

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم

Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem



قسم الكيمياء

Département de chimie

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

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

**Thème**

**Etude spectroscopique d'un  
charbon actif par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,  
Activation**

**Présenter par : MOKEDEMI Kaouter**

**Devant le jury composé de :**

**Président**

**Examineur**

**Encadreur Mme BOURAHLA SARRA**

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2016/2017**

## Résumé

Les propriétés physiques et chimiques des carbones activés produits à partir de marc de raisin par activation  $H_3PO_4$  à diverses conditions de procédé ont été étudiées. Les résultats montrent que plus réactif est le précurseur dans des conditions acides,

Plus facilement le développement de la porosité, en particulier la mésoporose. En outre, indice d'iode et indice de BM et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

(FTIR) ont démontré que les groupes fonctionnels sur les surfaces de ces carbones se composaient à la fois de composants sensibles à la température et insensibles à la température. Le composant sensible à la température est principalement causé par l'hydrolyse des matières premières

Les matériaux dans des conditions acides à basse température et la réaction entre le mélange d'activation et l'oxygène dans le processus d'activation, en particulier à faible taux d'imprégnation. Ces groupes de surface se décomposent à haute température. La contribution insensible à la température est principalement composée de groupes contenant du phosphore issus de la réaction de  $H_3PO_4$  Avec des précurseurs et des groupes contenant du carbonyle. Cette partie du groupe fonctionnel de surface est stable, même à des températures d'activation élevées.

Cette étude a également confirmé que la nature du précurseur, rapport d'imprégnation entre  $H_3PO_4$  et précurseur, et la température d'activation

Sont des facteurs importants qui influent sur les propriétés des produits de charbon actif final.

**Mots-clés:** carbone activé; activation par  $H_3PO_4$ ; Porosité; Chimie de surface; FTIR

## **Introduction générale**

### **Chapitre I : Transformation d'un matériel végétal en Charbon actif**

I.1. Constitution des matériaux végétaux .....	
I.1.1. La cellulose .....	
I.1.2. L'hémicellulose et les pectines .....	
I.2.3. La lignine .....	
I.2. structure et nature chimique de la surface des charbons activés.....	
I.2.1. Charbon actif.....	
I.2.2. Matières premières.....	
I.2.3. Description et Propriété des charbons actifs.....	
I.2.3.1. Description du CA.....	
I.2.3.1.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	
I.2.3.1.2. Charbon actif en grain (CAG).....	
I.2.3.2. propriété du charbon actif .....	
I.2.3.2.1. Structure du charbon actif.....	
I.2.3.2.2. Nature chimique de la surface d'un charbon activé .....	
I.3. Activation d'un précurseur.....	
I.3.1. Activation physique.....	
I.3.2. Activation chimique.....	
I.3.3. La Pyrolyse.....	
I.4. charbon actif et adsorption.....	

---

## Chapitre II : Spectroscopie infrarouge FT-IR

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

## Chapitre III. Procédure expérimentale

III.1. Préparation d'adsorbant (charbon actif) .....	
III.1.1. Préparation d'un produit brute .....	
III.1.2. Préparation d'un charbon actif.....	
III.1.2.1. Activation chimique .....	
III.1.2.2. Pyrolyse .....	
III.2. spectrophotométrie UV-visible .....	
III.2.1. Loi d'absorption.....	
III.2.1.1. Loi de Beer-Lambert .....	
III.3. Méthode de caractérisation.....	
III.3.1. Indice d'iode.....	

III.3.1.1. Définition .....	
III.3.1.2. Méthode iodométrique	
III.3.1.3. Préparation des solutions	
III.3.1.4. Détermination de l'indice d'iode :	
III.3.2. Indice de bleu de méthylène	
III.3.2.1. Définition	
III.3.2.2. Réactifs	
III.3.2.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène	
III.3.2.3.1. procédure	
III.3.2.3.2. calculs	
III.4. Méthode d'analyse par spectroscopie FT-IR	
III.4.1. Appareillage	
III.4.1.1. Spectroscopie IRTF de transmission/absorption	
III.4.2. Mesures des spectres FT-IR	
III.4.2.1. Correction et traitement de spectre	
III.4.2.2. Correction atmosphérique	
III.4.2.3. Correction de la ligne de base	
III.4.2.4. Lissage	

## **Chapitre IV. Résultats et Discussions**

IV .1. Interprétation des spectres	
IV .1.1. Etude de l'effet d'activation chimique	

IV .1.2. Etude de l'effet pyrolyse

IV .1.3. Etude de l'effet d'imprégnation

IV .1.3.1. Méthode de caractérisation

IV .1.3.1.1. Indice d'iode

IV .1.3.1.2. Indice de bleu méthylène

IV .1.3.1.3. Etude par FTIR

IV .1.3.2. Application à l'adsorption

IV .1.3.3. Suivi de l'activation par  $H_3PO_4$

## Introduction générale

Le charbon, classiquement utilisé comme combustible, est dernièrement utilisé pour son haut contenu en carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des adsorbants sous la forme de charbon activé.

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement afin d'augmenter sa surface interne [1]. Cela lui permet d'avoir une grande capacité d'adsorption et de faciliter les réactions chimiques.

Les éléments minéraux liés aux cendres ou encore les hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène ou l'azote présents sous la forme de groupements fonctionnels de surface peuvent affecter significativement les propriétés d'adsorption d'un charbon actif, en raison d'interactions spécifiques entre elles et l'adsorbat [2].

Les applications principales du charbon activé sont entre autres la purification, décoloration, désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques...etc.

L'intérêt d'élaboration d'un charbon actif à partir des déchets végétaux est la teneur de carbone dans ces déchets et a cause de leur efficacité à de faibles concentrations de polluants, leur simplicité, ainsi que leur coût modique.

L'efficacité du charbon actif dépend de la méthode d'activation, selon la plupart des études ont montré que l'activation chimique apparait une méthode plus avantageuse que l'activation physique. L'agent activant aussi joue un rôle important dans ce procédé. L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique [3] comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés.

Activation de l'acide phosphorique de précurseurs carbonés est utilisée depuis longtemps pour la fabrication de charbons actifs dans l'industrie. Au cours des dernières décennies, de nombreux travaux ont été réalisés sur l'activation de l'acide phosphorique des déchets lignocellulosiques agricoles en raison de leur faible coût et haute disponibilité [4, 5, 6, 7].

Pour la caractérisation d'un charbon actif en utilisant plusieurs techniques telle que la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), qui est une technique d'analyse physico-chimique, qualitative et quantitative, Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé.

L'objectif de notre étude a pour but :

1. préparer un charbon actif à partir de déchets de l'agriculture par une activation chimique avec l'acide phosphorique à différentes conditions afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux.
2. Arriver à mieux comprendre le mécanisme d'activation par  $H_3PO_4$ , une caractérisation des groupes fonctionnels à la surface et une porosité a été étudiée par FTIR, l'indice d'iode et BM respectivement.

Pour cela nous avons divisé ce mémoire en quatre chapitres.

- Le premier chapitre « **transformation d'un matériel végétal en charbon actif** », contenant des recherches bibliographiques sur le charbon actif et les méthodes de caractérisation.
- Le deuxième chapitre « **spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)** », contenant des informations générales sur la méthode FTIR et leur principe.
- Le troisième chapitre « **procédure expérimentale** », dans laquelle on étudie les méthodes de préparation et de caractérisation d'un charbon actif.
- Le quatrième chapitre « **résultats et discussions** », contenant les résultats des expériences effectuées.
- A la fin une conclusion générale.



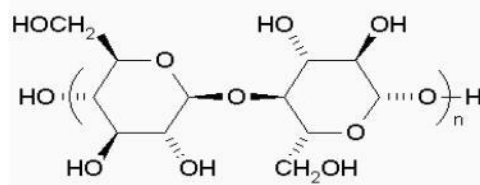
## Chapitre I : Transformation d'un matériel végétal en Charbon actif

### I.1. Constitution des matériaux végétaux

Les matériaux végétaux sont constitués de quatre composants : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, et les pectines.

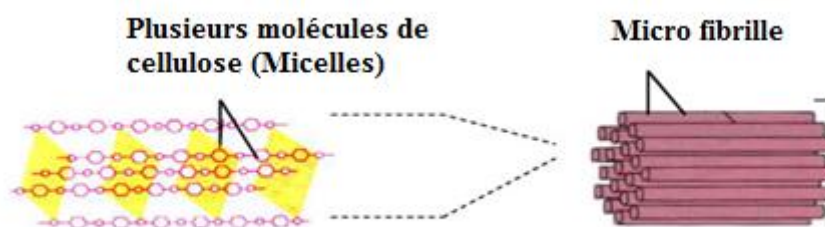
#### I.1.1. La cellulose

La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glucosidiques.



**Figure 1.** Représentation schématique d'une liaison  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) de glucose (cellulose).

La cellulose présente sur sa chaîne de nombreux groupements hydroxydes (OH). Ce sont ces groupements qui sont l'origine de la cohésion avec d'autres chaînes de cellulose par des liaisons appelées ponts hydrogène (liaison de Van der Waals). Ces liaisons hydrogène sont à la base des groupements de chaînes parallèlement. Donc plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées « micelles ».



**Figure 2.** Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en micro fibrilles.

Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogène pour former les « micro fibrilles » de quelques microns de diamètre.

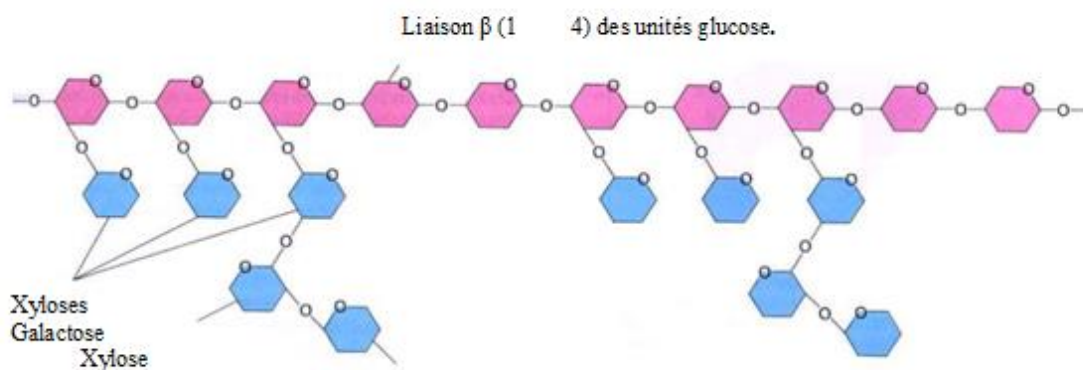
A l'inverse, il existe également des zones dites amorphes plus ouvertes, qui seront plus facilement attaquées par les agents dégradants [8].

### I.1.2. L'hémicellulose et les pectines

L'hémicellulose et les pectines sont perpendiculaires à ces microfibrilles et se disposent en formant un réseau.

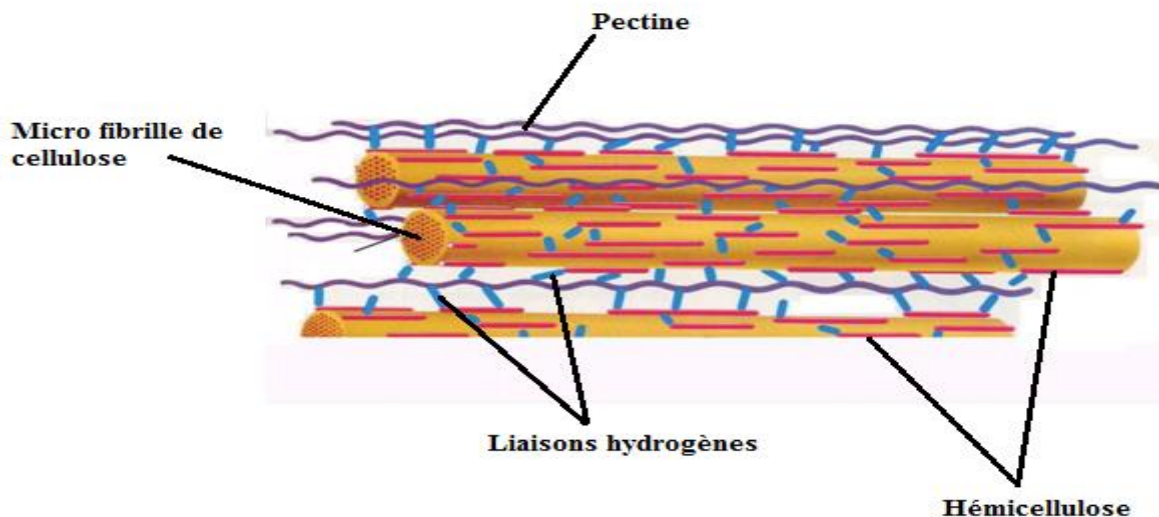
L'hémicellulose est un polymère hétérogène ramifié composé de chaînes de plusieurs sucres, il est constitué d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylène, liés par des liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glucosidiques. Les molécules de l'hémicellulose sont très hydrophiles et adhésives. Ces molécules sont facilement dissoutes dans substances alcalines et basiques.

L'épine dorsale de l'hémicellulose est similaire à celle de la cellulose mais peut avoir des liaisons croisées d'hexoses, (glucoses, mannoses, galactoses) et/ou de pentoses (xyloses et arabinoses) et également d'acide aromatique [9].



**Figure 3.** Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu. [10]

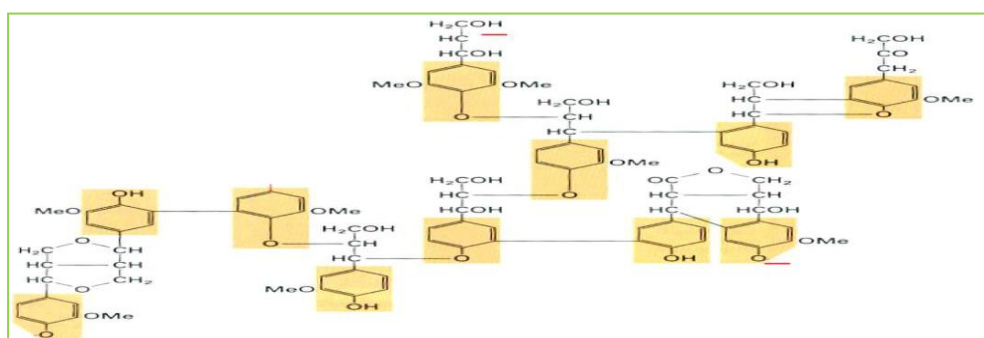
L'hémicellulose est liée à la cellulose par des liaisons hydrogène situées à la surface des microfibrilles. Les pectines et l'hémicellulose sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales.



**Figure 4.** Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales. [10]

### I.2.3. La lignine

C'est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques. On la trouve principalement dans les parois pecto-cellulosiques de certaines cellules végétales. Les lignines sont le deuxième biopolymère après la cellulose synthétisée sur la terre. La biomasse cumulée entre la cellulose et les lignines représente environ 70% de la biomasse totale. C'est un polymère insoluble dans l'eau.



**Figure 5.** Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes [10].

Chacun des composants décrits ici se trouve dans les végétaux dans une proportion spécifique. Ainsi, la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine peut déterminer dans une certaine mesure les propriétés d'un charbon activé obtenu à partir d'un matériel végétal donné.

## I.2. structure et nature chimique de la surface des charbons activés

### I.2.1. Charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant [11, 12] le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency comme une des meilleures technologies de « control environnemental » [13]. obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'Écorce de coco...).

Toutes matières premières organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif.

Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif [14]. Une fois ces matières premières sélectionnées, elles sont activée physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active.

### I.2.2. Matières premières

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale.

**Origine végétale :** Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :

- Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco [15, 16], Bagasse de canne à sucre [17, 18]
- Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz [19]

- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus [17, 20], Lignite [21].

**Origine animale :** Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair.

### I.2.3.Description et Propriété des charbons actifs

#### I.2.3.1.Description du CA

Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications :

##### I.2.3.1.1.Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ . Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides.



**Figure 6.** Charbon actif en poudre

##### I.2.3.1.2.Charbon actif en grain (CAG)

Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est forme de particules de 0,5 à 10 mm. Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique.



Figure 7. Charbon actif en grain

### I.2.3.2. propriété du charbon actif

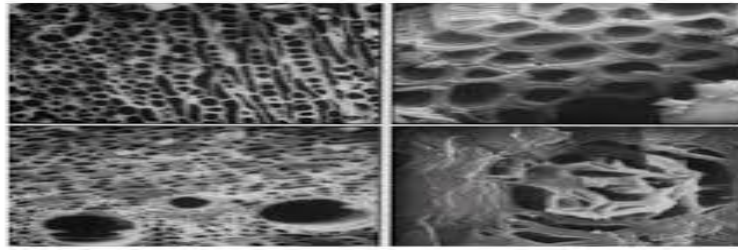
#### I.2.3.2.1. Structure du charbon actif

Selon la classification de [22] l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

Tableau 1 : Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC

Pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)
macropores	Supérieur à 50	0,2 - 0,8
mésopores	Comprise entre 2-50	0,02 - 0,1
micropores	Inférieur à 2	0,2 - 0,6

- **Les macropores** : agissent comme un agent de transport permettant aux molécules adsorbées d'atteindre les pores de plus petite taille situés à l'intérieur de la particule carbonée. Si les macropores ne sont pas importants quant à leur capacité à adsorber en grande quantité, ils interviennent de façon très importante sur la vitesse de diffusion vers les mésopores et les micropores.
- **Les micropores** : constituent la plus grande part de la surface intérieure et, de ce fait, la plupart de l'adsorption y est aisée. On considère qu'au moins 90% de la surface active d'un charbon est microporeuse.
- **Les mésopores** : qui découlent des macropores, agissent comme intermédiaire entre ceux-ci et les pores de petite taille.



**Figure 8.** Les pores du charbon actif

#### **I.2.3.2.2. Nature chimique de la surface d'un charbon activé**

A la surface des charbons activés on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activés est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [23, 24]. Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique. Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques ( $\text{Ph-COOH}$ ), phénoliques ( $\text{Ph-OH}$ ), carbonyliques ( $\text{Ph-C=O}$ ), anhydrides ( $\text{Ph-(C=O-O-O=C)}$ ), éther ( $\text{Ph(-O)-Ph'}$ ), quinone ( $\text{O=Ph=O}$ ) et lactoniques ( $\text{Ph-C=OO-Ph'}$ ). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [23, 25].

Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons  $\pi$  situées aux plans basaux.

Le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et, par conséquent, décroît la basicité à la surface [25, 26].

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés [27].

Le caractère acide et/ou basique de la surface d'un charbon activé est étudié par une variété de techniques [28, 29].

### I.3. Activation d'un précurseur

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température, l'activation permet d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [30].

#### I.3.1. Activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydant, sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

#### I.3.2. Activation chimique

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau traité préalablement est imprégné dans l'agent activant puis pyrolyse sous atmosphère inerte. Les agents utilisés sont :  $H_3PO_4$  [19, 31],  $ZnCl_2$  [32],  $KOH$  [33, 34],  $H_2SO_4$  etc.

La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule Etape. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles d'activation physique.

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramétrés de l'activation chimique, ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en termes de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés; les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité



difficilement prévisibles. L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique [35] comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés.

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activant sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final. Tseng et al. [33] ont montré que l'activation par KOH est plus efficace que par les agents classiques  $H_3PO_4$  et  $ZnCl_2$ .

### I.3.3. La Pyrolyse

La pyrolyse ou la carbonisation est un craquage thermique sans produits oxydants. Sous l'action de la chaleur, elle décompose la biomasse en en trois principales phases dont l'importance relative varie suivant les conditions opératoires.

- Une fraction de gaz non condensable ;(  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_nH_m$ .)
- Une fraction de gaz condensable, elle-même séparée deux phases : une phase aqueuse et organique, les goudrons ;
- Une fraction de résidu solide : le char composé majoritairement carboné.

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffèrent en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage. D'après les Études d'Elena Fernandez [36].

Selon la littérature [37] nous distinguons généralement deux types de pyrolyse.

- La pyrolyse conventionnelle (ou lente), généralement réalisée à des vitesses températures comprises entre 550 et 950 K avec des vitesses de chauffages comprises entre 0,1 et 1k/s.
- La pyrolyse rapide (ou flash), généralement réalisée à des températures comprises entre 1050 et 1250 K avec des vitesses de chauffages supérieures à 1000K/.

La pyrolyse est une Etape nécessaire pour transformer la matière en carbone. Le charbon issu de la matière organique d'origine végétale est très caractéristique : c'est une matière fibreuse qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par la matière organique. Pour être transformée en charbon active, la matière organique d'origine végétale doit être débarrassée de tous ces pores. Pour cela, on chauffe à de très haute

température entre 400 et 1000°C. La matière organique est détruite et on obtient un squelette carbone qui lui possède des propriétés particulières.

#### **I.4. charbon actif et adsorption**

Les charbons actifs qui sont employés comme adsorbants, ne sont pas utilisés pour enlever seulement les différents types de colorants [38, 39, 40, 41,] mais sont également employés pour enlever d'autres polluants organiques et inorganiques tels que les ions en métal [42, 43, 44], Les phénols [45, 46, 47], les hydrocarbures chlorés [48], les substances humiques [49], les composés organiques qui causent le goût et l'odeur [50, 51]...etc. Il est bien connu que l'adsorption par le charbon actif est une méthode efficace et commercialement applicable pour enlever la couleur et d'autres polluants des pertes de textile.

Il y a plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus d'agriculture, nous allons présenter quelques études. Parmi ces études, on cite :

El Nemr et al. [52] ont étudié l'adsorption de direct N bleu 106 sur CA synthétisé à partir de pelés d'orange, ils ont trouvé que ce CA a un avenir comme adsorbant pour l'élimination des colorants anioniques.

Dawood et Sen [53] ont étudié l'élimination de rouge gongo à partir des solutions aqueuses par pin cru et un cône de pin traité par un acide (HCl). Ils ont constaté que l'adsorption de rouge gongo sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de RG, le temps de contact, la température de système et elle diminue avec l'augmentation de pH de la solution et la quantité d'adsorbant utilisée.

Mr Mbaye GUEYE. [54] ont étudié l'adsorption de bleu de méthylène sur CA synthétisé à partir de la coque d'arachide et du bois d'eucalyptus imprégnées dans H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (25% et 35%), Ils constaté que la forte adsorption de BM sur les deux adsorbants sont due probablement à la présence d'un grand nombre de macrospores. Cette structure poreuse confère à CA une aptitude importante à l'adsorption de métaux lourds et leur rétention en vue de leur élimination.

## Chapitre II : Spectroscopie infrarouge FT-IR

### II.1. Introduction

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

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique de mesure qui utilise l'interaction de lumière IR avec les vibrations moléculaires et permet l'acquisition de spectres infrarouges. Le signal mesuré est un interférogramme. Le spectre IR est calculé en utilisant la transformée de fourrier [55].

### II.2. Historique

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

Les techniques d'analyses par Infrarouge à Transformée de Fourier ont fait leurs premiers pas au début des années 70[56].

### II.3. Définition

#### II.3.1. Infrarouge

Le nom infra signifie (du latin: « plus bas »), car l'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge [57]. Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La région limites entre 4000et 400  $\text{cm}^{-1}$  est la plus utile d'un point de vue pratique pour le chimiste [58].

#### II.3.2. Spectrométrie infrarouge

C'est une méthode d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques dans la région infrarouge. La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge ( $\lambda$  comprise entre 2.5 et 25  $\mu\text{m}$  soit  $\nu$  compris entre 0.04 et 0.4  $\text{cm}^{-1}$ ). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte digitale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques .Ces absorptions provoquent des vibrations et des rotations moléculaires. Les vibrations sont

essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels qui peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [59].

## II.4. Base et Théorie

### II.4.1. Phénomène d'absorption

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

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

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

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

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

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

$\Delta E_{vib}$  est de l'ordre de  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $5 \text{ kcal mol}^{-1}$ )

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

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

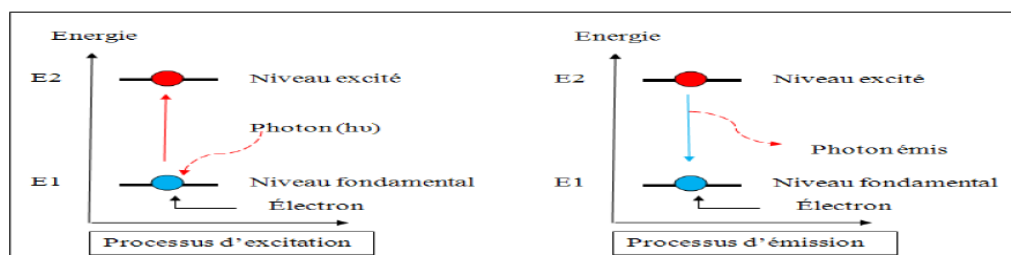
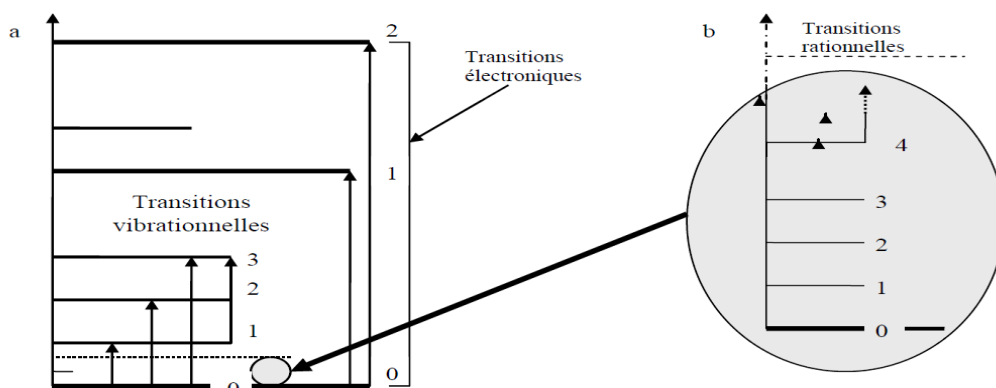


Figure 9. Phénomène d'absorption

Ces énergies sont quantifiées, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent prendre que des valeurs discrètes, et la lumière émise par l'équipement ne sera absorbée par l'échantillon que si elle permet à la molécule constituant cet échantillon de passer de son état énergétique initial **E1** à un état énergétique supérieur **E2**, l'énergie apportée par le quantum de lumière  $h\nu$  étant exactement égale à la différence d'énergie (**E2 - E1**) entre les deux états. Il y aura alors, à cette fréquence  $\nu$ , affaiblissement du rayonnement continu émis par l'appareil, et donc apparition d'une bande d'absorption [60].



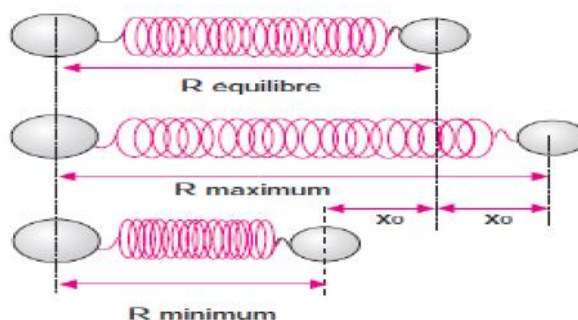
**Figure 10.** États stationnaires des énergies électronique et vibrationnelle (a) et rotationnelle (a et b) et transitions entre les niveaux correspondants [60]

**II.4.2. Modèle simplifié des interactions vibrationnelles**

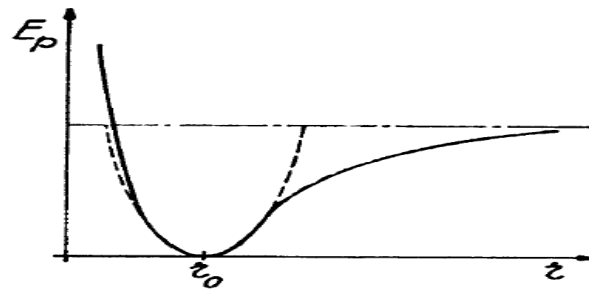
L'absorption infrarouge par la molécule met en jeu deux types de vibration :

- Vibration d'élongation correspondant à l'étirement d'une liaison A - B, notée  $\nu_{AB}$
- Vibration de déformation (ou flexion) correspondant à la variation d'un angle de valence, notée  $\delta_{AB}$  [61].

**Modèle harmonique**



**Figure 11.** Une molécule diatomique représente l'oscillateur



**Figure 12.** Courbe de Morse l'oscillateur sous la forme d'un oscillateur harmonique

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

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

Avec

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

L'énergie mécanique de vibration de ce modèle simple  $E_{\text{vib}}$ , peut varier de manière continue. Après une élongation  $\Delta x_0$  faible (mais quelconque), par rapport à la distance d'équilibre  $R_e$ , elle vaut :

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

Pour une liaison :

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

Avec :

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

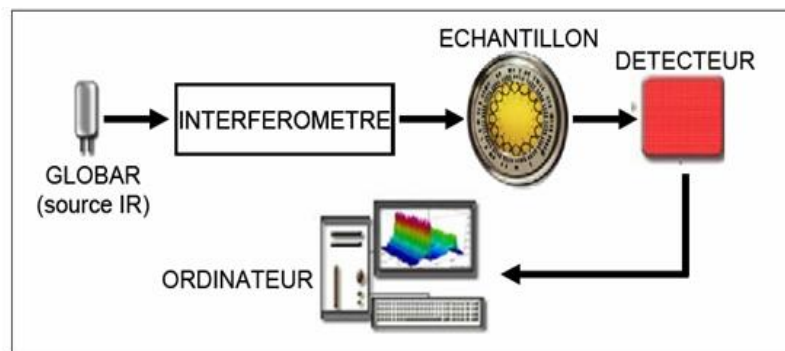
Une liaison, dont la fréquence de vibration est  $\nu$ , pourra absorber une radiation lumineuse à condition que sa fréquence soit identique. Son énergie s'accroîtra du quantum  $\Delta E = h\nu$ . Selon cette théorie, l'expression simplifiée donne les valeurs possibles de  $E_{\nu_{\text{vib}}}$  :

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

$V = 0, 1, 2, \dots$ , est appelé nombre quantique de vibration. Il ne peut varier que d'une unité ( $\Delta V = +1$ , transition dite de « simple quantum »). Les différentes valeurs de l'expression a.3 sont séparées par un même intervalle  $\Delta E_{\text{vib}} = h\nu$  [62].

## II.5. Généralités sur la spectroscopie FT-IR

### II.5.1. Description d'un spectromètre FT-IR



**Figure 13.** Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

Un spectromètre à transformée de Fourier comporte essentiellement cinq parties (**Figure 13**) :

- Une source lumineuse,
- Un dispositif permettant de générer les interférences (l'interféromètre).
- Un compartiment d'échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires dépendant du mode des mesures et de la nature de l'échantillon.
- Un détecteur ou capteur photosensible : les détecteurs les plus utilisés sont : les détecteurs (DTGS) et les détecteurs (MCT) à l'azote liquide.
- Le convertisseur qui transforme le signal analogique en un signal numérique [63].

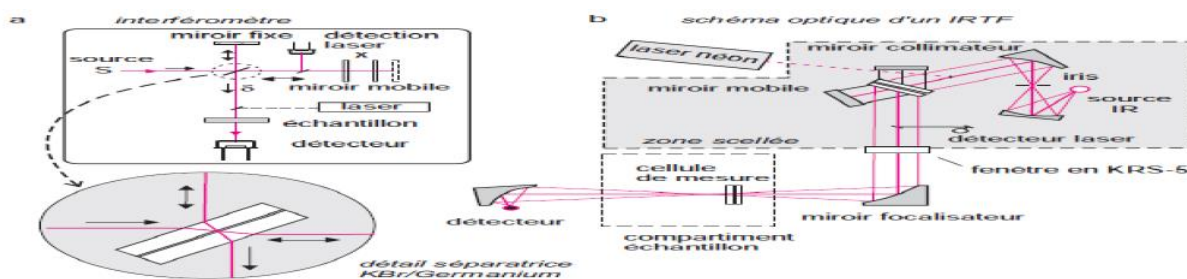
### II.5.2. Principe de fonctionnement du spectromètre FT-IR

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

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

Lorsque sa position est telle que les chemins empruntés par les deux faisceaux ont même longueur, la composition de la lumière sortant de l'interféromètre est identique à la lumière qui y entre. Par contre, lorsque le miroir mobile quitte cette position particulière, la lumière sortante a une composition spectrale qui dépend du déphasage entre les deux voies : le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'un *interférogramme*,  $(\text{Int. totale}) = f(\delta)$ ,  $\delta$  représentant la différence de trajet optique entre les deux voies. La gestion du banc optique et l'acquisition des données est réalisée par une interface électronique spécifique. Pendant le déplacement du miroir, un convertisseur ADC échantillonne l'interférogramme sous forme de milliers de points. Chacune de ces valeurs correspond à une position du miroir et représente l'intensité globale qui a traversé l'échantillon. Il s'agit formellement du second membre d'une formidable équation linéaire dont les termes correspondent aux intensités des  $n$  différentes longueurs d'onde (choisies en nombre fini) pour la position considérée du miroir et après absorption par l'échantillon. À partir de ces milliers de valeurs, un microprocesseur spécialisé exécute, en moins de temps qu'il ne faut pour le dire, le calcul d'une matrice géante en suivant un algorithme particulier de transformée de Fourier rapide, dû à Cooley, pour conduire aux amplitudes de chaque longueur d'onde de la bande spectrale étudiée. Compte tenu d'un facteur de résolution imposé par la méthode de calcul, on obtient la représentation classique du spectre  $I = f(\lambda)$  ou  $I = f(\nu)$ . Selon le théorème de Nyquist, il faut au moins deux points par période pour retrouver, par calcul, une longueur d'onde donnée du spectre. Pour obtenir le spectre d'un échantillon, équivalent à celui obtenu avec un appareil double faisceau, on enregistre deux spectres des intensités transmises : le premier, *sans échantillon* (fond d'absorption, *background* en anglais) et le second, *avec l'échantillon*. Le spectre traditionnel, en % de  $T$ , est issu de la comparaison des deux spectres précédents [62].





**Figure 14.** Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier [62].

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- *Informations qualitatives* : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- *Informations quantitatives* : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres.

### II.5.3. Les applications industrielles

La Spectroscopie FT-IR est largement utilisée en raison de sa fiabilité et sa polyvalence d'analyser de nombreux types des échantillons. Le spectromètre FT-IR est souvent le premier instrument utilisé pour identifier un polymère ou un composé organique inconnu. Dans les industries de raffinages et pétrochimiques, la spectroscopie FT-IR permet d'identifier les résines, les résidus, les aromatiques etc. [64]

### III. Procédure expérimentale

#### III.1. Préparation d'adsorbant (charbon actif)

##### III.1.1. Préparation d'un produit brute

On commence par le rinçage du marc de raisin avec l'eau, ensuite a été lavé avec de l'eau distillée à la température ambiante, et complètement séché à 110°C pendant 24 h, avec une perte de poids d'environ 10%. Après en doit écraser notre produit et faire le tamisage.

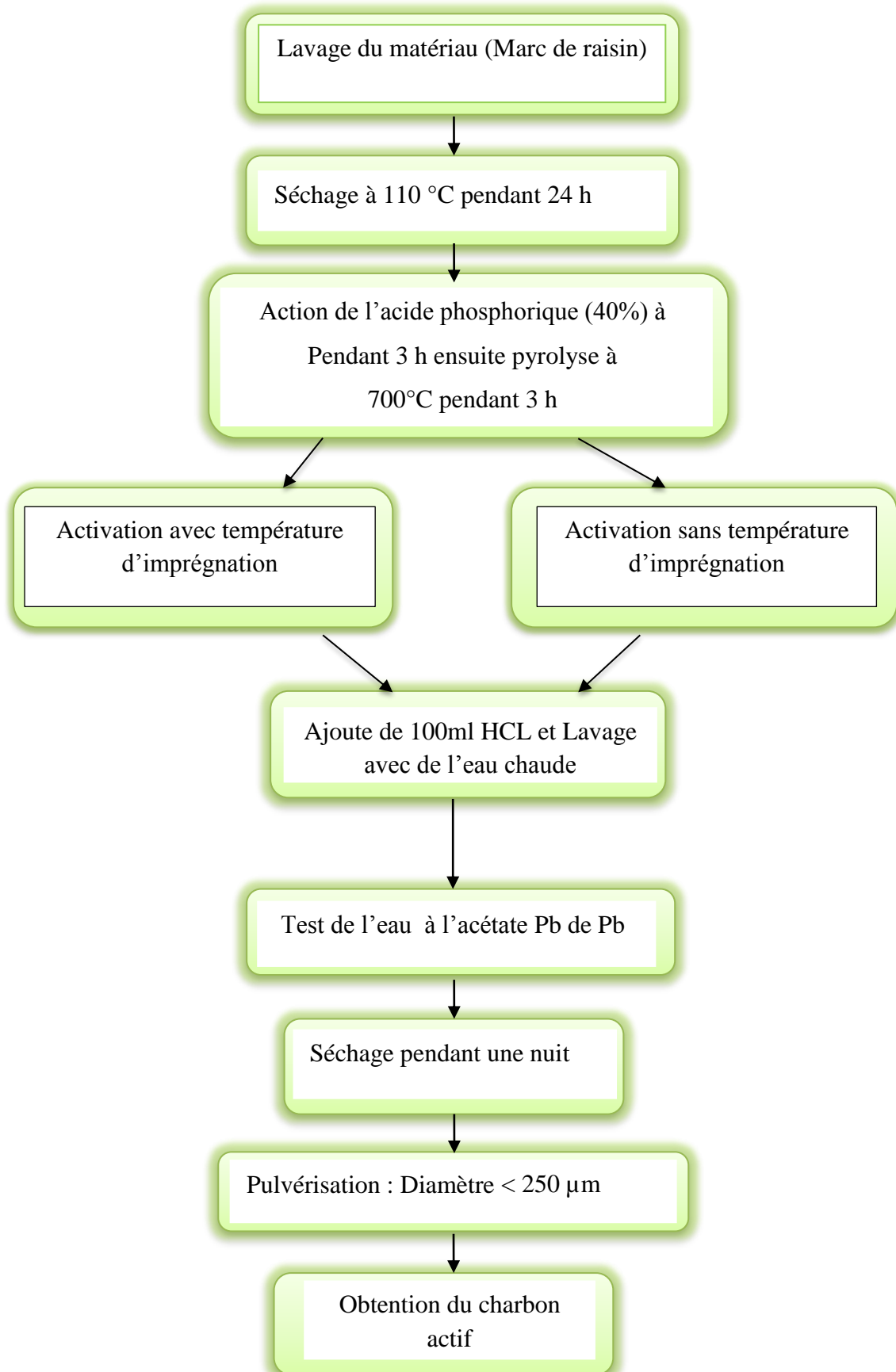


Figure 15. Image de produit brute du marc de raisin avant et après

##### III.1.2. Préparation d'un charbon actif

###### III.1.2.1. Activation chimique

Pour commencer la préparation de charbon en besoin d'une solution de  $H_3PO_4$  de 40% et HCL de 0.1 N. Le Marc de raisin subit ensuite une activation chimique par un agent déshydratant, qui n'est que l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  dont la pureté est de 40% m/m. Le matériau est imprégné pendant 3 heures (à une température de 170°C et un autre sans température d'imprégnation). Après filtration et séchage, les matériaux sont pyrolysés à 700°C pendant 3 heures puis lavé avec HCl (0,1N) suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à test négatif à l'acétate de plomb ou à pH neutre. Les charbons obtenus sont ensuite séché dans l'étuve à 110°C pendant une nuit. Les particules des charbons obtenues vont être tamisées à une granulométrie de 250  $\mu m$ . Finalement, les charbons actifs seront stockés dans des récipients hermétiques confinés dans un dessiccateur. Ainsi ils sont prêts à l'emploi. La figure 16 montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation et d'activation.



**Figure 16.** Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.

### III.1.2.2. Pyrolyse

Mettre la poudre de marc de raisin dans les creusets au four de NABERTHERM (300° à 3000°C) à 700°C pendant 3h, puis lavé avec l'eau distillée chaude jusqu'à atteindre un pH neutre. Après l'avoir séché dans l'étuve à 100°C pendant 24h, l'échantillon est tamisé et prêt à être utilisé.

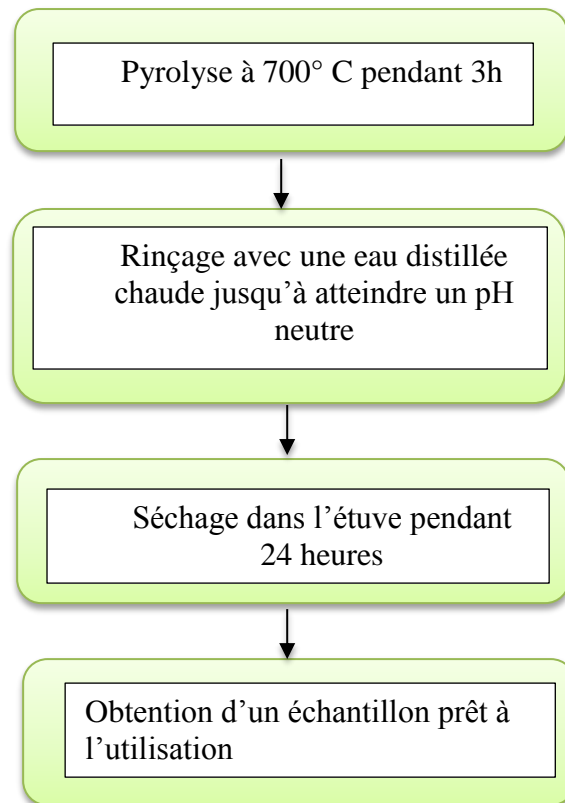


Figure 17. Schéma sur les étapes de préparation d'un charbon actif

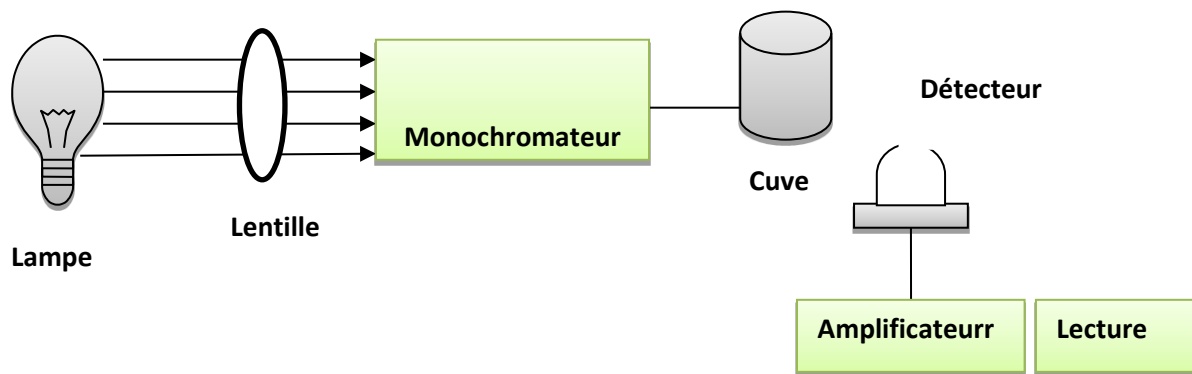
### III.2.spectrophotométrie UV-visible

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

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

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

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



**Figure 18.** Spectrophotomètre simplifié

Le spectrophotomètre est constitué :

- D'une source lumineuse polychromatique (lumière blanche émise par une lampe à filament de tungstène).
- D'un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde à partir de la lumière blanche, il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche, la sélection se fait à l'aide d'une fente.
- D'une cuve, elle contient soit l'échantillon soit la référence, la longueur de la cuve est définie (1, 2, 4 ou 5cm de trajet optique), elle doit être transparente aux radiations d'étude, elle est soit en verre, en plastique soit en quartz.

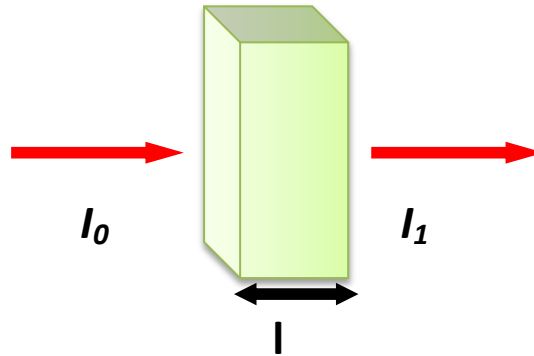
- Détecteur ou récepteur physique, il reçoit le flux transporté par la radiation quasi monochromatique issue de la fente de sortie du monochromateur et le transforme en un courant mesurable.
- Un appareil de mesure ou l'enregistreur, il reçoit directement ou par l'intermédiaire d'un amplificateur le courant délivré par le récepteur.

### III.2.1. Loi d'absorption

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

#### III.2.1.1. Loi de Beer-Lambert

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



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

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

Avec :

T : Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I,  $I_0$  : Intensité du faisceau émergent et incident.

$l$  : Épaisseur de la cuve.

$\varepsilon$  : Coefficient spécifique d'absorbance.

### III.3. Méthode de caractérisation

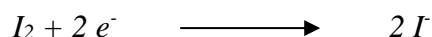
#### III.3.1. Indice d'iode

##### III.3.1.1. Définition

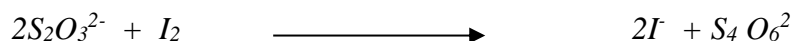
L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon. L'indice d'iode est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbat à une concentration résiduelle de 0,02N.

##### III.3.1.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. L'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



##### III.3.1.3. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé **KI** et on les dissout dans la quantité d'eau, la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé **I<sub>2</sub>** et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium **Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O**, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée à 1 litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge

**III.3.1.4. Détermination de l'indice d'iode :**

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque charbon actif, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (v / v).
- 2- Une solution d'iode 0,1 N.
- 3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm<sup>3</sup> de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter pendant 30 secondes rigoureusement, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm<sup>3</sup> du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm<sup>3</sup> du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm<sup>3</sup>, titrer avec Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm<sup>3</sup> d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left( \frac{0,01}{R} \right)^{0,165}$$

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m}$$

**III.3.2. Indice de bleu de méthylène****III.3.2.1. Définition**

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [65]. L'indice du BM donne une idée sur la surface disponible



pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est  $130 \text{ \AA}^2$  [66].

### III.3.2.2. Réactifs

- Bleu de Méthylène
- Acide acétique fumant

### III.3.2.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

Pour préparer une solution d'acide acétique 0.25% pipeter 2.5 ml d'acide acétique fumant dans 900 ml d'eau distillée et diluer jusqu'à 1L.

Pour préparer une solution de Bleu de Méthylène 1200 mg/L, peser 1.2 g de BM, le dissoudre dans 100 ml d'acide acétique (50%) et diluer à 1 L.

Préparer une solution intermédiaire de 120 mg/L (100 ml) en diluant avec la solution d'acide acétique 0.25%.

Pipeter 10-7,5-5 et 2,5 mL de solution de BM (120mg/L), les mettre dans des fioles 100 mL et diluer avec la solution d'acide acétique 0.25%.

Les concentrations correspondantes sont : 12000, 9000, 6000 et 3000  $\mu\text{g/L}$  qui servent à préparer la courbe d'étalonnage à  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .

#### III.3.2.3.1. procédure

Peser 0,1 g de charbon actif, ajouter 25 mL de la solution de BM 1200 mg/L et agiter pendant 30 minutes, une fois terminer mettre dans les tube pour introduire dans centrifugeuse pendant 15 minutes.

Filtrer et analyser à  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .

#### III.3.2.3.2. calculs

$$\text{Quantité de BM adsorbée en mg/g} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} = \frac{(1200 - C_{eq})0,025}{0,1}$$

### III.4. Méthode d'analyse par spectroscopie FT-IR

#### III.4.1. Appareillage

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

- Une source de rayonnement.
- Un dispositif permettant de séparer les longueurs d'onde.
- Un module d'analyse.
- Un ou plusieurs capteurs photosensibles Le spectromètre IRTF utilisé pour cette étude est de marque SHIMADZU IRPrestige-21.

L'FTIR est couplé à différents modules :

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

##### III.4.1.1. Spectroscopie IRTF de transmission/absorption

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

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

##### •Préparation de l'échantillon

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

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



- 1 Piston
- 2 Pastilles métalliques
- 3 Cylindre
- 4 Echantillon de KBr
- 5 Branchement du vide
- 6 Montage du moule à pastiller

**Figure 19.** Moule à pastiller

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



**Figure 20.** La pastilleuse

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

#### III.4.2. Mesures des spectres FT-IR

Le spectromètre FT-IR est mis sous tension, lorsque les trois options s'affichent à gauche de l'écran (KBr, Laser et Lamp Infrad), nous pouvons commencer les mesures. Nous

avons mesurés les spectres dans le domaine de l'infrarouge moyen (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) en mode transmittance, avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$  et un nombre de scan égal à 16.

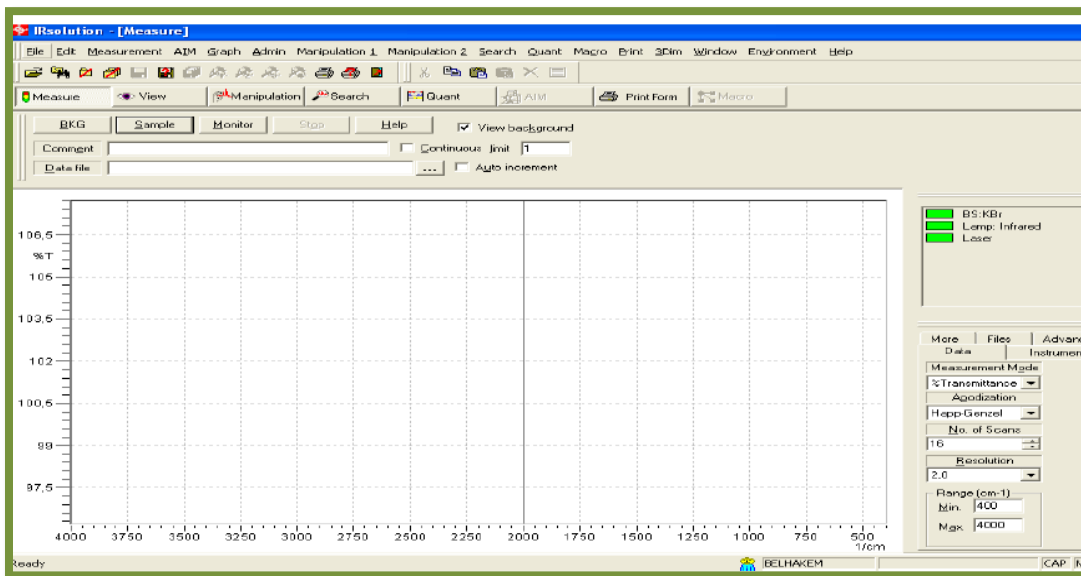


Figure 21. L'initiation de l'appareille FT-IR

### III.4.2.1. Correction et traitement de spectre

Les spectres FT-IR contiennent des informations qui présentent un intérêt analytique. D'une manière générale, les spectres sont collectés point par point, numérisés et traités par des logiciels spécifiques.

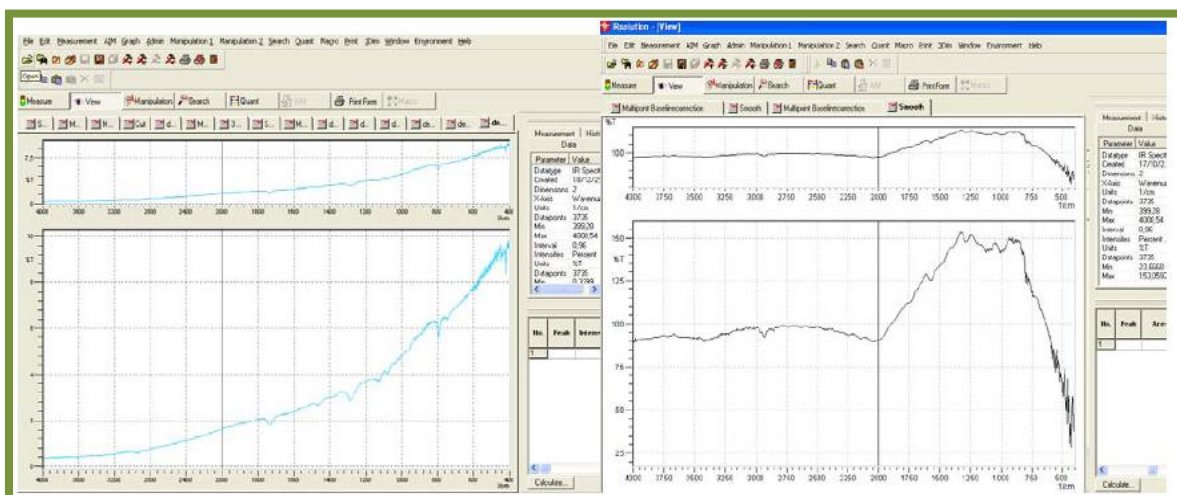


Figure 22. Spectre FT-IR sans correction

### III.4.2.2. Correction atmosphérique

Les bandes d'absorptions résiduelles du gaz carbonique atmosphérique ( $\text{CO}_2$ ) situées entre 2386 et 2284  $\text{cm}^{-1}$  sont éliminées de tous les spectres sélectionnés.

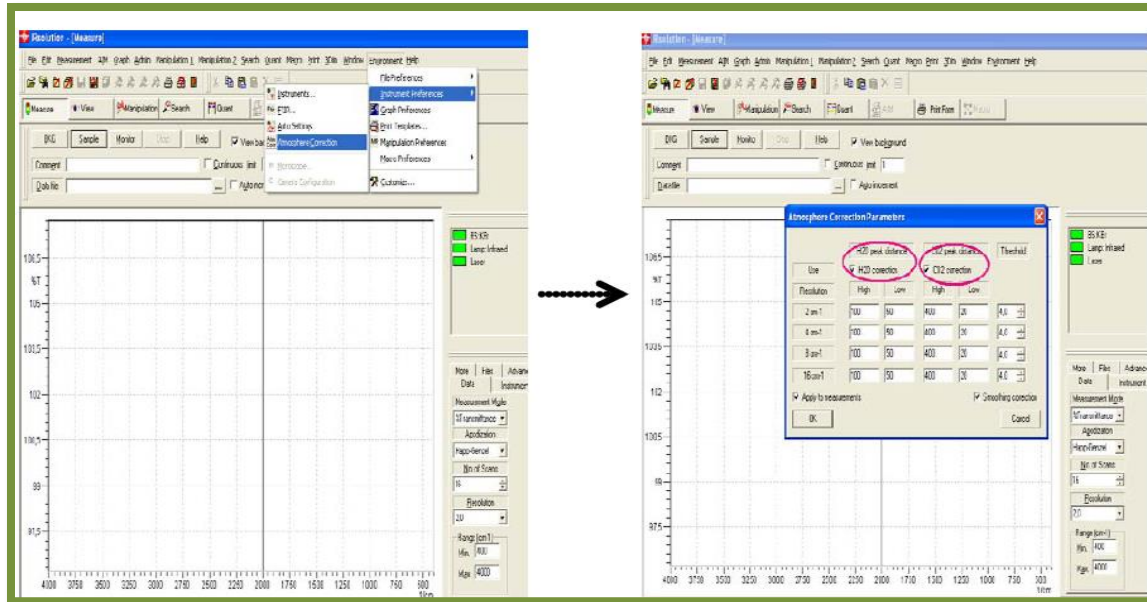


Figure 23. Correction atmosphérique

### III.4.2.3. Correction de la ligne de base

Ces phénomènes dépendent de la longueur d'onde et de l'épaisseur de l'échantillon. L'opération de correction de la ligne de base est nécessaire. Le choix des paramètres de correction de la ligne de base doit prendre en compte la perte minimale d'information.

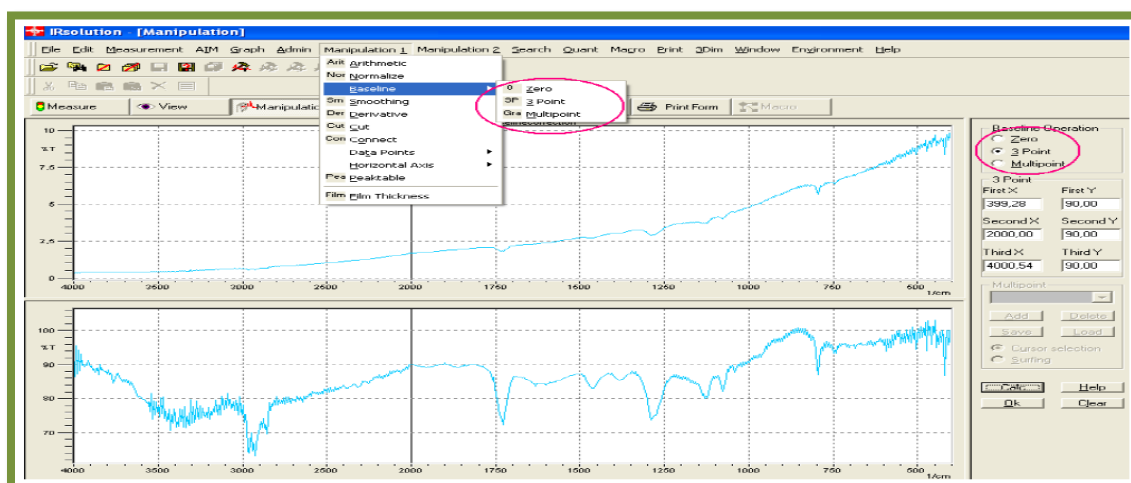


Figure 24. Correction de la ligne de base

III.4.2.4. Lissage

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

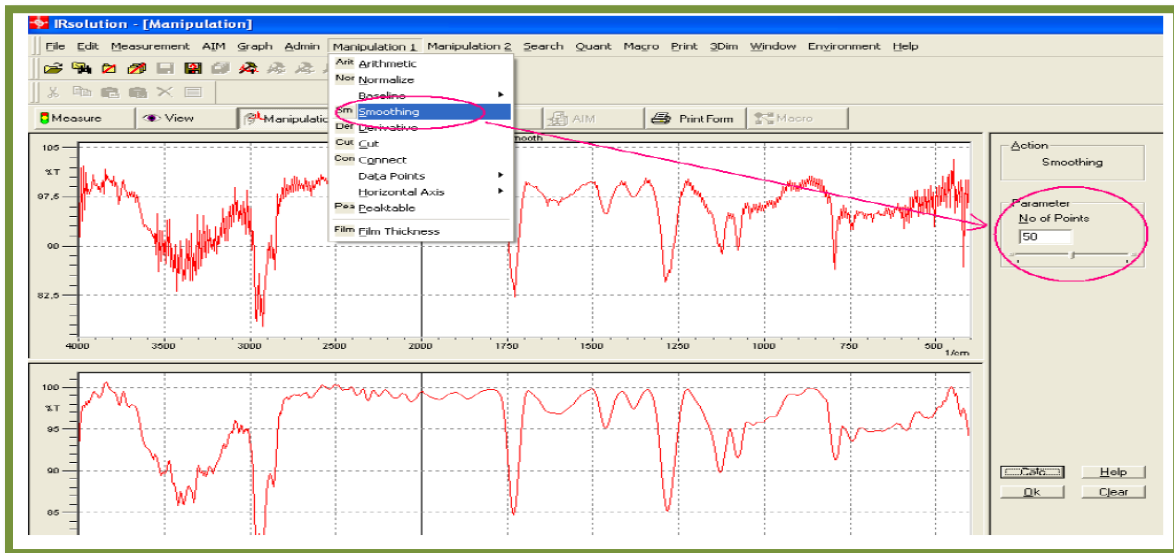


Figure 25. Elimination de brut du spectre FT-IR

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

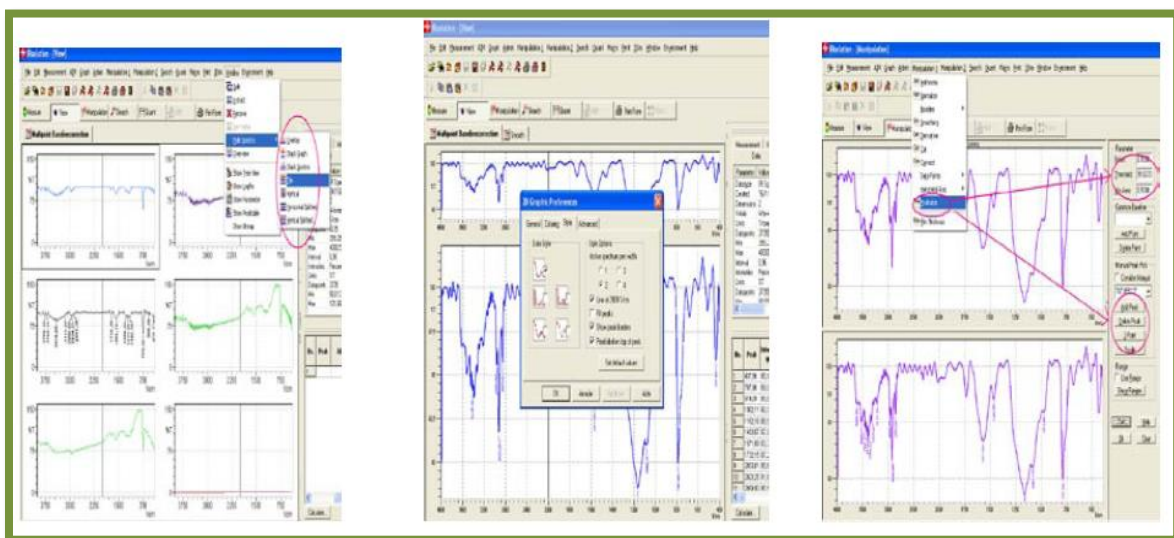


Figure 26. Opérations de correction des spectres

### **V.3.1.Effet de la concentration solide/liquide**

Un autre facteur influençant les propriétés de l'adsorption est la dose du charbon actif, car elle permet de déterminer le degré de l'adsorption et aussi de connaître le coût du charbon actif par unité de solution traitée.

### **V.3.2. Effet du pH**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent.

### **V.4. Cinétique d'adsorption**

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

## Liste des figures

<b>Figure 1.</b> Représentation schématique d'une liaison $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4) de glucose (cellulose).....	3
<b>Figure 2.</b> Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en micro fibrilles.....	3
<b>Figure 3.</b> Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu. [10].....	4
<b>Figure 4.</b> Structure et interconnections des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales. [10].....	5
<b>Figure 5.</b> Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes [10].....	5
<b>Figure 6.</b> Charbon actif en poudre .....	7
<b>Figure 7.</b> Charbon actif en grain.....	8
<b>Figure 8.</b> Les pores du charbon actif.....	9
<b>Figure 9.</b> Phénomène d'absorption.....	14
<b>Figure 10.</b> États stationnaires des énergies électronique et vibrationnelle (a) et rotationnelle (a et b) et transitions entre les niveaux correspondants [6] .....	15
<b>Figure 11.</b> Une molécule diatomique représente l'oscillateur.....	15
<b>Figure 12.</b> Courbe de Morse l'oscillateur sous la forme d'un oscillateur harmonique.....	16
<b>Figure 13.</b> Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.....	17
<b>Figure 14.</b> Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier [8]. .....	19
<b>Figure 15.</b> Image de produit brute du marc de raisin avant et après.....	20
<b>Figure 16.</b> Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.....	21
<b>Figure 17.</b> Schéma sur les étapes de préparation d'un charbon actif.....	22
<b>Figure 18.</b> Spectrophotomètre simplifié.....	23



<b>Figure 19.</b> Moule à pastiller.....	<b>29</b>
<b>Figure 20.</b> La pastilleuse.....	<b>29</b>
<b>Figure 21.</b> L'initiation de l'appareille FT-IR.....	<b>30</b>
<b>Figure 22.</b> Spectre FT-IR sans correction.....	<b>30</b>
<b>Figure 23.</b> Correction atmosphérique.....	<b>31</b>
<b>Figure 24.</b> Correction de la ligne de base.....	<b>31</b>
<b>Figure 25.</b> Elimination de brut du spectre FT-IR.....	<b>25</b>
<b>Figure 26.</b> Opérations de correction des spectres.....	<b>25</b>
<b>Figure 27.</b> Spectres FT-IF de marc de raisin brute, pyrolyse, pyrolyse après activation chimique par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à 40% et activé chimiquement par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à 40%.....	<b>34</b>
<b>Figure 28.</b> Spectre FT-IR ATR des charbons actifs préparés avec et sans température d'imprégnation par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à 40%.....	<b>37</b>
<b>Figure 29.</b> Spectre FT-IR ATR des charbons actifs préparés par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à 40% avant et après pyrolyse.....	<b>40</b>
<b>Figure 30.</b> Histogramme d'indice d'iode.....	<b>43</b>
<b>Figure 31.</b> Courbe étalonnage de BM.....	<b>43</b>
<b>Figure 32.</b> Histogramme des valeurs de quantité de BM .....	<b>44</b>



## Liste des tableaux

<b>Tableau 1 :</b> Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC	8
<b>Tableau 2.</b> Comparaison de l'étude de l'effet activation chimique	36
<b>Tableau 3.</b> Comparaison de l'étude de l'effet de pyrolyse	39
<b>Tableau 4.</b> Comparaison de l'étude de l'effet de pyrolyse	42
<b>Tableau 5.</b> Les valeurs d'indice d'iode	42
<b>Tableau 6.</b> Absorbance de BM	43
<b>Tableau 7.</b> Les valeurs de quantité de BM	44

## Chapitre IV. Résultats et Discussions

### IV .1. Interprétation des spectres

L'analyse par infrarouge est utilisée afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface du charbon.

Notre but est d'étudier de plusieurs effets sur le charbon actif

1. Etude de l'effet d'activation chimique, cette étude conférée la différence de groupement fonctionnel à la surface de charbon actif à partir d'utilisation d'un agent active ou non.
2. Etude de l'effet de pyrolyse, leur utilisation ou pas dans mécanisme d'activation donne une différence toujours dans les groupements fonctionnels
3. Etude de l'effet de la température d'imprégnation, on va étudier la différence de charbon activé par température et notre sans température.

#### IV .1.1. Etude de l'effet d'activation chimique

Le spectre infrarouge des charbons actifs sont reportés sur les figures 27, on fait une comparaison entre les 4 adsorbants qui sont :

- Charbon activé chimiquement par  $H_3PO_4$ .
- Charbon pyrolyse après activé chimiquement par  $H_3PO_4$ .
- Charbon pyrolyse.
- Brute.

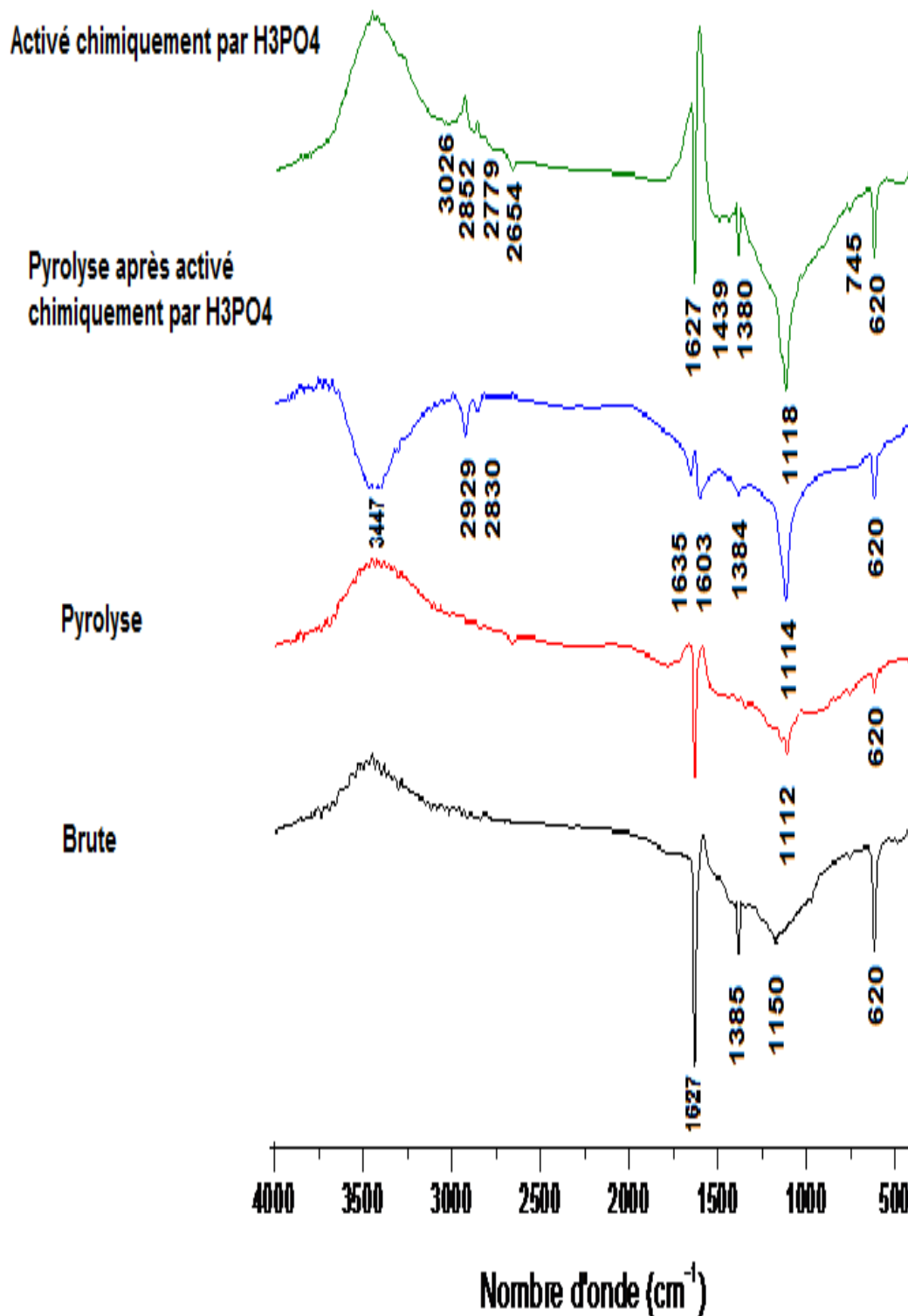


Figure 27. Spectres FT-IF de marc de raisin brute, pyrolyse, pyrolyse après activation chimique par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 40% et activé chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 40%

**Pour activé chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

- un pic est observé à 620 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations de déformation du C-H.
- Un faible pic à 745 cm<sup>-1</sup> correspond à élément phosphorique.
- Un pic d'intensité moyenne est observé à 1118 cm<sup>-1</sup> correspondant aux groupements phosphates.
- Dans le domaine 1300 à 1450 cm<sup>-1</sup>, on observe un pic faible à 1380 et 1439 cm<sup>-1</sup> correspondants aux la liaison de CH<sub>3</sub>.
- on observe un pic d'intensité moyenne à 1627 cm<sup>-1</sup> correspondants à la liaison C=C ou une structure aromatique.
- Dans le domaine 2600-3050 cm<sup>-1</sup>, des pics sont observés à 2654 et 2779 cm<sup>-1</sup> Et aussi à 2852 et 3026 cm<sup>-1</sup> correspondant au groupe CH<sub>2</sub>.

**Pour pyrolyse après activé chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

- un pic est observé à 620 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations de déformation du C-H.
- Un pic d'intensité moyenne est observé à 1114 cm<sup>-1</sup> correspondant aux groupements phosphates.
- On observe un faible pic à 1384 cm<sup>-1</sup> correspondants aux la liaison de CH<sub>3</sub>.
- Dans le domaine 1600-1650 cm<sup>-1</sup>, deux bandes proches sont observés à 1603 et 1635 cm<sup>-1</sup> correspondant au la liaison C=C.
- Deux faibles pics observés à 2830 et 2929 cm<sup>-1</sup> correspondant au groupe CH<sub>2</sub>.
- Un pic assez net à 3447 cm<sup>-1</sup> peut être attribué aux vibrations d'élongation des liaisons O-H.

**Pour pyrolyse**

- Un pic est observé à 620 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations de déformation du C-H.
- Un pic de faible 'intensité est observé à 1112 cm<sup>-1</sup> correspondant aux groupements phosphates.
- On observe un pic d'intensité moyenne à 1627 cm<sup>-1</sup> correspondants à la liaison C=C ou une structure aromatique.

**Pour brute**

- Un pic est observé à  $620\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de déformation du C-H.
- Un pic de faible intensité est observé à  $1150\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements phosphates.
- On observe un pic d'intensité moyenne à  $1385\text{ cm}^{-1}$  correspondants aux la liaison de  $\text{CH}_3$ .
- On observe un pic d'intensité moyenne à  $1627\text{ cm}^{-1}$  correspondants à la liaison C=C ou une structure aromatique.

D'après l'interprétation des spectres en observé que le charbon qui activé chimiquement possède plusieurs nombre des groupements fonctionnels que les deux autre.

Donc le charbon qui activé chimiquement mieux comme adsorbant que les autre.

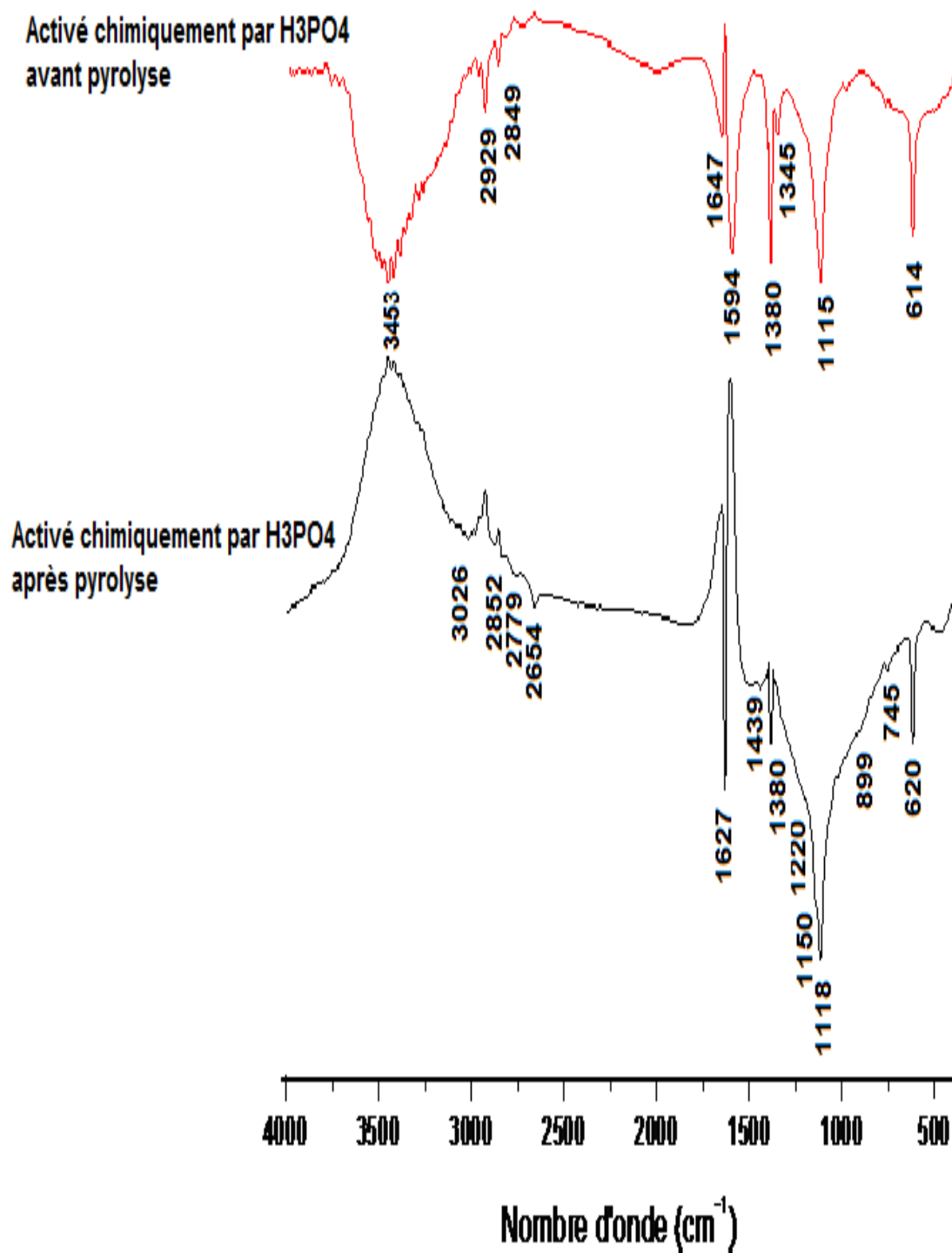
		Brute	Pyrolyse	Activé par $\text{H}_3\text{PO}_4$	Pyrolyse après Activé par $\text{H}_3\text{PO}_4$
Vibration moléculaire	Liaison O-H	/	/	/	$3447\text{ cm}^{-1}$
	Liaison C=C	$1627\text{ cm}^{-1}$	$1627\text{ cm}^{-1}$	$1603\text{ et }1635\text{ cm}^{-1}$	$1627\text{ cm}^{-1}$
	Liaison P-	$1150\text{ cm}^{-1}$	$1112\text{ cm}^{-1}$	$1114\text{ cm}^{-1}$	$1118\text{ cm}^{-1}$

**Tableau 2.** Comparaison de l'étude de l'effet activation chimique

#### IV .1.2. Etude de l'effet pyrolyse

Le spectre infrarouge des charbons actifs sont reportés sur les figures 28, on fait une comparaison entre les 2 adsorbants qui sont :

- Activé chimiquement par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  avant pyrolyse.
- Activé chimiquement par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  après pyrolyse.



**Figure 28.** Spectre FT-IR ATR des charbons actifs préparés par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 40% avant et après pyrolyse



**Pour activé chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avant pyrolyse**

- Un pic est observé à 614 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations de déformation du C-H.
- Un pic d'intensité moyenne est observé à 1115 cm<sup>-1</sup> correspondant aux groupements phosphates.
- On observe deux pics d'intensité moyenne à 1345 et 1380 cm<sup>-1</sup> correspondants aux la liaison de CH<sub>3</sub>.
- On observe deux pics d'intensité moyenne à 1594 et 1647 cm<sup>-1</sup> correspondants à la liaison C=C ou une structure aromatique.
- Deux faibles pics observés à 2849 et 2929 cm<sup>-1</sup> correspondant au groupe CH<sub>2</sub>.
- Un pic assez net à 3447 cm<sup>-1</sup> peut être attribué aux vibrations d'élongation des liaisons O-H.

**Pour activé chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> après pyrolyse**

- Un pic est observé à 614 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations de déformation du C-H.
- Deux faibles pics à 745 et 899 cm<sup>-1</sup> correspondent à élément phosphorique.
- des pics de forte intensité sont observés à 1118, 1150 et 1220 cm<sup>-1</sup> correspondant aux groupements phosphates.
- On observe deux pics d'intensité moyenne à 1380 et 1439 cm<sup>-1</sup> correspondants aux la liaison de CH<sub>3</sub>.
- On observe deux pics d'intensité moyenne à 1627 cm<sup>-1</sup> correspondants à la liaison C=C ou une structure aromatique.
- Dans le domaine 2600-3050 cm<sup>-1</sup>, des pics sont observés à 2654 et 2779 cm<sup>-1</sup> Et aussi à 2852 et 3026 cm<sup>-1</sup> correspondant au groupe CH<sub>2</sub>.

D'après l'interprétation des spectres en observé que le charbon qui activé chimiquement avant pyrolyse possède plusieurs nombre des groupements fonctionnels que l'autre.

Donc effet de mécanisme de l'activation d'un charbon conféré que la pyrolyse éliminé quelque groupement fonctionnels.

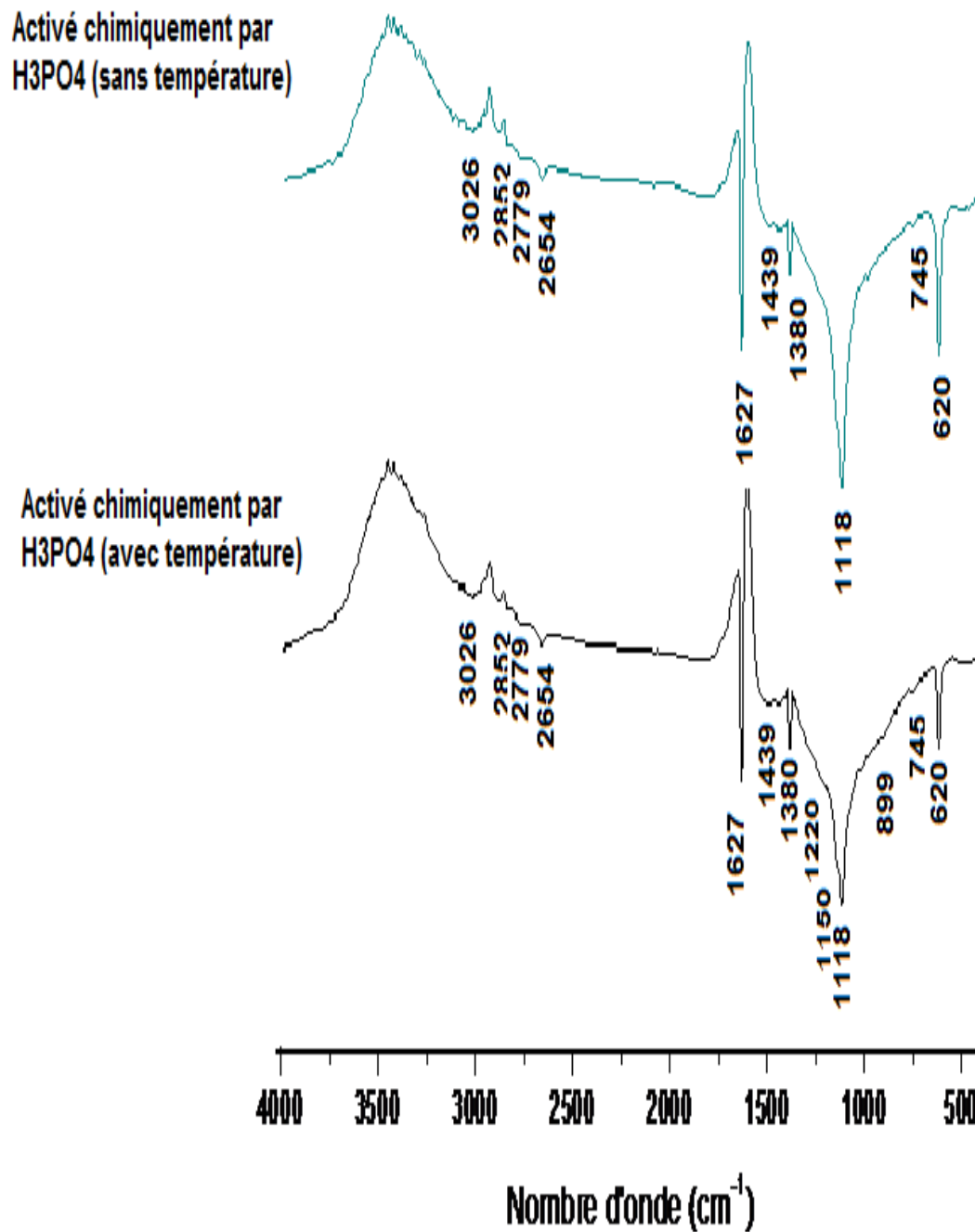
		Activé chimiquement par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> avant pyrolyse	Activé chimiquement par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> après pyrolyse
Vibration moléculaire	Liaison O-H	3453 cm <sup>-1</sup>	/
	Liaison C=C	1594 et 1647 cm <sup>-1</sup>	1627 cm <sup>-1</sup>
	Liaison P-	1115 cm <sup>-1</sup>	1118, 1150 et 1220 cm <sup>-1</sup>

**Tableau 3.** Comparaison de l'étude de l'effet de pyrolyse

#### IV .1.3. Etude de l'effet d'imprégnation

Le spectre infrarouge des charbons actifs sont reportés sur les figures 29, on fait une comparaison entre les 2 adsorbants qui sont :

- Activé chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sans température.
- Activé chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avec température.



**Figure 29.** Spectre FT-IR ATR des charbons actifs préparés avec et sans température d'imprégnation par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 40%

**Pour Activé chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sans température.**

- un pic est observé à 620 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations de déformation du C-H.
- Un faible pic à 745 cm<sup>-1</sup> correspond à élément phosphorique.
- Un pic d'intensité moyenne est observé à 1118 cm<sup>-1</sup> correspondant aux groupements phosphates.
- Dans le domaine 1300 à 1450 cm<sup>-1</sup>, on observe un pic faible à 1380 et 1439 cm<sup>-1</sup> correspondants aux la liaison de CH<sub>3</sub>.
- on observe un pic d'intensité moyenne à 1627 cm<sup>-1</sup> correspondants à la liaison C=C ou une structure aromatique.
- Dans le domaine 2600-3050 cm<sup>-1</sup>, des pics sont observés à 2654 et 2779 cm<sup>-1</sup> Et aussi à 2852 et 3026 cm<sup>-1</sup> correspondant au groupe CH<sub>2</sub>.

**Pour Activé chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avec température.**

- Un pic est observé à 620 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations de déformation du C-H.
- Deux faibles pics à 745 et 899 cm<sup>-1</sup> correspondent à élément phosphorique.
- des pics de forte intensité sont observés à 1118, 1150 et 1220 cm<sup>-1</sup> correspondant aux groupements phosphates.
- On observe deux pics d'intensité moyenne à 1380 et 1439 cm<sup>-1</sup> correspondants aux la liaison de CH<sub>3</sub>.
- On observe deux pics d'intensité moyenne à 1627 cm<sup>-1</sup> correspondants à la liaison C=C ou une structure aromatique.
- Dans le domaine 2600-3050 cm<sup>-1</sup>, des pics sont observés à 2654 et 2779 cm<sup>-1</sup> Et aussi à 2852 et 3026 cm<sup>-1</sup> correspondant au groupe CH<sub>2</sub>.

D'après l'interprétation des spectres en observé que le charbon qui activé chimiquement avec température possède plusieurs nombre des groupements fonctionnels que l'autre.

Donc effet de la température d'imprégnation d'un charbon conféré que la température donne quelque groupement fonctionnel.

		Activé chimiquement par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (sans température)	Activé chimiquement par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (avec température)
Vibration moléculaire	Liaison O-H	/	/
	Liaison C=C	1627 cm <sup>-1</sup>	1627 cm <sup>-1</sup>
	Liaison P-	745 et 1118 cm <sup>-1</sup>	745, 899, 1118, 1150 et 1220 cm <sup>-1</sup>

**Tableau 4.** Comparaison de l'étude de l'effet de pyrolyse

#### IV .1.3.1. Méthode de caractérisation

##### IV .1.3.1.1. Indice d'iode

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des charbons actifs. Il nous renseigne sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire.

Afin de comparer le brute avec les autres CAP, nous avons mesuré cet indice et les avons regroupés dans le tableau 5.

La représentation graphique montre que l'indice d'iode de brute, présente une faible valeur de 311.9773 mg/g par rapport au CAP activé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 40% et sans température qui est de 634.9766 mg/g, cela peut être expliqué par le fait que le volume poreux a augmenté en raison de l'activation chimique.

Par contre, pour le CAP activé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 40% et avec température a donné un indice d'iode de 1251.9343 mg/g, cette élévation de la capacité d'adsorption a cause de l'utilisation de température dans l'activation chimique.

Le tableau 5 résume les valeurs d'indice d'iode pour les différents charbons.

ECHANTILLON	Avec T°	Sans T°	Brute
INDICE D'IODE EN mg/g	1251.9343	634.9766	311.9773

**Tableau 5.** Les valeurs d'indice d'iode

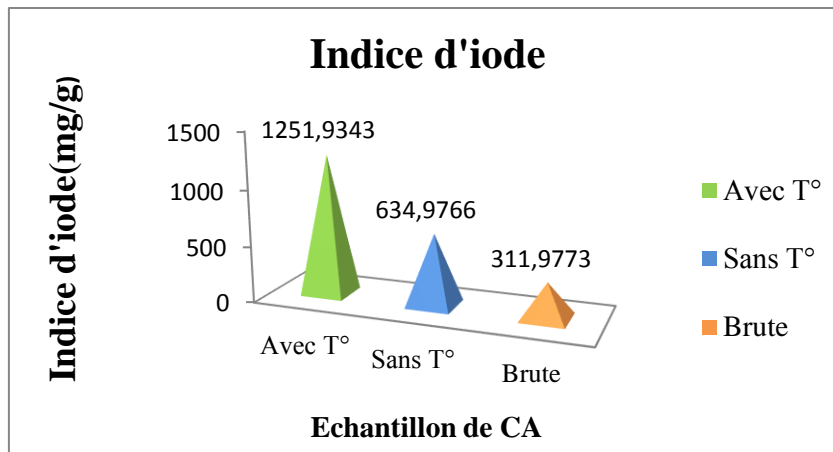


Figure 30. Histogramme d'indice d'iode

IV .1.3.1.2. Indice de bleu méthylène

Comme il a déjà été mentionné préalablement, l'indice de bleu de méthylène est un paramètre très important dans la caractérisation du charbon actif.

En fait une courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

C en mg/L	3	6	9	12
abs	0,136	0,276	0,423	0,561

Tableau 6. Absorbance de BM

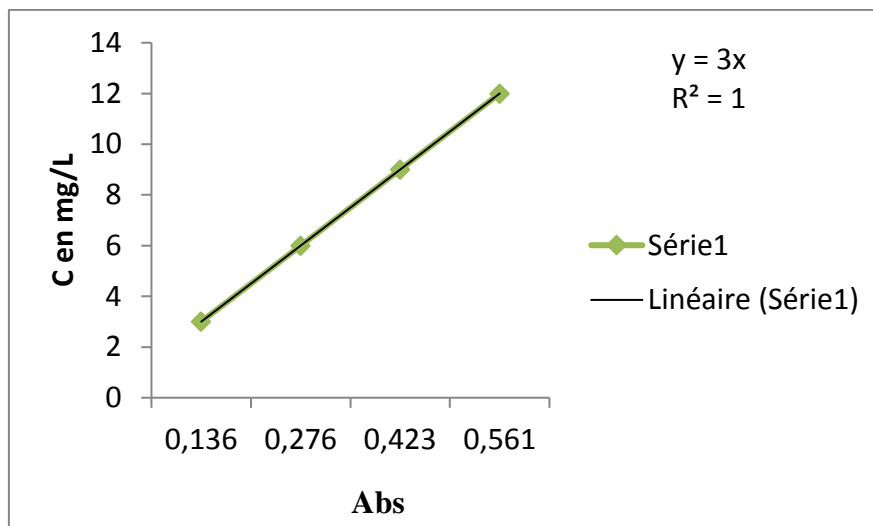
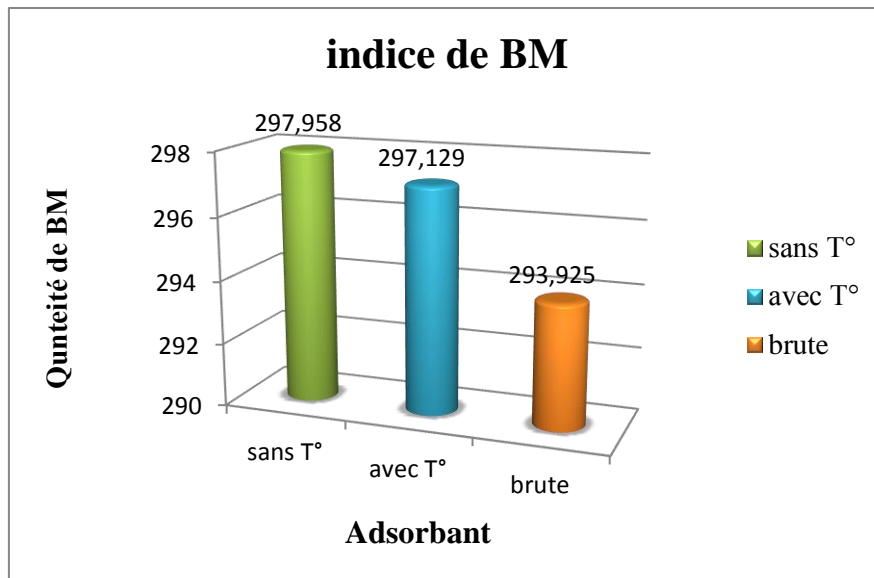


Figure 31. Courbe étalonnage de BM

Les résultats de quantité de BM dans notre échantillon sont représentés dans le tableau 6 avec la représentation graphique sont mentionnés ci-dessous

Echantillon	Sans T	Avec T	Brute
Quantité de BM	297,958	297,129	293,925

**Tableau 7.** Les valeurs de quantité de BM



**Figure 32.** Histogramme des valeurs de quantité de BM

La figure 13 représente la variation de l'indice de bleu de méthylène en fonction des différents adsorbants utilisés, qui à son tour caractérise les mésopores existant à la surface du charbon. Les résultats montrent que le charbon actif Sans température à une mésoporosité plus importante par rapport aux deux autres et est qui s'approche de la valeur CAP avec température.

#### IV .1.3.1.3. Etude par FTIR

Interprétation des spectres rédige que les groupements fonctionnels disparu a partir plusieurs effet, mais les résultats générale montre que le charbon qui activé chimiquement par

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de 40% et avec température est le plus adsorbants parce que on trouve les groupements de phosphorique, la liaison CH<sub>2</sub>, la liaison C=C avec une bonne intensité.

#### IV .1.3.2. Application à l'adsorption

#### IV .1.3.3. Suivi de l'activation par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Ce mécanisme consiste en quatre étapes successives :

- (a), la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150°C ;
- (b), la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C ;
- (c), la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400°C ; et finalement,
- (d), l'aromatisation à partir de 400°C, qui aboutit à la formation des couches de type graphitique. Tang et Bacon ont simplifié le mécanisme et toujours travaillé avec des vitesses de chauffage assez douces.

Cependant, nous pouvons admettre que la décomposition thermique des végétaux est le résultat de la décomposition séparée de chacun de ses composants. On peut donc suivre ce processus par trois grandes étapes : décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260°C, suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350°C et finalement la dégradation de la lignine entre 280 et 500°C [9].

Si le chauffage a lieu sous atmosphère oxydante, on réalise une combustion du matériau. A la fin de cette combustion, on obtient une quantité de produits inorganiques solides : les cendres (on exprime la composition des cendres en pourcentage du poids initial). Cette quantité de masse (entre 0 et 15%) sera toujours présente dans nos produits.

Si le chauffage a lieu sous atmosphère inerte, on parle de pyrolyse.





### CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était d'étudier les meilleures méthodes pour activer un charbon.

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- nous pouvons affirmer que les charbons actifs obtenus à partir de marc de raisin que nous avons synthétisés sont actifs.
- Les procédés, de pyrolyse, d'activation, et de l'utilisation de l'acide phosphorique comme agent activant sont efficaces car nos charbons actifs ont une structure poreuse. Cette structure poreuse conféré à nos charbons une aptitude importante à l'adsorption des polluants leur rétention en vue de leur élimination.
- Les résultats de méthodes de caractérisations d'un charbon actif de indice d'iode, indice de bleu de méthylène et méthode FTIR monté que noter charbon activé par L'acide phosphorique de 40% avec une température est le meilleur adsorbant.

## Liste des références d'introduction générale

- [1] <https://www.industrie-techno.com/a-chaque-application-son-charbon-actif.37390>
- [2] <http://www.charbon-vegetal.com/guide-charbon-vegetal.html>
- [3] Valix, M., W.H. Cheung, and G. McKay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere*, 2004. 56(5): p. 493-501.
- [4] Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F, Caturla F, Selle'sMJ. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon* 1995; 33(8):1105–13.
- [5] Toles CA, Marshall WE, Johns MM. Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons. *Carbon* 1999; 37:1207–14
- [6] Laine J, Yunes S. Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell. *Carbon* 1992; 30(4):601–4.
- [7] Dastgheib SA, Rockstraw DA. Pecan shell activated carbon: synthesis, characterization, and application for the removal of copper from aqueous solution. *Carbon* 2001;39(12):1849–55.

## Liste de référence de chapitre I

- [8] E. Fernandez, I. 2002. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Ph.D.Thèse, Institut De Chimie, Université De Granada.
- [9] E. Soltes and T. Elder. Pyrolysis, in *Organic Chemicals from Biomass*. CRC press, Boca Raton, FL, 1981.
- [10] *Molecular Cell Biology*, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D. Baltimore.1990, Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company.
- [11] J.A.Macia, A., et al. activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation, *carbon*, 2004. 42(7): p. 1367-1370.
- [12] Zhang, K., W.H. Cheung, and M. Valix, Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions. *Chemosphere*, 2005. 60(8): p. 1129-40.

- [13] Sarah 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
- [14] Valix, M., W.H. Cheung, and G. McKay, Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. *Langmuir*, 2006. 22(10): p. 4574-82.
- [15] Bosh.H, the production and characterization of activated carbon of from coconut shell catalized by potassium carbon. 1994. 29: p. 949-953.
- [16] DIANA C.S.Azevedo, et al., Microporous activated carbon prepared from coconut shell using chemical activation with zinc chloride. *Microporous and Mesoporous Materials*, 23 March 2007. 100(1-3).
- [17] VALIX, M., W.H. Cheung, and G. McKay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. August 2004. 56(5): p. 493-501.
- [18] Mukana.al, Préparation des charbons actifs à partir des sciures de Bagasse de canne à sucre, des bois de Ntola et Lifaki imprégnées dans des solutions de soude caustique. *Rev. Cong.Sci.Nul*, 2000. 16(1): p. 84-92.
- [19] SATONAKA, S., T. ISOBE, and T. KAYAMA, Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking *Research Bulletins of the college Experiments Forests*. . 2, 2000. 41: p. 551-560.
- [20] Rodriguez, J., preparation and caractérisation of actived carbon from eucalyptus fraft lignin. *Carbon*, 1993. 31(1): p. 87-95.
- [21] Reinoso, F.R. and M.M. SABIO, Activated carbons from lignocelulosic materials by chemical and physical activation: an overview. *Carbon*, 1992. 30(7): p. 1111-1118.
- [22] International, Union of Pure and applied Chemistry, *Pure. chem*, 1987. 57: p. 603.
- [23] R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli. *Active Carbon*. New York: Dekker, (1988).
- [24] B.R. Puri. *Chemistry and Physics of Carbon*, Edited by Philip L. Walker Jr.; volume 6, chapter 3.

- 
- [25] C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic. Carbon 30, 5 (1992), 797-811.
- [26] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin. Carbon 37 (1999), 1215-1221.
- [27] Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla. Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances; volume 27; 4; 227-405; Marcel Dekker, Inc. 2000; New York, Basel.
- [28] Yoshinobu Otake and G. Jenkins. Carbon 31, 1 (1993), 109-121.
- [29] H.P. Boehm. Third international conference on carbon black—Mulhouse (F), October 2000; 25-26.
- [30] Strelko V., 1999. Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Loughborough University.
- [31] Diao, Y., W.P. Walawender, and L.T. Fan, Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. Bioresour Technol, 2002. 81(1): p. 45-52.
- [32] Onal, Y., et al., Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl<sub>2</sub>. J Hazard Mater, 2007. 142(1-2): p. 138-43.
- [33] TSENG, R.L. and S.K. Tsng, Pore structure performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. 428-437, 15 July 2005. 287(2).
- [34] Lua, A.C. and T. Yang, Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. J Colloid Interface Sci, 2004. 274(2): p. 594-601.
- [35] Valix, M., W.H. Cheung, and G. McKay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. Chemosphere, 2004. 56(5): p. 493-501.
- [36] FERNANDEZ, E., Etude de la Carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous thèse université NEUCHÂTEL, 2002.
- [37] Trabucco, A. and F. Marquez, Structure of the glomerular tuft. J Urol, 1952. 67(3): p. 235-55.

- [38] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 (2013) 646-653.
- [39] L. Yu, Y-M Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Environmental chemical Engineering* 2 (2014) 220-229.
- [40] G.M. Walker, L.R. Weatherley. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *Water Res.* 33 (1999) 1895–1899.
- [41] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N.A. Ahmad. Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons. *Sep. Sci. Technol.* 36 (2001) 91–102.
- [42] R.W. Kuennen, R.M. Taylor, K. Van Dyke, K. Groenevelt. Removing lead from drinking water with a point-of-use GAC fixed-bed adsorber. *J. Am. Water Works Assoc.* 84 (1992) 91–101.
- [43] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.M.V. Nabais. Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons. *Carbon* 36 (1998) 11–17.
- [44] C. Gabaldon, P. Marzal, A. Seco, J.A. Gonzalez. Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems. *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 1039–1053
- [45] J.S. Zogorski, S.D. Faust, J.H. Haas. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 55 (1976) 329–341.
- [46] J.T. Paprowicz. Activated carbons for phenols removal from wastewaters. *Environ. Technol.* 11(1990) 71–82.

- [47] P.A.M. Mourao, P.J.M. Carrott, M.M.L.Ribeiro Carrott. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon* 44 (2006) 2422–2429.
- [48] K. Urano, E. Yamamoto, M. Tonegawa, K. Fujie. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water. *Water Res.* 25 (1991) 1459–1464.
- [49] M.C. Lee, J.C. Crittenden, V.L. Snoeyink, M. Ari. Design of carbon beds to remove humic substances. *J. Environ. Eng. ASCE* 109 (1983) 631–645.
- [50] M.E. Flentje, D.G. Hager. Reevaluation of granular-carbon filters for taste and odor control. *J. Am. Water Works Assoc.* 56 (1964) 191.
- [51] S. Lalezary, M. Pirbazari, M.J. McGuire. Evaluating activated carbons for removing low concentrations of taste-and odor-producing organics. *J. Am. Water Works Assoc.* 78 (1986) 76–82.
- [52] K. Azza, A. El Nemer, A. EL-Sikaily, A. Ola. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, *Hazardous Materials* 165(2009) 100-110.
- [53] S. Dawood, T.K. Sen. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetic, mechanism and process design, *Water Research* 46 (2012)1933-1946.
- [54] Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de master en énergie et procédés industriels présenté par **MR MBAYE GUEYE**
- « Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie »

---

## Liste de référence de chapitre II

- [55] F.A. Batzias, D.K. Sidiras \*.Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 8–17.
- [56] Sbah Elbariji a, Maria Elamine a, Habiba Eljazouli a, Hassan Kabli a, Abdellah Lacherai b, Abdallah Albourine a,. Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application a l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie* 9 (2006) 1314–1321.
- [57] Spectroscopie infrarouge, Richard Giasson ; CHM 1312.
- [58] Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. S. Gendrault Derveaux, thèse de doctorat ès science en biochimie.
- [59] The Fundamental Rotational-Vibrational Band of CO and NO, H.H.R.Schor et E.L. Teixeira - *J. Chem. Ed.*
- [60] Spectroscopie infrarouge. exposé de C.A.D.D. O.DOUNET ; M. RECHACHE.
- [61] Spectroscopies infrarouges et raman. R. POILBLANC et F.CRASINIER ,18-19-20.
- [62] Méthodes et techniques d'analyse physique. Baghdad BENSTALI.
- [63] P. Pengthamkeerati , T. Satapanajaru, O. Singchan .Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1149–1156
- [64] Gao, S; Tonada S; Abe I; KITAGAWA.M; Matruba, J Tanso 1994,163,138.



### Liste de référence de chapitre III

- [65]. F. Edeline, "L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eau" Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.
- [66]. W. J. Masschelein, "processus unitaires du traitement de l'eau potable " Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.