		
2	C	1.3951600	
3	C	1.3947121	120.0086322
4	C	1.3954270	119.9941646
5	C	1.3948251	119.9939923
6	C	1.3948291	119.9984568
7	H	1.0996103	120.0043199
8	H	1.0996553	119.9807704
9	H	1.0996802	120.0127949
10	H	1.0996801	119.9811421
11	H	1.0997610	120.01134334
12	H	1.0996040	120.0079970

IV. Etude des orbitales moléculaires de benzène C₆H₆ :

Pour expliquer plusieurs types de réaction et pour obtenir la position la plus réactive dans les systèmes conjugués, on utilise des orbitales moléculaires et leurs propriétés telles que l'énergie[1], HOMO et LUMO sont les orbitales les plus importants d'une molécule. Les valeurs propres d'HOMO et LUMO et leur écart énergétique reflètent l'activité biologique de la molécule. Une molécule présentant un faible intervalle entre les orbitales frontières est plus polarisable et est généralement associée à une réactivité chimique élevée et à une stabilité cinétique faible [2, 3]. Les électrons contenant l'orbite externe ont tendance à donner ces électrons en tant que donneurs d'électrons et donc le potentiel d'ionisation est directement lié à l'énergie d'HOMO. De l'autre LUMO est directement lié à l'affinité des électrons [4, 5].

La figure (36) représente l'excitation d'orbital HOMO-LUMO du C₆H₆, le Gap $\Delta E = E - E = -0.25415 (a.u.)$, les orbitales HOMO d'énergie $-0,24946(a.u.)$ se localisent

presque sur les atomes de radical dans la partie droite de la molécule, se sont le site électrophile les atomes d'hydrogène.

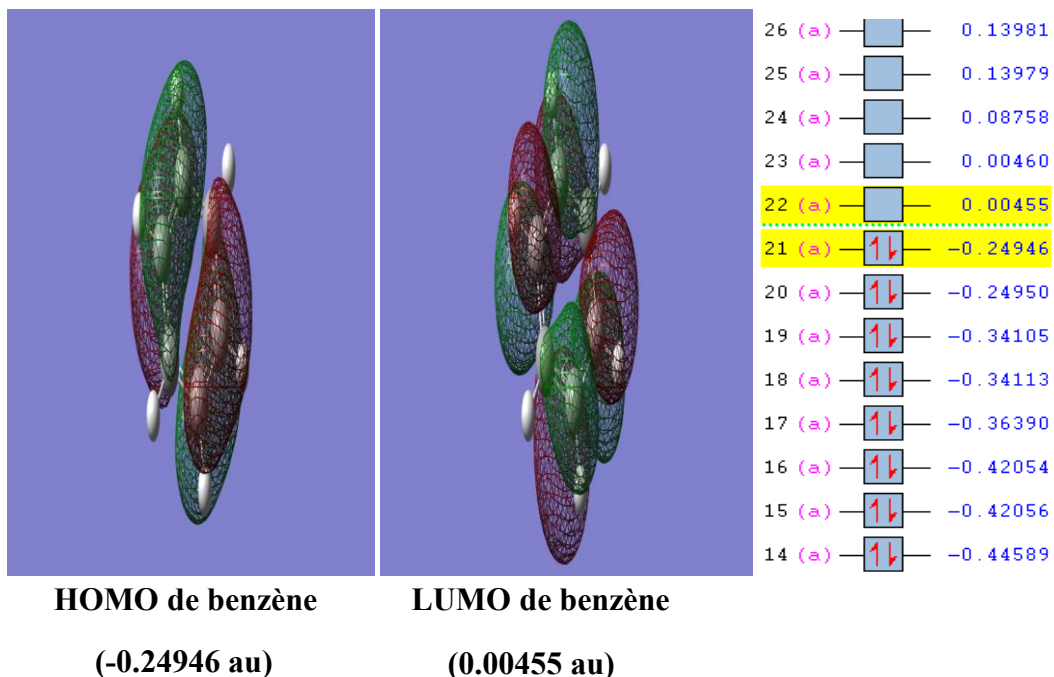


Figure 36 : Représentation graphique d'excitation d'orbitale HOMO-LUMO de benzène

V. La densité électronique totale :

L'analyse topologique d'une distribution de densité électronique permet de caractériser les interactions interatomiques et intermoléculaires.

Les orbitales moléculaires changées par cette processus à pour afficher d'autres surfaces graphiques, les (Results /surfaces) doivent être chassés de la Gaussian 09 principale.

La densité électronique totale intervienne remarquablement pour expliquer la stabilité de la molécule.

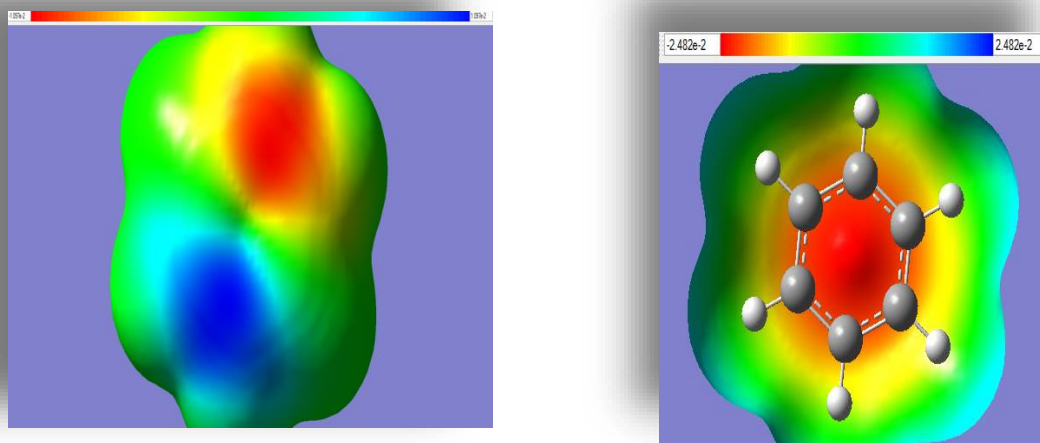


Figure 37 : Représentation graphique de la densité électronique totale de benzène C_6H_6 .

VI. Analyses des spectres :

VI.1. Analyse de spectre UV-Visible de la molécule benzène :

Selon la figure (38) avec la méthode DFT fonctionnelle B3LYP on peut dire que le spectre UV-Vis de la molécule de benzène expliquer une excitation énergétique, il est contenue et constitué de large bande note $\lambda=164\text{nm}$ après la projection sur l'axe de longueur d'onde.

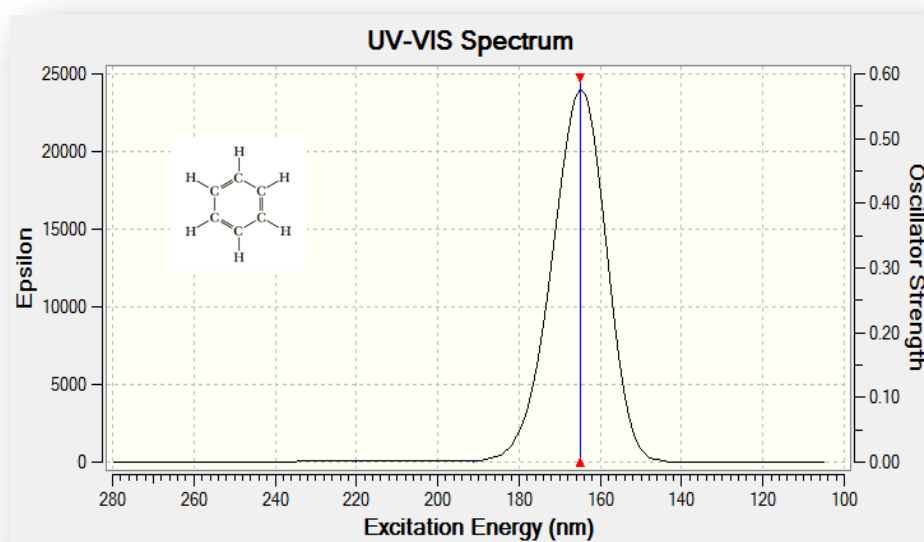


Figure 38 : Le spectre UV-Visible optimisée avec DFT B3LYP du C_6H_6 .

VI.2. Analyse de spectre IR de la molécule benzène :

Dans cette partie, nous avons donné de spectre infrarouge de benzène, après avoir optimisé le système moléculaire, le résultat obtenue nous a permis de trace le spectre IR au moyen du logiciel Gaussian 09, nous avons donné par la suite la correspondance des pics sur ces spectre IR.

Le spectre IR de benzène représenté dans la figure (39) est caractérisé par une bande forte fine à 3240cm^{-1} de vibration d'élongation C-H, une bande à 1550 cm^{-1} moyenne de vibration d'élongation de C=C Alcène, et à 700 cm^{-1} une forte bande indique de vibration d'élongation de C-H aromatique.

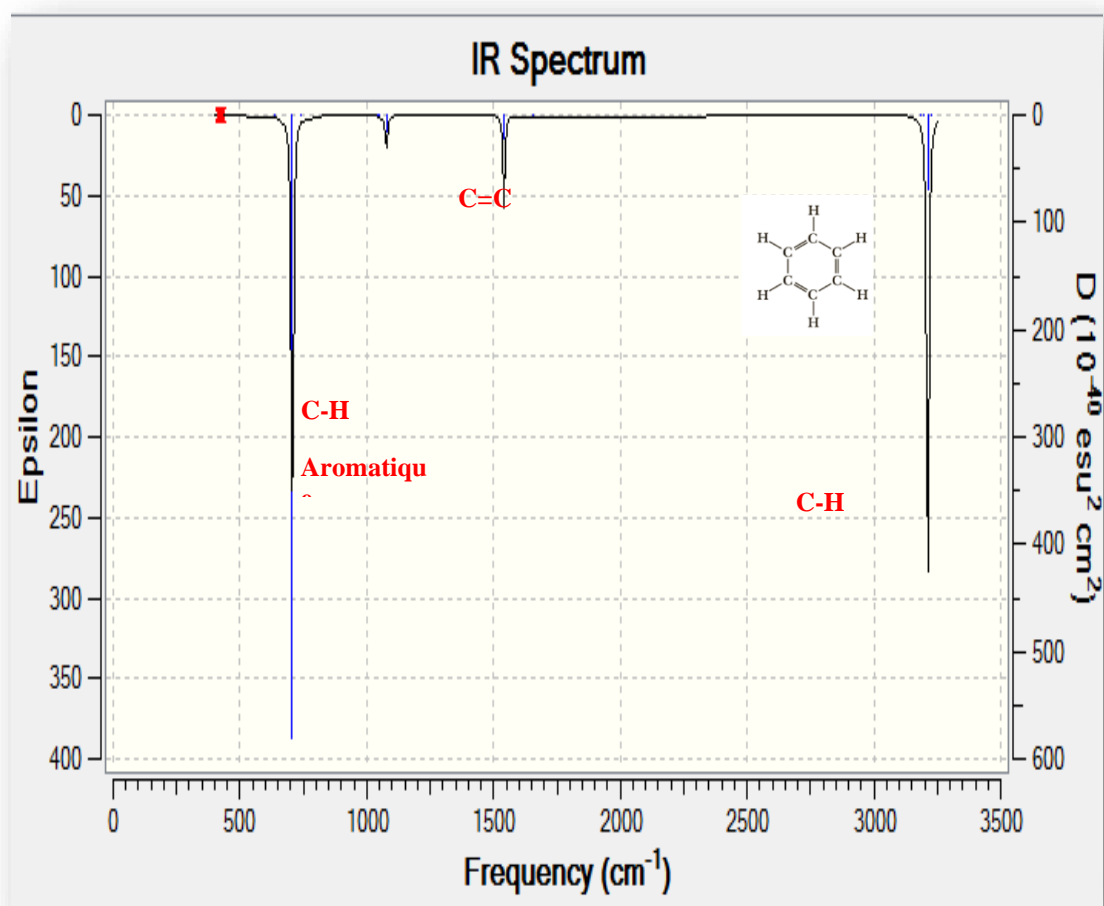


Figure 39 : Le spectre IR optimisé avec DFT B3LYP de C₆H₆.

Tableau 8 : Les valeurs des fréquences en (cm^{-1}) des spectres IR de C_6H_6 .

Liaison	Fréquence cm^{-1}	Vibration	Intensité
C-H Aromatique	700	élongation	Forte, fine
C=C	1550	élongation	Moyenne, fine
C-H	3240	élongation	Forte, fine

VI.3. Les spectres RMN de C^{13} et H^1 de la molécule benzène :

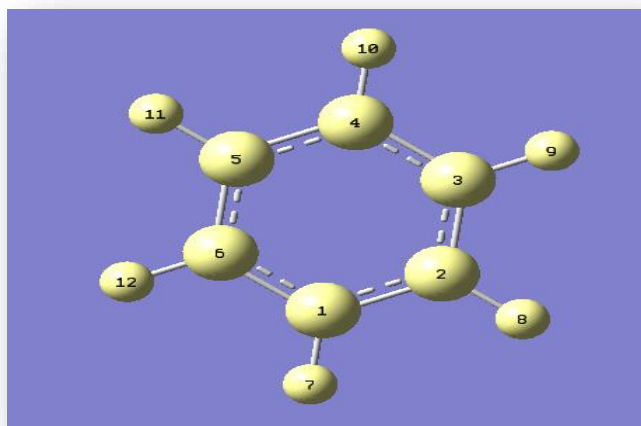


Figure 40 : La numérotation des atomes de benzène déterminé avec DFT B3LYP.

VI.3.1. Analyse de spectre RMN H^1 de benzène :

Le spectre RMN H^1 de la molécule C_6H_6 est présenté dans la figure (41)

Le spectre de RMN du benzène se présente sous forme d'un singulet à $\delta = 25.3$ ppm. Les 6 protons de la molécule sont équivalents par symétrie et ils ne sont donc pas couplés.

($\Delta\delta = 25.343 - 25.330 = 0.013$ ppm). Tous les déplacements chimiques d'atome de d'hydrogène sont regroupés dans le tableau (9) à l'aide de logiciel Gaussian 09.

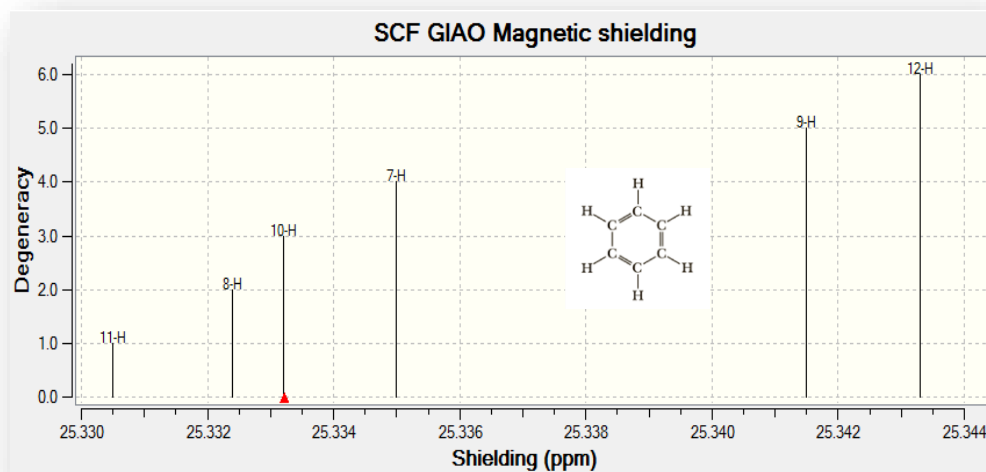


Figure 41 : Spectre RMN H¹ de la molécule benzène déterminé avec DFT B3LYP.

Tableau 9 : Déplacement chimique (ppm) de proton H¹ de benzène.

Atome	δ (ppm)
H-11	25.330
H-8	25.332
H-10	25.333
H-7	25.335
H-9	25.341
H-12	25.343

VI.3.2. Analyse de spectre RMN C¹³ de benzène :

La RMN du carbone 13 simplement appelée RMN du carbone est l'application de la spectroscopie RMN du carbone. Il est analogue à la RMN du proton (RMN H¹) et permet l'identification des atomes de carbone dans une molécule organique comme la RMN du proton identifie des atomes d'hydrogène. Ainsi, la RMN du C¹³ est importante dans la détermination de structure chimique en chimie organique [6]

- L'observation des signaux de déplacements chimique sur le spectre RMN C¹³ déterminées par la méthode DFT B3LYP illustrée dans la figure (42) indique la

présence de tous les atomes de carbone de la molécule C_6H_6 (la formule de benzène explique la numérotation des atomes de C), le déblindage de carbone C-4 ($\delta = 71.390 ppm$) montre que la molécule contient la fonction C-H. tous les déplacements chimique des atomes de carbone sont regroupés dans le tableau (10) à l'aide de logiciel Gaussian 09.

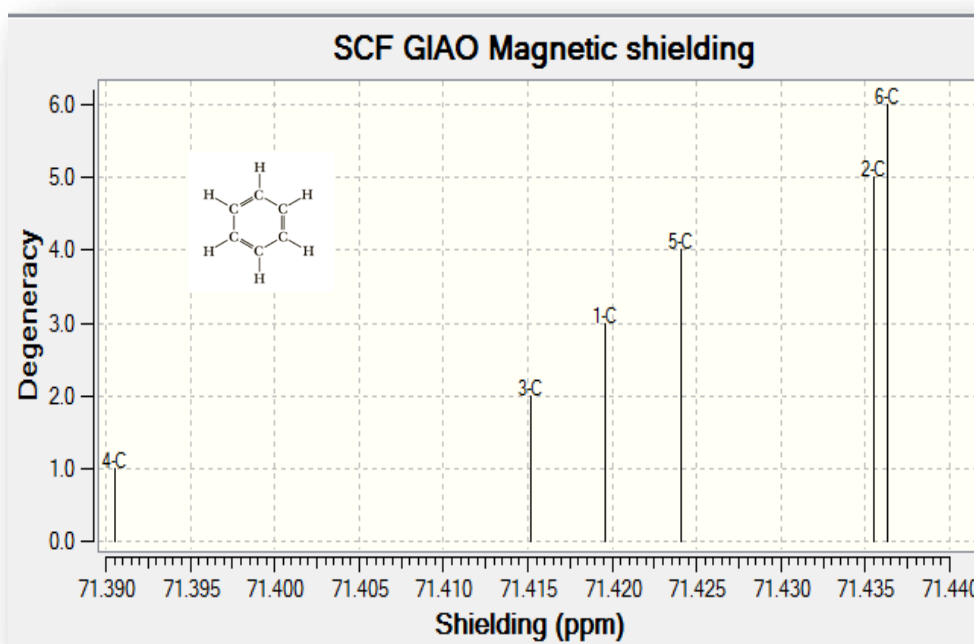


Figure 42 : Spectre RMN d'carbone C^{13} de la molécule benzène déterminé avec DFT B3LYP.

Tableau 10 : Déplacement chimique (ppm) de carbone C^{13} de benzène.

Atome	δ (ppm)
C-4	71.390
C-3	71.415
C-1	71.419
C-5	71.424
C-2	71.435
C-6	71.436

VII. Traçage de la courbe d'étalonnage de benzène:

Les absorbances des solutions de benzène précédemment préparées sont mesurées à 540 nm. Le tableau (11) illustre les résultats de cette mesure qui permet de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure (43).

Tableau 11 : Résultats de l'analyse spectre- photométrique des solutions de Benzène.

Numéro de solution.	1	2	3	4	5
Volume solution mère	60	50	40	20	10
Volume H ₂ O	20	30	40	60	70
Concentration (mg/l)	52.2	43.5	34.8	17.4	8.7
Absorbance	0.041	0.032	0.026	0.019	0.011

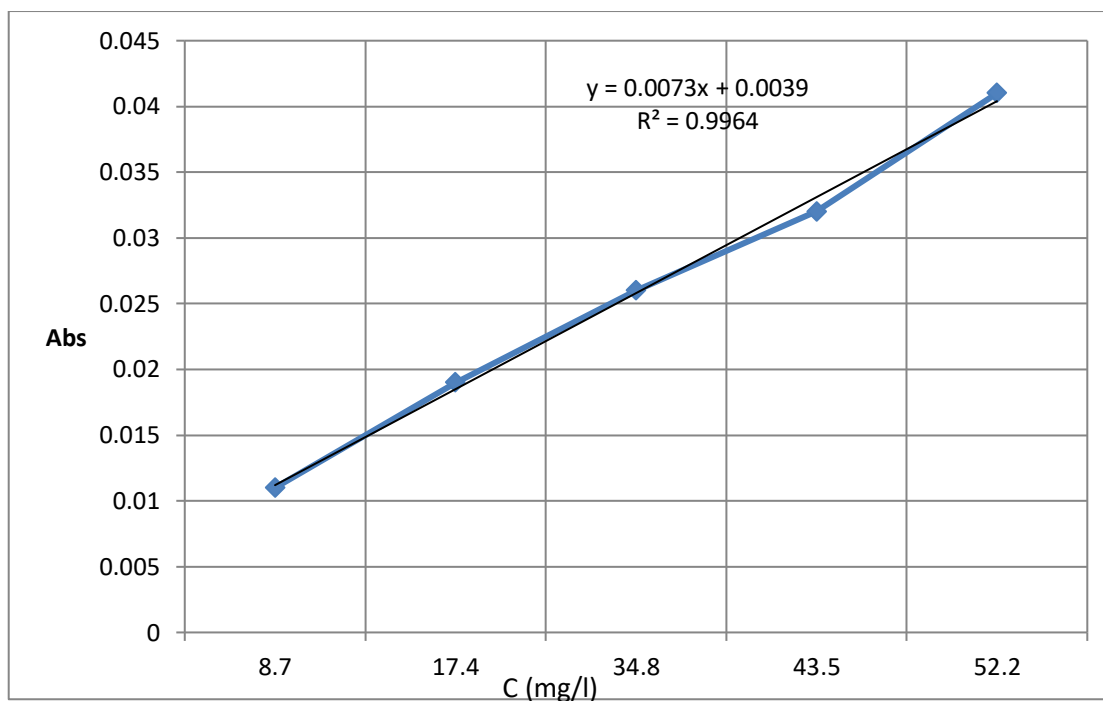


Figure 43: La courbe d'étalonnage.

VIII .Effet de la masse :

Le tableau (12) et la figure (44) représentent les résultats de l'effet de la masse sur l'adsorption de benzène.

Tableau 12 : Les résultats sur l'effet de la masse sur l'adsorption de benzène.

m (mg)	8	5	4	3	2
Volume de H ₂ O	70	70	70	70	70
Concentration mg/l	10	10	10	10	10
Absorbance	0.020	0.019	0.014	0.013	0.011

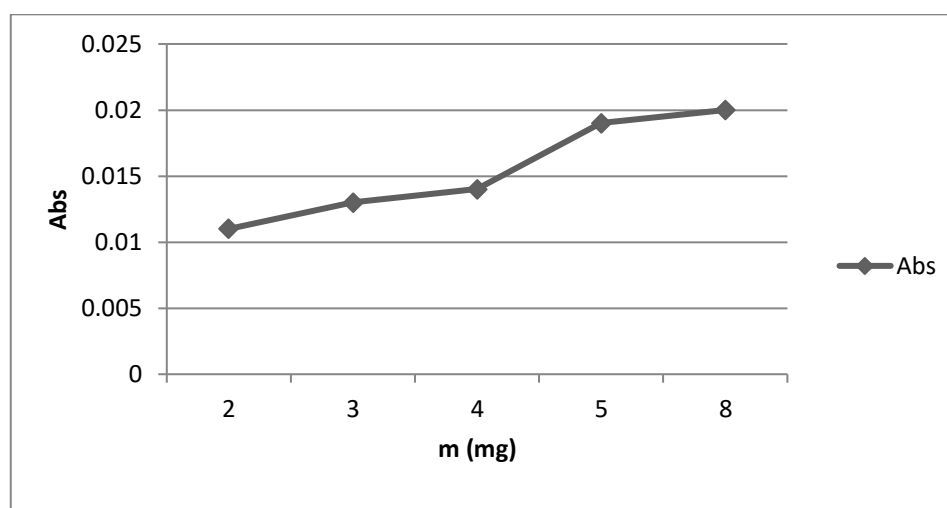


Figure 44: Influence de la masse sur l'adsorption de benzène sur le charbon actif.

Le tableau (12) nous donne la quantité de benzène adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant. Ce tableau montre que dans tous les cas, l'élimination de benzène augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. L'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant.

IX. Cinétique d'adsorption (temps de contact) :

L'étude de la cinétique d'adsorption nous a mené à tracer la courbe (de la figure 45) qui représente la variation de $Abs = f(t)$ à une température de 25 °C, pour une concentration $S2 > S1$. Le tableau (13) et (14) représentent les résultats de l'effet du temps de contact sur l'adsorption de benzène.

Tableau 13: Cinétique d'adsorption de benzène sur le charbon actif de solution S1.

T (min)	20	40	60
Abs	0.010	0.095	0.29

Tableau 14: Cinétique d'adsorption de benzène sur le charbon actif de solution S2.

T (min)	20	40	60
Abs	0.17	0.39	0.70

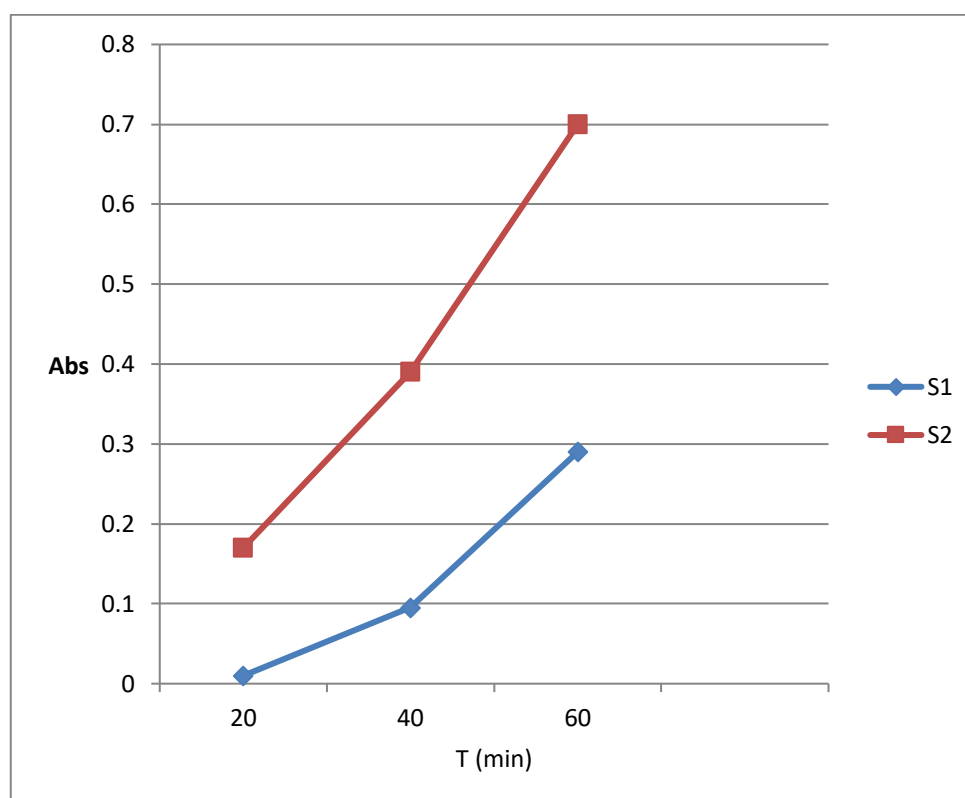


Figure 45: Cinétique d'adsorption de benzène sur le charbon actif de S1 et S2.

Noter que la cinétique d'adsorption de benzène est rapide et augmente au fur et à mesure avec l'augmentation du temps de contact.

Nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de l'adsorption du benzène.

X.L'isotherme d'adsorption:

Le tableau (15), et la figure (46), représentent les résultats sur l'effet de la concentration de benzène sur le charbon actif.

Tableau 15 : Les résultats de l'effet de la concentration de benzène sur le charbon actif.

C (mg/l)	60	50	40	20	10
Ce	52.2	43.5	34.8	17.4	8.7
Abs	0.041	0.032	0.026	0.019	0.11
Q_e	438	365	364	250	142

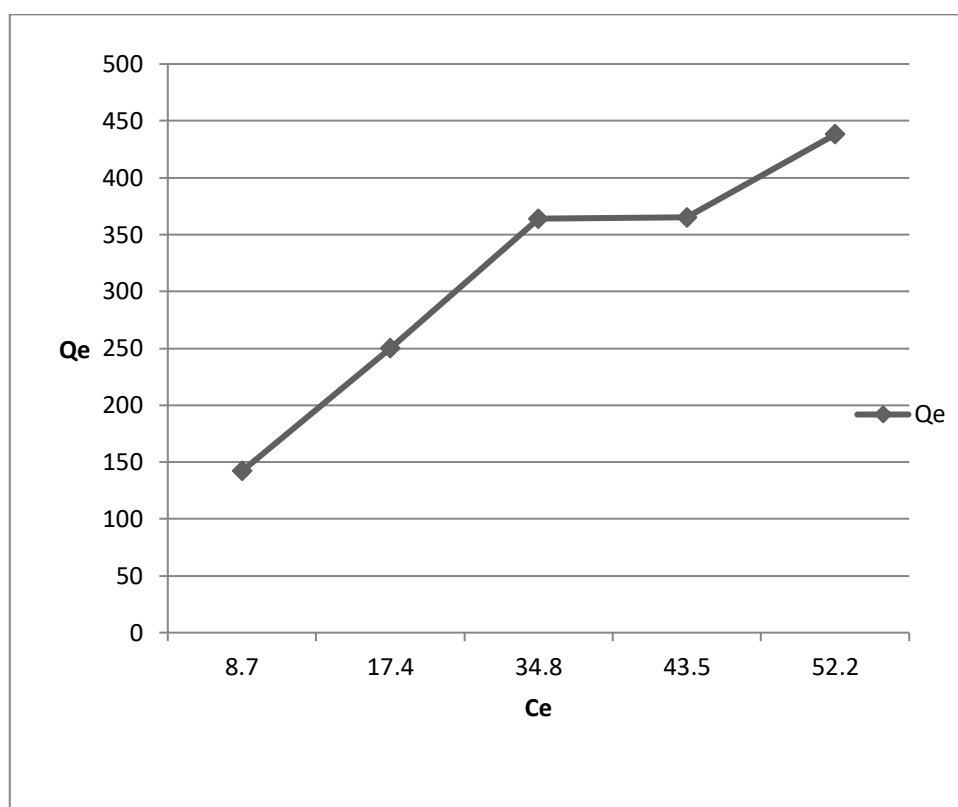


Figure 46 : L'isotherme d'adsorption de benzène sur le charbon actif.

Les résultats présentés dans la figure (46) montrent que l'isotherme d'adsorption de benzène est de type II.

XI. Modélisation les résultats :

La modélisation des isothermes d’adsorption de benzène sur les adsorbants étudié par le modèle de Langmuir et de Freundlich, a été réalisée en obtenant la forme linéaire.

XI.1. Modèle de Freundlich :

L’équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l’équilibre en phase aqueuse [7]. Sa formule empirique est :

$$Q_e = KC_e^{1/n} \dots\dots\dots (18)$$

Q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l’adsorbant (mg/g).

K et n sont des constates de Freundlich, indicatives de l’intensité et de la capacité d’adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire.

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \dots\dots\dots (19)$$

XI.2. Modèle de Langmuir :

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir [8].

L’équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivant :

$$\frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} \dots\dots\dots (20)$$

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

q_m : Capacité d’adsorption ultime (mg/g).

C_e : Concentration du soluté dans la phase liquide à l’équilibre (mg/l).

b : la constante d’équilibre caractéristique de l’adsorbant ; elle indique également l’affinité de l’adsorbat pour l’adsorbant.

La linéarisation de l’équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (q_m) et la constante de Langmuir b, cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{q_m \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \dots\dots\dots (21)$$

XII. Modélisation de l'adsorption :

Pour décrire l'adsorption de benzène deux modèles les plus fréquemment utilisés sont essayés à savoir les modèles de Langmuir et de Freundlich qui permettent par régression linéaires d'obtenir les valeurs des constantes (Q_m , $1/n$, K , b), afin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus.

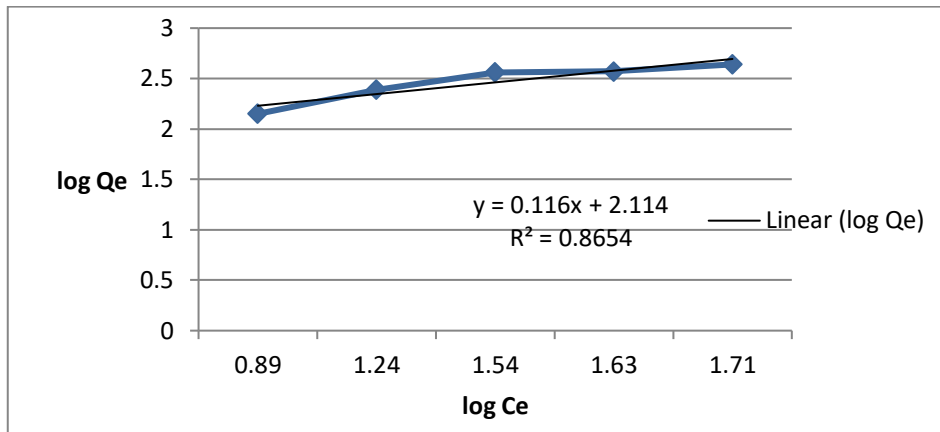


Figure 47 : Modèle de Freundlich.

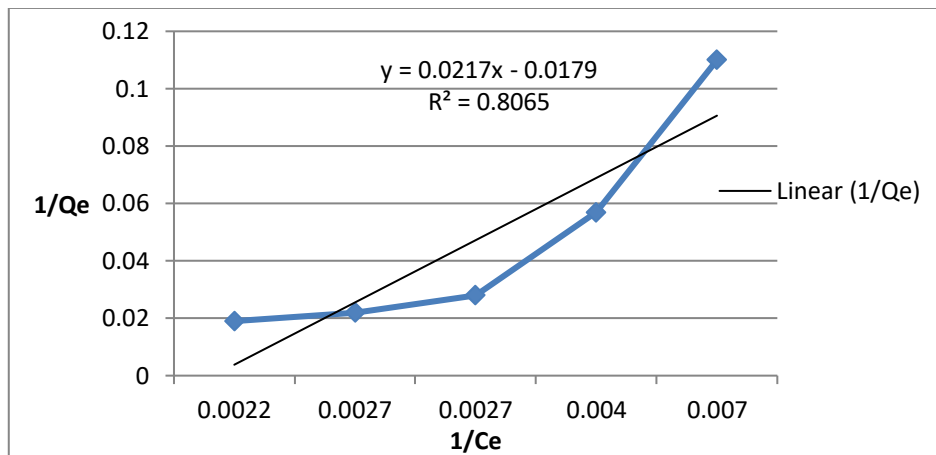


Figure 48: Modèle de Langmuir.

Tableau 16: Détermination des paramètres des modèles d'adsorption.

Langmuir			Freundlich		
Equation linéaire Et coefficient de corrélation	Q_m (mg/g)	b (l/mg)	Equation linéaire Et coefficient de corrélation	(1/n) / n	K
Y=0.021x-0.017 R ² =0.806	58.82	0.809	Y=0.116x+2.114 R ² =0.865	0.116/ 8.62	130

Conclusion:

L'étude théorique effectuée à l'aide du logiciel Gaussian 0.9 par la méthode DFT nous a permis de déterminer les différentes propriétés de benzène: propriétés énergétiques, propriétés géométriques ou structurales (distances, angles, spectres RMN, IR et UV-Visible), propriétés électroniques (HOMO-LUMO).

Freundlich est le meilleur modèle pour étudier l'isotherme d'adsorption de benzène sur le charbon actif. C'est parce que ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'adsorbant. Ainsi, la formation d'une multicouche à la surface de l'absorbant donne un meilleur résultat que les autres modèles.

L'isotherme n'obéit pas au modèle de Langmuir et l'adsorption de type multicouche.

Et expérimentalement à partir de la courbe, il existe une corrélation entre la quantité d'adsorbant et la concentration à l'équilibre.

Références bibliographiques

- [1]: N .Choudhary, S. Bee, A , Gupta, P. Tandon, comparative vibrational spectroscopic study, HOMO-LUMO and NBO analysis of N-(phenyl)- 2,2 dichloroacetamide, N-(2-chloro phenyl)-2,2,dichloroacetamide and N-(4-chloro phenyl)-2,2 dichloroacetamide based on density functional theory. *compTHEorchem.* (2013) 1016: 8-21.
- [2]: L. Sinha, O. Prasad, V. Narayan, SR. Shukla, Raman, FT-IR Spectroscopic analysis and first-order hyperpolarisability of 3-benzoyl-5-chlorouracil by first principles, *J. Mol Simul.*(2011)037:153-63.
- [3]: B. Kosar, C. Albayrak, Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-METHOXY-2-[(p - tolylimino)methyl]phenol.. *spectrochim Acta.*(2011)78: 160-7.
- [4]: G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *coroSci.* (2008)50: 2981-92.
- [5]: K. Fukui, Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science.* (1982) 218 : 747-54.
- [6]: <http://fr.wikipedia.org/wiki/spectroscopie-RMN> ,consulté le 28/08/2020.
- [7]: Avom J, Ketcha Mbadcam J, Matip M R L, Germain P, 2001. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology (AJST). Science and Engineering Séries Vol 2, N° 2, pp. 1-7.*
- [8]: Dada A O, Olalekan A P, Olatunya A M, DADA O, 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich, Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ onto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC) ISSN: 2278-5736. Volume 3, Issue 1(Nov. – Dec. 2012). PP 38-45.*



Le succès est toujours un enfant de l'audace.

Conclusion Générale

Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour éliminations des polluants. Par adsorption sur charbon actif pour l'exemple traitement des eaux par le procédé d'adsorption, ce dernier est très utile pour minimiser le degré de pollution et aussi dans la purification des effluents industriels et de protection de l'environnement d'une manière générale.

La structure de molécule C_6H_6 à également été étudié à travers la méthode de la fonctionnelle de densité DFT de fonctionnelle B3LYP à aide de logiciel GAUSSIAN 09 et GAUSSView 05.

L'analyse de molécule benzène à été réalisée par des méthodes spectroscopiques telles que : l'UV-Visible et l'Infra rouge IR, spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire RMN de 1H et du C^{13} .

L'étude réalisé dans ce travail concerne élimination de benzène par adsorption sur le charbon actif, est bien décrit par le modèle de Freundlich avec une constant de corrélation R^2 supérieur à 0.996 (monocouche, de type II).

De ce fait, les résultats obtenus dans ce travail montrent qu'il ya deux effets sur l'adsorption:

- La concentration a eu une influence positive sur l'adsorption de benzène. On observe que l'adsorption augment avec les concentrations diluées.
- La masse de l'adsorbant a eu un impact sur l'adsorption de benzène. On peut dire que: quand la masse de charbon actif augment, le rendement d'adsorption augment.

Résumé

L'objectif de notre étude est évalué la capacité d'adsorption de charbon actif commercial, pour éliminer un polluant organique aromatique: le benzène en milieu aqueux.

Nous avons amenés à évaluer l'influence des paramètres réactionnels tels que le temps d'équilibre et la concentration initiale sur la quantité adsorbée des polluants étudiés en solution

Le comportement d'adsorption de ce polluant à l'équilibre a été examiné par les modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich. Les données d'équilibre étaient beaucoup plus en accord avec le model de Freundlich. Les études cinétiques L'adsorption de ce polluant indiquent bien que le processus est le modèle de type II.

L'étude théorique de la modélisation moléculaire du benzène donne les propriétés énergétiques et structurales .l'optimisation géométrique de la molécule de benzène a été effectué en utilisant la méthode DFT B3LYP/6-311+G à l'aide du logiciel Gaussian 09 .

Mots clés: Adsorption. Cinétique. Charbon actif. Benzène. Isothermes de Langmuir. Freundlich. Gaussian 09. DFT.

Abstract

The objectify of this study is to determine the adsorption power of carbon to remove a aromatic compound Benzene.

The influence of certain parameters on the adsorption of pollutes on our solid support, namely the adsorbent-adsorbate, contacted time.

The initial benzene concentration, and the effect of the mass, the adsorption behavior of this pollutes equilibrium was examined by the Langmuir and Freundlich isothermal models. The equilibrium data were much more constant with the Freundlich model. The kinetic adsorptions studies of this pollute indicate that process is type II.

The activated carbons us prove effective in theme oval of pollute and could be useful Alternative materials.

The geometrical optimization of the molecules was performed using the DFT method B3LYP/6-311+G, using Gaussian 09.

Key words: Adsorption. Benzene. Activated carbon. Kinetic. Isothermal Langmuir and Freundlich. DFT. Gaussian 09.

ملخص

الهدف من دراستنا هو تحديد قدرة مادة الكربون المنشط التجاري لإزالة مركب العطري البنزن في وسط مائي أجريت التجارب لمعرفة تأثير بعض العوامل على امتصاص المركب على مادة صلبة بدلالة الزمن وكذا تأثير التركيز الأولي وكمية مادة الكربون المنشط

يتم فحص سلوك إمتزاز هذا المركب عند التوازن متساوي الحرارة Freundlich و Langmuir وكانت البيانات عند التوازن كبيرة ومتوافقة مع نموذج Freundlich ، إمتزاز الدراسات الحركية لإمتزاز تشير أن العملية هي نموذج من الدرجة II. الكربون المنشط فعال في القضاء على الملوثات.

تعطي الدراسة النظرية للنمذجة الجزيئية للبنزن الخصائص الحويوية والهيكلية وإثراء قاعدة البيانات، تم إجراء التحسين الهندسي للجزيئات باستخدام طريقة B3LYP/6-311+G باستخدام برنامج Gaussian 09.

الكلمات المفتاحية: DFT Gaussian 09 . الكربون المنشط، إمتزاز، البنزن . Freundlich. Langmuir . حركية الإمتزاز.