



UNIVERSITE  
ABDELHAMID IBN BADIS  
DE MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et Technologie

Département de Génie des Procédés



UNIVERSITE  
ABDELHAMID IBN BADIS  
DE MOSTAGANEM

N° D'ORDRE : M.../2012

# Mémoire

Présenté pour obtenir le  
DIPLOME DE MAGISTER

En  
Chimie appliquée et développement durable

Par

**Melle MOUSSA Nawel**

---

---

## Etude par spectroscopie FT-IR des phénomènes d'adsorption

---

---

Date de soutenance :    /    / 2012

### Membres du jury :

|  |                                 |
|--|---------------------------------|
| Président : Pr.ADDOU Ahmed               | Université IBN BADIS Mostaganem |
| Examineur : Pr.BESTANI Benaouda          | Université IBN BADIS Mostaganem |
| Examineur : Pr.GHOMARI Abelhamid         | Université IBN BADIS Mostaganem |
| Examineur : Dr.BENMALTI Mohamed El Amine | Université IBN BADIS Mostaganem |
| Rapporteur : Pr. BELHAKEM Mostafa        | Université IBN BADIS Mostaganem |

# DEDICACE

*A la lumière de ma vie,  
Mes très chers **parents**.*

*A mes plus chers au monde,  
Mes sœurs **Samira** et **Fatima Zahra** et mon frère **Mohamed**.*

*A ma plus belle perle au monde,  
Ma nièce **Sakina**.*

*A toute ma famille pour,  
L'amour et le respect qu'ils m'ont toujours accordé.*

*A tous mes amis spécialement **Karima**,  
Pour une sincérité si merveilleuse.*

*A toute personne  
Qui m'a aidé à franchir un horizon dans ma vie...*

*Amablement...*

*Je dédie ce modeste travail.*

# REMERCIEMENTS

*Je tiens, en premier lieu, à remercier **Dieu** le tout puissant de m'être toujours avec moi et m'avoir donné le courage et la patience durant toute ces années.*

*Mes remerciements les plus cordiaux s'adresse à mes parents, mes sœurs et mon frère qui m'ont entourés et soutient dans les durs moments avant les meilleurs.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères à mon encadreur Mr. **BELHAKEM** Moustafa, pour m'avoir permis de bénéficier de son grand savoir, pour sa pédagogie, ses compétences, sa modestie et son aide précieuse tout au long de ce projet. Vraiment merci pour une qualité d'encadrement si sérieuse et si consistante.*

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

*Très aimablement, je remercie Melle **MARI** Karima pour une amitié si merveilleuse qui nous a rassemblé et pour un soutien inoubliable.*

*Ainsi, Je suis très reconnaissante à l'équipe de laboratoire de Structure Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (**SEA2M**) pour avoir facilité mon intégration dans cette équipe jeune, dynamique et sympathique et plus particulièrement : **M<sup>em</sup>.MEKIBES** Zohra, **M<sup>em</sup>.BELHAKEM** Fadhila, Halima, Sarra et Hannan, de leurs aides et encouragements.*

*Ainsi, Mes Sincères remerciements vont à mes collègues de travail pour les conseils et les collaborations et les mutualités qui m'ont donnés pendant ma durée de travail.*

*Enfin, je voudrais remercier toute personne qui m'a aidé de près ou de loin.*

**MERCI BIEN...**



---

# Sommaire

---

|                         |    |
|-------------------------|----|
| Liste des tableaux..... | i  |
| Liste des figures.....  | ii |

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| <b>Introduction générale.....</b> | <b>1</b> |
|-----------------------------------|----------|

## **Chapitre I : Charbon actif**

|  |    |
|--|----|
| I.1/ Aspect historique.....                                  | 3  |
| I.2/ Définition.....   | 3  |
| I.3/ Formes du charbon actif.....                            | 4  |
| I.3.1/ Charbon actif en poudre (CAP).....                    | 4  |
| I.3.2/ Charbons actifs granulés (CAG).....                   | 4  |
| I.4/ Modes de production du charbon.....                     | 6  |
| I.4.1/ Constitution des matériaux végétaux.....              | 6  |
| A. La cellulose.....   | 6  |
| B. L'hémicellulose et les pectines.....                      | 6  |
| C. La lignine.....   | 7  |
| I.4.2/ Préparation du charbon actif.....                     | 7  |
| A. Carbonisation.....  | 8  |
| B. Activation.....   | 8  |
| ▪ Activation physique.....                                   | 9  |
| ▪ Activation chimique.....                                   | 9  |
| I.5/ Propriétés physico-chimiques du charbon actif.....      | 10 |
| I.5.1/ Nature chimique de la surface d'un charbon actif..... | 10 |
| I.5.2/ Caractéristiques du charbon actif.....                | 11 |
| ▪ La dureté.....   | 11 |
| ▪ Masse volumique.....                                       | 11 |

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| ▪ Porosité du charbon.....       | 11 |
| ▪ Surface spécifique.....        | 11 |
| ▪ La structure du squelette..... | 12 |

## Chapitre II : Adsorption

|   |    |
|---|----|
| II.1/ Historique.....                                   | 13 |
| II.2/ Définition de l'adsorption.....                   | 13 |
| II.3/ Principe.....                                     | 14 |
| II.4/ Types d'adsorption.....                           | 14 |
| II.4.1/ Adsorption physique.....                        | 14 |
| II.4.2/ Adsorption chimique.....                        | 15 |
| II.5/ Principaux facteurs influençant l'adsorption..... | 17 |
| II.5.1/ Surface spécifique.....                         | 17 |
| II.5.2/ Porosité.....                                   | 17 |
| II.5.3/ Nature de l'adsorbat.....                       | 17 |
| II.5.4/ Polarité.....                                   | 17 |
| II.5.5/ PH.....   | 17 |
| II.5.6/ Température.....                                | 17 |
| II.5.7/ Nature de l'adsorbant.....                      | 17 |
| II.5.8/ Vitesse d'adsorption.....                       | 18 |
| II.6/ Utilisations industrielles de l'adsorption.....   | 18 |
| II.6.1/ Séparations gazeuses.....                       | 18 |
| II.6.2/ Séparations liquides.....                       | 18 |

## Chapitre III : La spectroscopie infrarouge

|   |    |
|---|----|
| III.1/ INTRODUCTION.....                  | 19 |
| III.2/ HISTORIQUE.....                    | 20 |
| III.3/ DEFINITION.....                    | 20 |
| III.3.1- Infrarouge.....                  | 20 |
| III.3.2- Spectrométrie infrarouge.....    | 20 |
| III.3.3- Spectre IR.....                  | 21 |
| III.3.4- Les régions de l'infrarouge..... | 21 |

|  |    |
|--|----|
| III.4/ BASE ET THEORIE.....  | 22 |
| III.4.1/Phénomène d'absorption.....  | 22 |
| III.4.2/Modèle simplifié des interactions vibrationnelles.....             | 23 |
| Modèle harmonique.....   | 23 |
| III.4.3 /Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration..... | 24 |
| ▪ Ordre de grandeur de k.....  | 25 |
| ▪ Influence de $\mu$ et l'effet de la masse des atomes.....                | 25 |
| ▪ Influence de la multiplicité et effet de la force de la liaison.....     | 25 |
| ▪ Influence de la délocalisation.....                                      | 25 |
| ▪ Influence des liaisons hydrogène.....                                    | 25 |
| III.4.4/ Modes de vibrations.....  | 26 |
| III.4.4.1. Élongation (stretching vibration).....                          | 26 |
| III.4.4.2. Déformations dans et hors du plan.....                          | 27 |
| III.5/ SPECTROMÈTRES ET ANALYSEURS INFRAROUGES.....                        | 28 |
| III.5.1/les composés principales.....                                      | 29 |
| A. Sources.....  | 29 |
| ▪ Filament de Nernst.....  | 29 |
| ▪ Globar.....  | 29 |
| ▪ Filament de nichrome.....  | 29 |
| B. Compartiment à échantillon.....   | 29 |
| C. Séparation des rayonnements.....  | 30 |
| C. Détecteur.....  | 30 |
| III.6/ SPECTROMÈTRE A TRANSFORMÉE DE FOURIER.....                          | 31 |
| III.6.1- Principe.....   | 31 |
| III.6.2- Avantages.....  | 33 |
| III.6.3-Réflexion Totale Atténuée (ATR).....                               | 33 |
| III.7/ LA MANIPULATION DE L'ÉCHANTILLON.....                               | 34 |
| ▪ Les gaz.....   | 35 |
| ▪ Les liquides.....  | 35 |
| ▪ Les solides.....   | 35 |
| III.8/ USAGES ET APPLICATIONS.....   | 37 |
| ▪ Analyse fonctionnelle.....   | 37 |
| ▪ Analyse structurale.....   | 37 |

|                              |    |
|------------------------------|----|
| ▪ Analyse qualitative.....   | 37 |
| ▪ Analyse quantitative.....  | 37 |
| Exemples d'applications..... | 37 |

## Chapitre IV : Partie expérimentale

|   |    |
|---|----|
| IV.1/ Méthodes d'analyse en spectroscopie IRTF.....   | 38 |
| IV.1.1/ Appareillage.....   | 38 |
| IV.1.1.1-Spectroscopie IRTF de transmission/absorption.....   | 38 |
| IV.1.1.2-Réflexion totale atténuée ATR.....   | 39 |
| IV.1.2/ Initialisation de l'FTIR et analyse.....  | 40 |
| IV.1.3/ Correction et traitement des spectres.....  | 40 |
| IV.1.3.1/ La correction atmosphérique.....  | 41 |
| IV.1.3.2/ La correction de la ligne de base.....  | 41 |
| IV.1.3.3/ Lissage.....  | 42 |
| IV.2/ Définition et composition des algues.....   | 43 |
| IV.3/ Mode de traitements des algues et préparations des charbons .....                                 | 43 |
| IV.4/ Interprétation des spectres .....   | 43 |
| IV.4.1/ Algue brune.....  | 43 |
| 1. Algue brune à l'état brut.....   | 45 |
| 2. Spectre algue brune activée physiquement sous vapeur d'eau.....                                      | 46 |
| 3. Spectre d'algue brune pyrolyse.....  | 48 |
| 4. Spectre algue brune pyrolyse activée chimiquement par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à 20%.....      | 50 |
| 5. Spectre algue brune pyrolyse activée chimiquement par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à 50%.....      | 51 |
| 6. Spectre d'algue brune pyrolyse et activée chimiquement par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à 70%..... | 53 |
| 7. Spectre d'algue brune activée chimiquement par HCl (0.1N).....                                       | 55 |
| 8. Algue brune activée chimiquement CaCl <sub>2</sub> .....   | 56 |
| IV.4.2/ Comparaison et discussion des spectres d'algues brunes.....                                     | 58 |
| ▪ Différence entre algue brune et l'algue verte a l'état brut.....                                      | 58 |
| ▪ Influences de type de traitement sur la morphologie du charbon.....                                   | 58 |
| ▪ Evaluation de charbon au cours de traitement.....   | 60 |
| ▪ influence de la concentration.....  | 61 |
| ▪ Influence de l'agent d'activation.....  | 61 |

|  |    |
|--|----|
| IV.4.3/ Algue verte.....   | 63 |
| ▪ Charbon actif à partir d'algue verte activée chimiquement avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à 20%.....                 | 64 |
| ▪ charbon actif à partir d'algue verte activée chimiquement avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à 40%.....                 | 65 |
| ▪ charbon actif à partir d'algue verte modifié chimiquement avec HCl.....  | 67 |
| ▪ charbon actif à partir d'algue verte modifié chimiquement avec CaCl <sub>2</sub> .....                                   | 68 |
| IV.4.4/ Comparaison et discussion des spectres d'algues verte.....   | 70 |
| ▪ influence de la concentration.....   | 70 |
| ▪ Influence de l'agent d'activation.....   | 71 |
| IV.4.5/ Charbon actif commercial MERCK.....  | 73 |
| 1. Charbon actif commercial MERCK.....   | 73 |
| 2. Charbon actif commercial MERCK modifié par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....   | 74 |
| 3. Charbon actif commercial MERCK modifié par NaOH (3M).....   | 75 |
| 4. Charbon actif commercial MERCK modifié par micro-onde.....  | 77 |
| IV.4.6/ Comparaison et discussion des spectres des charbons commerciaux MERCK.....   | 79 |
| ▪ Différence entre charbon commercial MAERK et REIDEL.....   | 79 |
| ▪ Différence entre traitement acide (par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) et le traitement basique (par NaOH).....         | 80 |
| ▪ Différence entre le traitement chimique (acide - basique) et le traitement physique sur le charbon commercial MERCK..... | 80 |
| IV.4.7/ Charbon actif commercial REIDEL.....   | 82 |
| 1. Charbon actif commercial REIDEL.....  | 82 |
| 2. Charbon actif commercial REIDEL modifié par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....  | 83 |
| 3. Charbon actif commercial REIDEL modifié par NaOH (3M).....  | 84 |
| 4. Charbon actif commercial MERCK modifié par micro-onde.....  | 85 |
| IV.4.8/ Analyse des spectres du charbon commercial REIDEL.....   | 87 |
| ▪ Différence entre le traitement par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et le traitement par NaOH.....                         | 87 |
| ▪ Différence entre le traitement chimique et le traitement physique sur le charbon REIDEL.....                             | 87 |
| ▪ Différence entre MERCK et REIDEL à même type de modification.....  | 88 |

|  |     |
|--|-----|
| IV.5/ Avantages et inconvénients de la spectroscopie FT-IR par transmission<br>et par réflexion totale atténuée..... | 91  |
| Conclusion.....  | 100 |
| Références bibliographiques.....   | 102 |
| Annexes.....   | 108 |

---

# LDLDT

*Liste Des Tableaux*

---

- Tableau 1 : Chronologie des procédés utilisant le charbon actif.
- Tableau 2. comparaison entre le charbon actif en poudre et le charbon granulé.
- Tableau 3. Classification IUPAC des pores Selon le rayon moyen.
- Tableau 4. Surface spécifique de quelques matériaux adsorbants.
- Tableau 5. Quelques indices conventionnels caractérisant les charbons actifs.
- Tableau 6. La différence entre la chimisorption et la physisorption.
- Tableau 7. Les méthodes spectroscopiques.
- Tableau 8. L'appareillage de la spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier.
- Tableau 9. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brunes naturelle.
- Tableau 10. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune activée physiquement sous vapeur d'eau.
- Tableau 11. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune pyrolyse.
- Tableau 12. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune pyrolyse et activée chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 20%.
- Tableau 13. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune pyrolyse et activée chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 50%.
- Tableau 14. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune pyrolyse et activée chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 70%.
- Tableau 15. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune activée chimiquement par HCl (0.1N).
- Tableau 16. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune activée chimiquement par CaCl<sub>2</sub>.
- Tableau 17. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue verte activée chimiquement avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 20%.
- Tableau 18. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue verte activée chimiquement avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 40%.
- Tableau 19. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue verte modifier chimiquement avec HCl.
- Tableau 20. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue verte modifier chimiquement avec CaCl<sub>2</sub>.
- Tableau 21. Bandes d'absorption FT-IR de charbon actif commercial MERCK sans modification.
- Tableau 22. Bandes d'absorption FT-IR de charbon actif commercial MERCK modifier par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## *Liste Des Tableaux*

---

Tableau 23. Bandes d'absorption FT-IR de charbon actif commercial MERCK modifié par NaOH (3M).

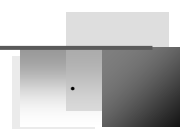
Tableau 24. Bandes d'absorption FT-IR de charbon actif commercial MERCK modifié par micro-onde.

Tableau 25. Bandes d'absorption FT-IR de charbon actif commercial « REIDEL ».

Tableau 26. Bandes d'absorption FT-IR de charbon actif commercial « REIDEL » modifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tableau 27. Bandes d'absorption FT-IR de charbon actif commercial « REIDEL » modifié par NaOH.

Tableau 28. Bandes d'absorption FT-IR de charbon actif commercial REIDEL modifié par micro-onde.



---

# LDL

*Liste Des figures*

---

Figure 1.A. Système ATR multi réflexion

Figure 2.B. Schéma de la réflexion totale atténuée

Figure1. Structure du charbon actif.

Figure2. Charbon actif en poudre

Figure3. Charbons actifs granulés

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

Figure 6. Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques

Figure 7. Groupements oxygènes a caractère basique

Figure 8. Quelques groupements identifiés à la surface du charbon actif.

Figure9. Une feuille de graphène

Figure11. Graphe de spectre IR

Figure12. Les régions du spectre électromagnétique

Figure13. Phénomène d'absorption

Figure 14. États stationnaires des énergies électronique et vibrationnelle (a) et rotationnelle (a et b) et transitions entre les niveaux correspondants

Figure15. Une molécule diatomique représentée l'oscillateur

Figure16. Courbe de Morse sous la forme d'un oscillateur harmonique

Figure17. L'effet de la masse des atomes sur les fréquences

Figure18. L'effet de la force de liaison (C...C)

Figure19. L'effet de la force de liaison ((...C-C)

Figure20. L'effet de la liaison sur l'intensité des bandes.

Figure21. Les modes de vibration des liaisons

Figure22. Vibration d'élongation symétrique et asymétrique

Figure23. Vibration de déformation 'flexion'

Figure24. Différence d'énergie entre les trois modes de vibration

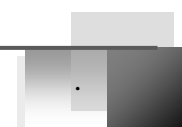
Figure25. Schéma général de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge « classique ».

Figure27. Spectrophotomètre traditionnel à double faisceaux.

Figure28. Filament de Nernst

Figure29. Global

Figure30. Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier



## Liste Des Figures

---

Figure31. Interférogramme en sortie du détecteur Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Figure32. Traitement du signale.

Figure33. Dispositif ATR à trois réflexions et exemples de spectres

Figure34. Cuve à liquide

Figure35. Moule à pastiller

figure36. La pastilleuse

Figure38. Page de initialisation de l'appareille FTIR

Figure39 Spectres sans correction

Figure40 Tableau correction atmosphérique

Figure41. Correction de la ligne de base

Figure42. Elimination du bruit des spectres

figure43. Operations d'amélioration des spectres :

a. assemblage des spectres ; b. format de la zone du spectre ; c. ajout des fréquences des pics

Figure44. Les composés terpènes présents dans les algues brunes

Figure45. Spectre FT-IR d'algue brune à l'état naturel dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure46. Spectre FT-IR d'algue brune activée physiquement sous vapeur d'eau dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure47. Spectre FT-IR d'algue brune pyrolyse dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure48 Spectre FT-IR algue brune pyrolyse activée chimiquement par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 20% dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$

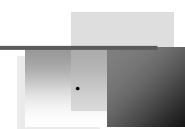
Figure49 Spectre FT-IR algue brune pyrolyse activée chimiquement par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 50% dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$

Figure50. Spectre FT-IR d'algue brune pyrolyse et activée chimiquement par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 70% dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$

Figure51. Spectre FT-IR d'algue brune activée chimiquement par  $\text{HCl}$  (0.1N) dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure52. Spectre FT-IR d'algue brune activée chimiquement  $\text{CaCl}_2$  dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure53 Spectre FT-IR rassemble spectre d'algue verte et brune à l'état brute dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .



## Liste Des Figures

---

Figure54 Spectre FT-IR rassemble différents types d'activation appliquée sur les algues brunes dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure55. Spectre FT-IR suivre l'évolution fonctionnelle au cours de traitement d'algue brune dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure56. Spectre FT-IR rassemble les spectres d'activation chimique des algues brunes par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à différente concentration dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure57. Spectre FT-IR rassemble modification par deux différents agents dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure58. Les composés métabolites des algues vertes

Figure59. Spectre FT-IR d'algue verte activée chimiquement avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 20% dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure60. Spectre FT-IR d'algue verte activée chimiquement avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 40% dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure61. Spectre FT-IR d'algue verte modifier chimiquement avec  $\text{HCl}$  dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure62. Spectre FT-IR d'algue verte modifier chimiquement avec  $\text{CaCl}_2$  dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure63. Spectre FT-IR rassemble les spectres d'activation chimique des algues verte par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à différente concentration dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure64. Spectre FT-IR rassemble modification d'algue verte par deux différents agents dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure65. Spectres FT-IR de comparaison des algues à même type d'activation dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  : A- activation par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ; B- modification avec  $\text{CaCl}_2$  ; C- modification par  $\text{HCl}$ .

Figure66. Spectre FT-IR de charbon actif commercial MERCK sans modification dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure67. Spectre FT-IR charbon actif commercial MERCK modifier par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure68. Spectre FT-IR de charbon actif commercial MERCK modifier par  $\text{NaOH}$  (3M) dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure69. Spectre FT-IR charbon actif commercial MERCK modifier par micro-onde dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .



## Liste Des Figures

---

Figure70. Comparaison FT-IR entre le charbon actif commercial MERCK et REIDEL dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure71. Spectre FT-IR rassemble les deux types de modification dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure72. Spectre FT-IR des modifications acide, basique et par micro-onde dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure73. Spectre FT-IR de charbon actif commercial « REIDEL » dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure74. Spectre FT-IR de charbon commercial REIDEL modifié par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure75. Spectre FT-IR de charbon commercial REIDEL modifié par  $\text{NaOH}$  dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure76. Spectre FT-IR de charbon actif commercial REIDEL modifié par micro-onde dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure77. Spectre FT-IR rassemble les modifications acide et basique appliquent sur le charbon REIDEL dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure78 Spectre FT-IR rassemble les modifications chimiques et physiques dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure79. Spectre FT-IR des deux types de charbon actif commercial modifier par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure80. Spectre FT-IR des deux types de charbon actif commercial modifier par  $\text{NaOH}$  dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure81. Spectre FT-IR des deux types de charbon actif commercial modifier par micro-onde dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

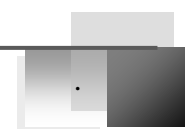
Figure 82-spectre FTIR à transmission d'un charbon en pastille dans  $\text{KBr}$  dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure 83- spectre FTIR-ATR du même échantillon dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure 84- spectre rassemble les deux spectres de même échantillon opaque dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure 85- processus de la réflexion multiple dans la technique ATR.

Figure 86- spectre FTIR à transmission d'un échantillon de charbon actif dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .



## Liste Des Figures

---

Figure 87- spectre FTIR-ATR du même échantillon dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure 88- spectres FT-IR d'un échantillon de charbon actif par transmission et ATR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure 89- Principe du Réflexion Totale Atténuée : onde évanescente (103).

Figure 90- spectres FT-IR illustrant la différence des bandes dans deux techniques dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure 91- partie du spectre FTIR en transmission et ATR d'un même charbon.

Figure 92- Spectre d'un échantillon analysé par FTIR à transmission et ATR.

Figure 93- Spectres FT-IR illustrant la différence du bruit entre les deux techniques.

Figure 94- spectre FTIR-ATR dans la région 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure 95- spectre FTIR-ATR dans la région 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .



---

# I Introduction G Générale

*Introduction Générale*

---

Au laboratoire de structure, élaboration et application des matériaux moléculaires, nous nous intéressons à la préparation de charbons actifs en valorisons les ressources végétales. Approche très intéressante du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

L'utilisation des algues (Biomasse marine) existantes sur la côte de Mostaganem comme matière première et de la pour la préparation des adsorbants, à montré une bonne capacité d'adsorption pour les polluants organiques et inorganiques.

La spectroscopie infrarouge (IR) s'intéresse aux transitions vibrationnelles et à la détermination des groupements fonctionnels dans les molécules. Le développement des spectromètres avec l'utilisation de l'interféromètre de Michelson et le laser dans le processus d'interférence du signal et la collecte des spectres, ainsi que les techniques tels que la réflexion diffuse (DR), la réflexion spéculaire (SR), la réflexion totale atténuée (ATR), la spectroscopie FT-IR a connu un saut qualitatif important. Elle permet l'analyse de systèmes moléculaires complexes en chimie, environnement, électronique, agro-alimentaire et médecine.

L'objectif de ce travail est d'introduire une nouvelle technique de caractérisation des charbons pendant toutes les étapes du phénomène d'adsorption. Cette technique est la spectroscopie ATR-FT-IR (attenuated total reflectance infrared spectroscopy/ la spectroscopie infra rouge par réflexion totale atténuée). L'analyse en spectroscopie de transmission/Absorption est limitée par l'épaisseur de l'échantillon et sa nature. Dans notre travail, il s'agit de charbon et dans ce cas l'intensité lumineuse est totalement absorbé.

Il existe une autre technique infra-rouge que nous utilisons dans notre travail, c'est la réflexion totale atténuée ATR. Le principe de l'ATR (Figure 1.A) consiste à faire propager le rayonnement infrarouge dans un cristal d'indice de diffraction élevée et dont les parois sont en contact avec l'échantillon analysé, d'indice plus faible, et à observer les modifications du rayonnement incident. Lorsque le rayonnement arrive à l'interface cristal/échantillon, une infime partie du signal, appelée l'onde évanescente, est absorbée par l'échantillon, ce qui donne lieu à des absorbances de l'énergie par les molécules du matériau (Figure 2.B).

Le système ATR classiques, que nous utilisons dans notre travail est constitués de cristaux en KRS5 de section trapézoïdales (5cm de longueur et 1cm de largeur). Ce système permet une multi réflexion à l'interface cristal/échantillon dans le but d'augmenter le signal à la

détection. Ce système est particulièrement efficace pour l'étude des poudres ou des solutions avec lesquelles il est aisé d'obtenir un contact sur toute la surface de l'échantillon (1).

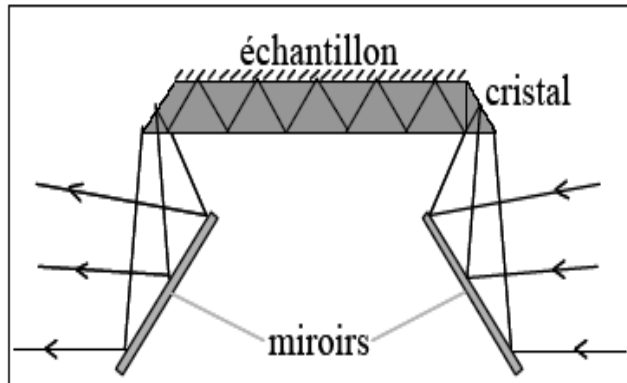


Figure 1.A. Système ATR multi réflexion atténuée

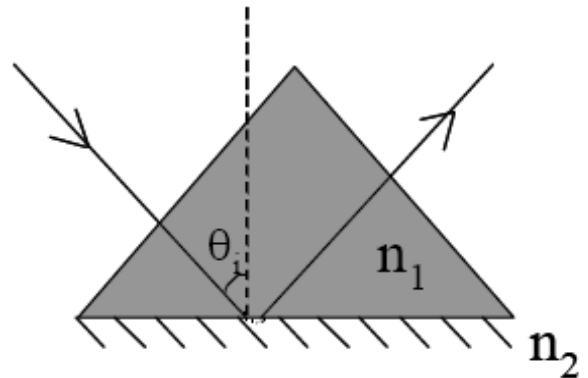


Figure 2.B. Schéma de la réflexion totale

Ce travail de recherche est composé de deux parties

La première partie est une synthèse bibliographique comportant trois chapitres :

- Les phénomènes d'adsorption (chapitre I).
- Les charbons actifs (chapitre II).
- Introduction de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR et la

réflexion total atténuée ATR (chapitre III).

La deuxième partie est une analyse par spectroscopie FT-IR et IR-ATR d'une gamme de charbons actifs subit différents types de traitements. Suivi d'une étude comparative de cette technique.

---

# Chapitre I:

---

# Charbon Actif

*...un solide hétérogène et poreux*

---

Il existe plusieurs types d'adsorbants tels les argiles, les apatites, la silice, l'alumine, les zéolithes (2) et quelques roches (3) ; mais le charbon actif reste de loin le plus utilisé dans l'industrie. Depuis deux siècles, les charbons ont été étudiés avec détails dans le but d'une meilleure exploitation (rendement, risque, pollution). Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency comme une des meilleures technologies de « control environnemental » (33)

### **I.1/ Aspect historique**

Le charbon est un matériau adsorbant. Il a été utilisé depuis des milliers d'années pour améliorer le goût de l'eau et pour en enlever les odeurs désagréables. Mais les premières applications industrielles ont vu le jour à la fin du dix-huitième siècle dans l'industrie de la canne à sucre. Ainsi, l'usage du charbon dans l'industrie du sucre se développa donnant naissance à une industrie nouvelle, celle du charbon actif. On avait remarqué également dans les tanneries que le noir animal avait une propriété décolorante très marquée.

La deuxième grande utilisation du charbon actif fut la déchloration. En 1910, le premier filtre utilisé par la municipalité, garni de lignite, fut installé à Reading en Angleterre. Vers les années 20 et 30, le charbon actif en tant que matériau carboné distinct des autres charbons tels le lignite ou la houille fut utilisé en Allemagne également pour la déchloration.

Quelques années après, l'utilisation du charbon actif a connu une grande extension pour toucher plusieurs domaines (5).

|  |             |
|--|-------------|
| Déchloration                                 | Depuis 1930 |
| Elimination des goûts et odeurs désagréables | Depuis 1955 |
| Elimination des matières organiques          | Depuis 1970 |
| Filtration biologique.                       | Depuis 1976 |

Tableau 1 : Chronologie des procédés utilisant le charbon actif (5).

### **I.2/ Définition :**

Le charbon actif est un terme utilisé pour décrire une famille de produits adsorbants carbonés (83 – 98 %) qui possèdent une forme très développée avec une structure interne extrêmement poreuse et une très grande surface par gramme (6) (non polaire qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. 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 (34).

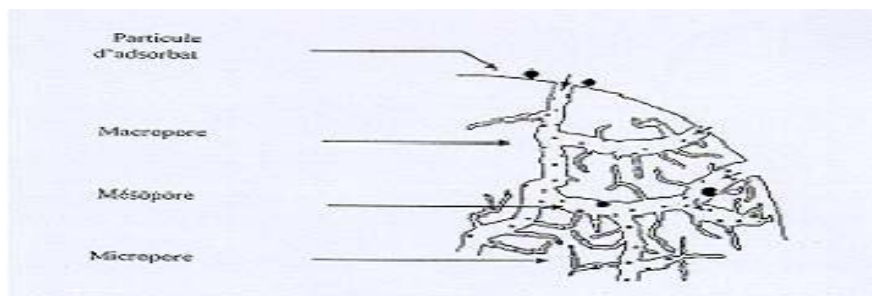


Figure1. Structure du charbon actif.

### **I.3/ Formes du charbon actif**

Les charbons actifs se présentent généralement sous deux catégories suivantes : les poudres (**CAP**) et les granulés (**CAG**).

#### **I.3.1/ Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0.177 mm comme CAP.

#### **I.3.2/ Charbons actifs granulés (CAG)**

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 (est la plus utilisée pour de nombreuses applications) pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur (35).



Figure2. Charbon actif en poudre



figure3. Charbons actifs granulés

|                      | <b><u>charbon actif en poudre</u></b>   | <b><u>charbon actif granulé</u></b>  |
|----------------------|---|--|
| <b>Avantages</b>     | <p>-Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.</p> <p>-Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.</p> <p>-L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.</p>                              | <p>-Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.</p> <p>-Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.</p> <p>-Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.</p> <p>-Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.</p> <p>-Il est facilement disponible et de bon marché.</p>   |
| <b>Inconvénients</b> | <p>-Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.</p> <p>-Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.</p> <p>-La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg/L.</p> | <p>-Durée de vie limitée.</p> <p>-Pré filtration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon,</p> <p>-Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher.</p> <p>-Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs.</p>  |
| <b>Utilisation</b>   | <p>-Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.</p> <p>-Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau.</p>  | <p>- Utilisé pour les systèmes de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels</p> <p>-Enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants.</p> <p>-le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs.</p> <p>-Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée.</p> <p>-Elimination des micropolluants organiques et de la matière organique.</p> <p>-Utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur.</p> |

Tableau2.comparaison entre le charbon actif en poudre et le charbon granulé.

## I.4/ Modes de production du charbon

### (Transformation d'un matériau végétal en charbon actif)

L'adsorbant carboné peut être préparé à partir de nombreuses sources par une grande variété de méthodes. L'index de Merck divise ces méthodes en quatre formes de base :

- Noir animal obtenu en calcinant les os, le sang, la viande, etc.
- Noir de fumée obtenu par une combustion incomplète de gaz naturel.
- Noir lampant obtenu en brûlant des matières grasses, des huiles, de résines, etc.
- Charbon actif préparé à partir du bois, et des matières végétales (36).

#### I.4.1/ Constitution des matériaux végétaux

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

##### A. 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. 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).

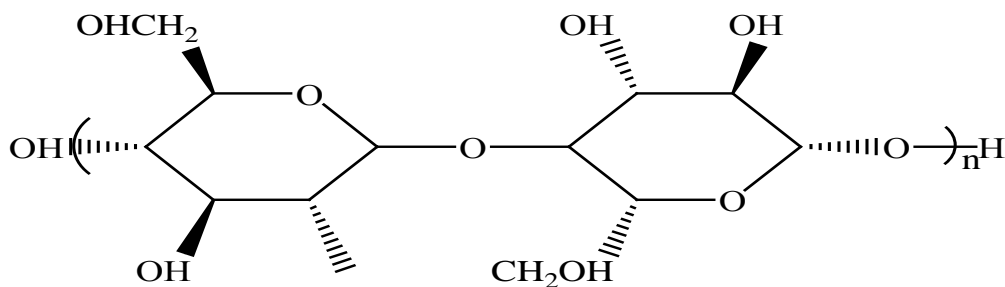


Figure 4 : Représentation schématique d'une liaison  $\beta(1 \rightarrow 4)$  de glucose (cellulose) (37).

##### B. 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.

Les pectines et l'hémicellulose sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales. La décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260 °C (38).

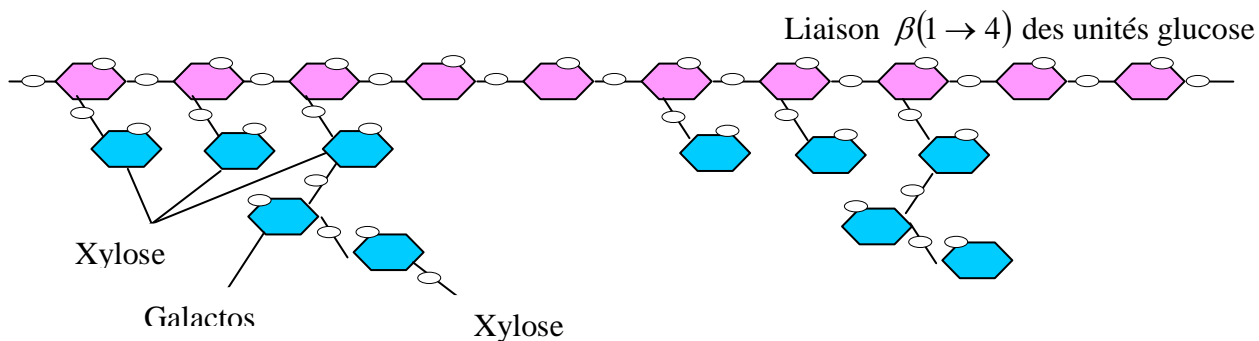


Figure 5. Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu (39)

### C. La lignine :

Polymère d'alcools aromatiques qui imprègne naturellement les vaisseaux du matériau végétal, les rendant imperméables et rigides. La lignine est insoluble dans l'eau ; formée de radicaux phénoliques. (38).

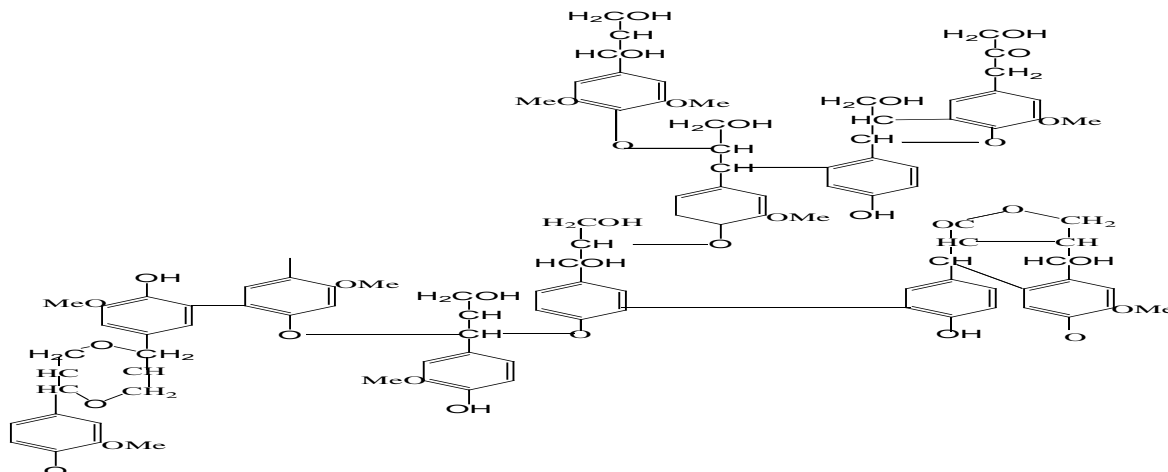


Figure 6. Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques (39).

### I.4.2/ Préparation du charbon actif

Le charbon peut être préparé à partir de plusieurs types de matières premières telles l'antracite (7), les schistes bitumineux(8) le bois(9), la lignine(10), la bagasse(11), la mélasse (12), la coque de noix de coco (11), la coque d'amande (13), le grignon (14) et les noyaux (15) d'olives, la pulpe de pommes (16), les pépins d'oranges (17), les noyaux de dattes (18), les grains de café (19), les noyaux d'abricots (20), les déchets carbonés, et autres (21). Tous

ces matériaux peuvent servir à produire, après carbonisation, le charbon brut. Ce dernier est activé pour dégager les cavités remplies de goudron issues de la carbonisation et pour développer des pores ; ce qui augmente la surface spécifique et le volume poreux du matériau.

#### **A. Carbonisation : (La pyrolyse)**

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. (22)

L'évolution thermique des matériaux carbonés en phase condensée, qu'elle soit naturelle dans les sédiments ou artificielle dans un four, conduit à l'élimination des composés organiques volatils contenus dans la structure du matériau, à l'aromatisation du matériau et à l'apparition précoce de petits ensembles aromatiques constitués de petits feuillets aromatiques empilés (40). Si le traitement thermique se poursuit au delà de 900°C, ces petits ensembles s'ordonnent progressivement dans l'espace pour former d'abord les coques vers 1200-1300°C puis le graphite vers 2000-3000°C. Les noirs de carbone sont obtenus à des températures de l'ordre de 1400-2000°C, à partir de matériaux carbonés en phase vapeur. (41).

#### **B. Activation**

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique (22).

L'agent oxydant attaque les carbones isolés et les parties les plus fragiles des plans graphitiques, généralement situées au niveau des périphéries et des dislocations, où les carbones ont des énergies potentielles élevées. Ces carbones participent à la formation de groupements oxygénés de surface éliminés sous forme de CO<sub>2</sub> ou CO. L'étape d'activation élimine des atomes de carbone et libère la porosité interne créée lors de la carbonisation, elle élargit les pores et en crée de nouveaux, des micropores essentiellement. (42)

Lors de l'activation, certains carbones sont arrachés de leur structure aromatique laissant derrière eux des voisins avec des électrons célibataires. Afin d'apparier ces électrons, les charbons adsorbent alors des molécules, d'oxygène essentiellement, présentes dans l'atmosphère environnante une fois le traitement d'activation terminé. Les atomes d'oxygène

sont liés à la surface des charbons par des liaisons covalentes. Les énergies requises pour leur désorption sont très importantes.

➤ **Activation physique**

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO<sub>2</sub>, ou encore d'un mélange de ces gaz (22)

Les réactions mises en jeu lors des activations à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone sont les suivantes :



Ces réactions sont endothermiques et permettent un contrôle aisé de la température du four d'activation. Le monoxyde de carbone formé lors de l'activation par H<sub>2</sub>O peut se fixer sur la surface du solide et intervenir dans une réaction secondaire avec la vapeur d'eau :



L'hydrogène gazeux formé peut alors s'adsorber sur les sites de surface et ralentir ainsi l'activation. (43)

➤ **Activation chimique**

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale (22).

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres 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. L'activation chimique présente de multiples avantages par rapport à l'activation physique. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800 °C, valeurs inférieures aux températures usuelles de l'activation physique. Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques (44).

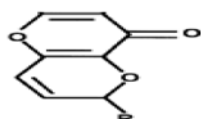
## I.5/ Propriétés physico-chimiques du charbon actif

### I.5.1/ Nature chimique de la surface d'un charbon actif

La surface d'un charbon actif contient principalement des sites oxygénés et éventuellement quelques sites aminés. Cependant, il est possible de créer spécifiquement des sites d'autres natures grâce à des traitements chimiques. Quand l'opération d'activation se fait avec des agents oxydants, qu'ils soient aqueux ou gazeux, on a tendance à créer des complexes oxygénés qui peuvent aboutir à trois types de sites à savoir: des sites acides, des sites basiques et des sites neutres.(21.24)

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O)Ph'), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (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.

La basicité du charbon est parfois également associée a des groupements oxygènes de surface (certains éthers et carbonyles, tels que pyrone et chromene , mais plutot en général a la présence de régions riches en électrons  $\pi$  a l'intérieur des couches de graphène (26). Ces sites riches en électrons joueraient le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons (27).



**Pyrone**

**Chromene**

Figure 7 . Groupements oxygénés a caractère basique (25)

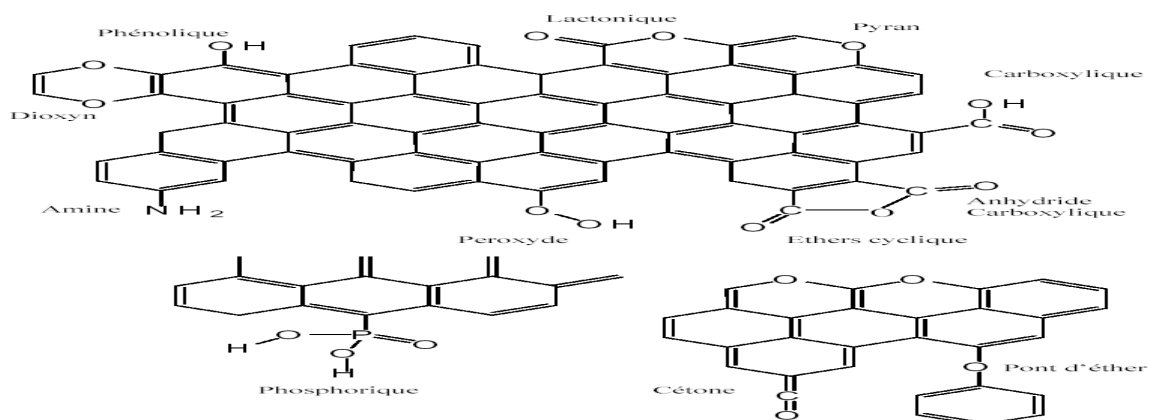


Figure 8. Quelques groupements identifiés à la surface du charbon actif. (45)

Les propriétés de surface du charbon peuvent être qualifiées et parfois même quantifiées par différentes analyses : mesure du pH au point de charge nulle, calorimétrie, spectroscopie infrarouge, désorption programmée en température, et méthode de Boehm.

## I.5.2/ Caractéristiques du charbon actif

➤ *La dureté :*

Les charbons à base de coques de noix de coco présentent les particularités d'être très durs lorsque la technologie de fabrication est parfaitement contrôlée. On notera qu'en phase liquide, les charbons à base de bois peuvent devenir aussi résistants que les charbons à base de coques de noix de coco.

➤ *Masse volumique :*

Il existe trois types de masses volumiques pour les charbons estimées par différentes méthodes.

-*La masse volumique réelle* est la masse d'une unité de volume d'un solide pour une taille de grains donnée. La masse volumique des charbons est généralement mesurée par déplacement d'He. (4)

-*La masse volumique particulière* est la masse d'une unité de volume du solide incluant les pores et les fractures accessibles à un fluide donné. Elle est généralement mesurée par déplacement du mercure (29).

-*La masse volumique apparente* est généralement mesurée à l'aide d'un solvant organique avec un pycnomètre.

➤ *Porosité du charbon*

La porosité d'une roche est exprimée par le rapport du volume des pores au volume apparent total. La détermination de ce paramètre est intéressante mais insuffisante pour caractériser un solide poreux

| <i>Nature des pores</i>            | <i>Diamètre</i>                                  |
|------------------------------------|--|
| -nanopores                         | $r_{\text{moy}} < 0,8 \text{ nm}$                |
| - micropores                       | $0,8 \text{ nm} < r_{\text{moy}} < 2 \text{ nm}$ |
| -pores intermédiaires ou mésopores | $2 \text{ nm} < r_{\text{moy}} < 50 \text{ nm}$  |
| - macropores                       | $r_{\text{moy}} > 50 \text{ nm}$                 |

Tableau 3. Classification IUPAC des pores Selon le rayon moyen (30)

➤ *Surface spécifique*

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température (Ar, N<sub>2</sub>) ou à température ambiante (CO<sub>2</sub>, Xe). Ce type de procédé repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique

| Matériau adsorbant             | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) |
|--------------------------------|--|
| Charbon activé de noix de coco | 1200 – 1700                            |
| Charbons décolorants           | 600 – 1300                             |
| Gel de silice                  | 400 – 800                              |
| Alumine activée                | 300                                    |
| Terre activée                  | 250 – 300                              |
| Noir animal                    | 120                                    |
| Noir de fumée                  | 100                                    |

Tableau 4. Surface spécifique de quelques matériaux adsorbants (34)

➤ *La structure du squelette*

Suite à la carbonisation, 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. GARTEIN et WEISS considèrent le charbon actif comme un polymère organique complexe constitué essentiellement d'hétérocycles avec des liaisons transversales.



Figure9. Une feuille de graphène

| Indice                      | Description  |
|-----------------------------|--|
| Indice d'iode               | Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés à faible masse moléculaire.                    |
| Indice de bleu de méthylène | Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés organiques acides et les colorants organiques. |
| Indice de phénol            | Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés phénoliques.                                   |
| Indices de mélasse          | Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés à masse moléculaire élevée.                    |

Tableau 5. Quelques indices conventionnels caractérisant les charbons actifs (32).

---

# Chapitre II:

---

# A

# *dsorption*

*...une opération de séparation*

---

Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. Il est utilisé pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide (gaz ou liquide) ou encore pour récupérer les éléments précieux tel l'or soluble dans un liquide. Les phénomènes d'adsorption sont présents en catalyse, en électrochimie et en beaucoup d'autres sciences (54).

## II.1/ Historique

En 1711, Fantana et Scheele (58) ont découvert le phénomène d'adsorption. Ce phénomène rend compte de la "fixation" de molécules gazeuses (espèce adsorbable) à la surface d'un solide (adsorbant) sous l'effet de forces d'interaction entre les deux composés.

En 1881, Kayser (59) introduit la notion d'adsorption pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces "libres" (externe et interne) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur volume.

En 1909, McBain propose d'utiliser le terme "sorption" pour englober les deux phénomènes (60) mais cette dénomination n'a jamais fait l'unanimité. Le plus souvent, le terme d'adsorption est utilisé pour désigner à la fois la condensation capillaire dans les pores et la condensation sur la surface externe.

## II.2/ Définition de l'adsorption

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 peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface (46)

Le mot **adsorption** indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot **absorption** qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide (47).

En général l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz/solide et liquide/ solide. Le solide qui est siège de cette adsorption est appelé «adsorbant »: le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé «adsorbat» (55).Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous

l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la **désorption** (48).

### II.3/ Principe

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface (sans qu'il y ait réaction chimique entre eux).

Quand un corps solide est plongé dans un liquide contenant des corps dissous, on constate dans certaines circonstances que la composition chimique du liquide varie au voisinage de la surface du solide dû à la fixation de certains corps dissous sur les solides. Cette adhérence de corps adsorbés sur la surface solide doit être reliée au champ de force moléculaire se créant à la surface du solide : c'est le phénomène d'adsorption (56) qui se déroule comme suit :

- Diffusion des molécules à travers le film liquide entourant les particules de charbon actif.
- Diffusion le long des parois des macropores et des mésopores.
- Diffusion dans les micropores : cette étape est la plus lente et déterminante.
- Au niveau de la surface du charbon actif, les centres actifs du charbon rivalisent avec le solvant pour s'associer à la substance dissoute, dans le but de briser l'association substance dissoute – solvant et d'établir une association substance dissoute – substrat solide (57).

### II.4/ Types d'adsorption

Deux types de forces sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre le solide adsorbant et le fluide adsorbable et conduisent traditionnellement à distinguer deux types d'adsorption (49):

- *L'adsorption physique* (adsorption de Van der Waals).
- *L'adsorption chimique* (chimiesorption ou encore adsorption activée) (50).

#### II.4.1/ Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est

comprise entre 5 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ce qui est considéré comme faible. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion (52).

Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface.

Toutefois, si le solide est poreux et contient de nombreuses capillarités, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices. À l'équilibre, la tension de vapeur de la substance adsorbée est égale à la pression partielle de l'adsorbat dans la phase gazeuse en contact. Ainsi, en diminuant la pression du gaz ou en augmentant la température, on peut facilement desorber le gaz (51). L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température (61).

En physisorption, la structure des molécules adsorbées ne subit aucune modification notable par rapport à l'état liquide ou gazeux (53).

L'adsorption physique peut être illustrée par l'adsorption d'hydrocarbures sur le charbon actif ou le gel de silice (52). L'adsorption physique sur les solides est fréquemment mise en œuvre pour la purification des gaz ou la séparation des solutés d'avec les solvants. C'est enfin la seule méthode dont on dispose pour mesurer avec exactitude la surface d'un solide poreux ou pulvérulent (53).

#### **II.4.2/ Adsorption chimique**

Dans d'autres cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes (plus de 100  $\text{kJ}/\text{mole}$ ). On parle alors d'absorption chimique ou chimisorption. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche monomoléculaire. La chimisorption est responsable de la présence permanente de couches adsorbées (oxygène, eau, dioxyde de carbone...) sur la surface des solides. Cela provoque de grandes difficultés pour les études expérimentales nécessitant des surfaces propres. Mais l'intérêt essentiel de la chimisorption

est de mieux comprendre le rôle des intermédiaires réactionnels responsables de l'activité catalytique des solides qui jouent un rôle considérable dans l'industrie chimique (53).

- *Remarques en plus*

- La différence entre la chimisorption et la physisorption se ramène à une différence entre les types de forces, donc ses liaisons qui retiennent les molécules de liquide à la surface du solide.
- L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.
- D'une manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.
- La physisorption est toujours exothermique, la chimisorption est usuellement exothermique, cependant il est possible de rencontrer des phénomènes de chimisorption endothermique.
- Le tableau suivant résume la différence entre la chimisorption et la physisorption :

| Paramètres             | Physisorption  | Chimisorption  |
|------------------------|--|--|
| adsorbant              | tous les solides   | quelques solides   |
| adsorbat               | tous les gaz au dessous de la température critique               | quelques gaz réactifs chimiquement   |
| domaine de température | basse température  | en général, haute température  |
| chaleur d'adsorption   | basse ( $\Delta H_{ads} = \Delta H_{con}$ )                      | élevée ( $\Delta H_{ads} = \Delta H_{reaction}$ )                          |
| vitesse                | rapide   | Moyenne  |
| énergie d'activation   | énergie faible   | énergie élevée   |
| recouvrement           | multicouche possible   | une monocouche   |
| réversibilité          | très réversible  | souvent irréversible   |
| importance             | détermination de la surface spécifique et de la taille des pores | elle sert à la détermination et l'explication de la cinétique d'adsorption |

Tableau 6. La différence entre la chimisorption et la physisorption (52).

## **II.5/ Principaux facteurs influençant l'adsorption**

### **II.5.1/ Surface spécifique**

L'adsorption lui est proportionnelle (65). La dépendance de l'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. (66).

### **II.5.2/ Porosité**

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des microporeux (67).

### **II.5.3/ Nature de l'adsorbat**

D'après la règle de LUNDENIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

### **II.5.4/ Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres benzéniques). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) (68).

### **II.5.5/ pH**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides (69).

### **II.5.6/ Température**

L'adsorption est un phénomène exothermique. (70).

### **II.5.7/ Nature de l'adsorbant**

L'adsorbant travaillant en phase liquide à, en général, des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Dans ce dernier cas, une grande capacité d'adsorption est liée à une surface interne très développée, et le diamètre des capillaires qui engendrent cette surface doit être juste suffisant pour permettre la pénétration des molécules dans ces capillaires. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent, tout d'abord, par leur surface externe. L'adsorption en volume qui est la plus importante, en phase liquide, l'adsorption a lieu le plus souvent par mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à

l'état pulvérulent, il est ensuite séparé par filtration. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée. La polarité de la surface correspond à l'affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont ainsi appelés « hydrophiles » et les aluminosilicates tels que les zéolithes l'alumine poreuse, le gel de silice sont des exemples d'adsorbants de ce type. D'autre part, les adsorbants non polaires sont, en général, « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, les adsorbants carbonés, sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau (62,63).

### **II.5.8/ Vitesse d'adsorption**

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

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité, par chauffage, on accroît la vitesse. C'est une des raisons pour les quelles on effectue à température élevée la décoloration de solutions par adsorbants solides.

## **II.6/ Utilisations industrielles de l'adsorption**

### **II.6.1/ Séparations gazeuses**

La principale opération de ce type est la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

### **II.6.2/ Séparations liquides**

Dans ce type d'opération entrent l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures.

Toutes les techniques de mise en contact d'un fluide et d'un solide diverse peuvent être utilisées en adsorption (64).

# Chapitre III:

---

# Spectroscopie Infrarouge

*...spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*

---

**III.1/ Introduction:**

On parle de spectroscopie, ou de spectrométrie, pour désigner l'étude expérimentale du spectre d'un phénomène physique, c'est l'effet de l'interaction de type énergie/matière .

De manière générale, l'instrument de mesure permettant d'obtenir un spectre est appelé spectromètre. Le suffixe « -scopie » fait référence à l'observation visuelle, par exemple l'impression sur un film photographique, la projection sur un écran ou bien l'utilisation d'une lunette d'observation. Le suffixe « -métrie » fait référence à l'enregistrement d'un signal par un appareil (table traçante, enregistrement électronique, ...) (92)

Les méthodes spectroscopiques les plus couramment rencontrées en chimie portent les noms de spectroscopies infrarouge (IR), spectrophotométrie ultraviolet-visible, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), ou encore spectroscopie de masse (SM) et spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE). Des spectres fournissent des informations sur la structure, d'autres sur la présence de groupes fonctionnels etc.... (71).

| <u>Les domaines de fréquence</u> | <u>Processus d'excitation</u>                                    |
|----------------------------------|--|
| Rayons X (RX)                    | Electrons internes (l'énergie est intense).                      |
| Domaine Ultra-violet (UV)        | Electrons de valences (l'énergie est moins intense).             |
| Domaine visible                  | Electrons de valence (l'énergie est moins intense).              |
| Domaine infra-rouge (IR)         | Vibration des liaisons (élongation et déformation des liaisons). |
| Domaine micro-ondes ( $\mu$ O)   | Rotation.  |
| Ondes télé (TV)                  |  |
| Ondes radios                     | Spins nucléaires.  |
| RMN                              | Spins nucléaires.  |

On distingue une autre méthode. En effet, si l'énergie est très intense, on peut fragmenter la molécule. C'est qui se produit en *spectrométrie de masse*. (72)

Tableau7. Les méthodes spectroscopiques

**La spectroscopie infrarouge** (qui nous intéresse) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon (75).

### III.2/ Historique:

En 1663, Isaac Newton commença ses recherches expérimentales en optique. Il acheta, en 1666, un prisme de verre pour "essayer de résoudre avec lui le problème des couleurs". Il observa ainsi que la longueur de la zone colorée était supérieure à sa largeur et des expériences ultérieures le conduisirent à penser que la lumière blanche était fractionnée par le prisme en ce qu'il appela un spectre de couleurs.

Newton divise ainsi le spectre en sept couleurs. La lumière "blanche" est donc un mélange de "lumières homogènes", dont les longueurs d'onde sont en rapport direct avec les couleurs. En 1803, Inglefield suggéra qu'il pouvait y avoir des rayons invisibles au-delà du violet. L'existence de ces rayons ultraviolets fut démontrée par Ritter et Wollaston (73).

Le rayonnement infrarouge (IR), qui nous intéresse, fut découvert par Frédéric Wilhelm Herschel (un astronome anglais d'origine allemande)(74) en 1800: en mesurant les températures dans différentes zones du spectre solaire, il constata que le maximum se situait en dehors du domaine visible. Ces radiations, situées au delà de la radiation rouge et d'abord nommées rayons caloriques, furent appelées infrarouges par Becquerel vers 1870, par opposition à la région des rayons ultraviolets. Par la suite, on mit en évidence que le domaine des infrarouges s'étendait du spectre visible (environ 400 à 900 nm) jusqu'aux ondes hertziennes (environ  $10^{10}$  à  $10^{11}$

### III.3/ Définition

#### III.3.1- Infrarouge

Le nom signifie « en deçà du rouge » (du latin *infra* : « plus bas »), car l'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge (76).

Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La région limites entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  est la plus utile d'un point de vue pratique pour le chimiste (78).

#### III.3.2- Spectrométrie infrarouge

C'est une méthode d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques dans la région infrarouge. La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge ( $\lambda$  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 (79).

### III.3.3- Spectre IR

Un spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission (T, l'inverse de l'absorption :  $T = -\ln I/A$ ) en fonction du nombre d'onde, l'inverse de la longueur d'onde (80).

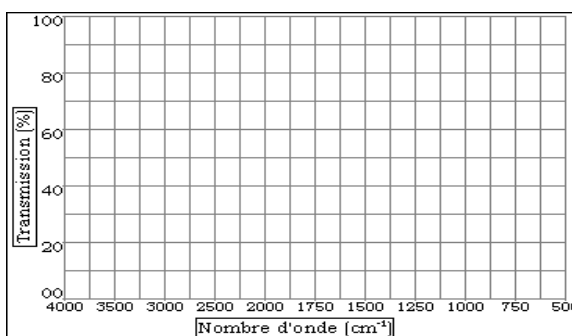


Figure 11. Graphe de spectre IR

### III.3.4- Les régions de l'infrarouge

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible.

- *L'infrarouge lointain*, allant approximativement de 400 à 10  $\text{cm}^{-1}$  (1000–30  $\mu\text{m}$ ), mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle.

- *L'infrarouge moyen*, allant approximativement de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  (30–1,4  $\mu\text{m}$ ) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure rovibrationnelle associée.

- *Le proche infrarouge*, plus énergétique, allant approximativement de 14000 à 4 000  $\text{cm}^{-1}$  (1,4–0,8  $\mu\text{m}$ ) peut exciter les vibrations harmoniques. Les dénominations et classifications de ces sous-régions sont essentiellement des conventions. Elles ne sont pas basées sur des divisions strictes ou sur des propriétés moléculaires ou électromagnétiques exactes (75).

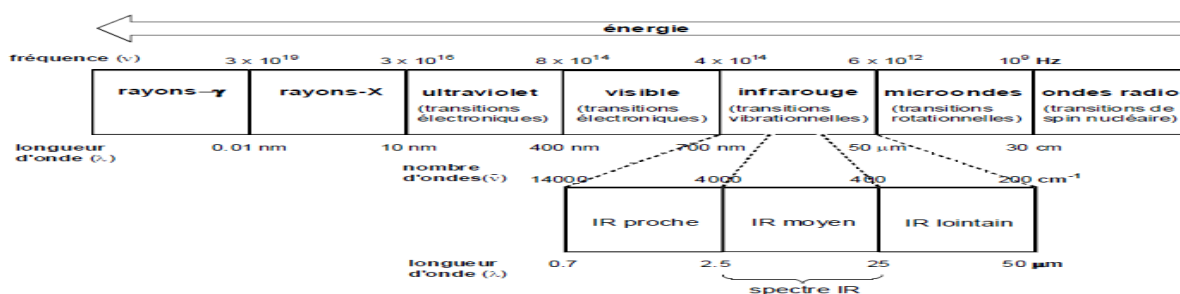


Figure 12. Les régions du spectre électromagnétique (77)

### III.4/ Base et Théorie :

Les radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire (77).

### III.4.1/Phénomène d'absorption

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

- > par accroissement ou diminution de leur énergie de vibration  $E_{vib}$
- > par accroissement ou diminution de leur énergie de rotation  $E_{rot}$ .

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

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

Les ordres de grandeur des vibrations d'énergie  $\Delta E_{el}$ ,  $\Delta E_{vib}$  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  $0.0025 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $0.01 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) (81)

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.

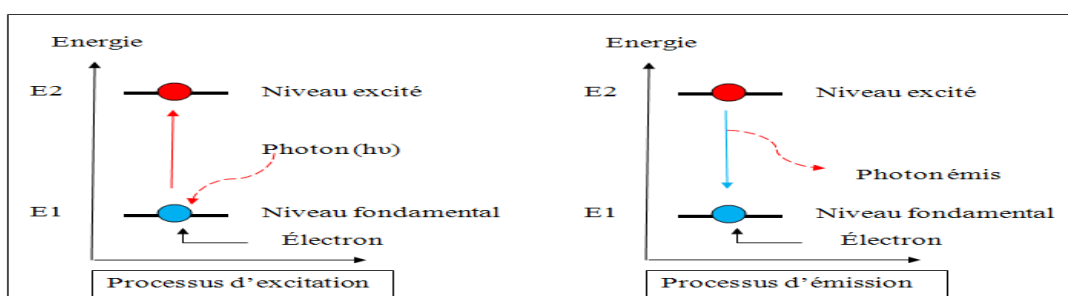


Figure13. Phénomène d'absorption

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 **hν** étant exactement

égale à la différence d'énergie ( $E_2 - E_1$ ) 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 (82).

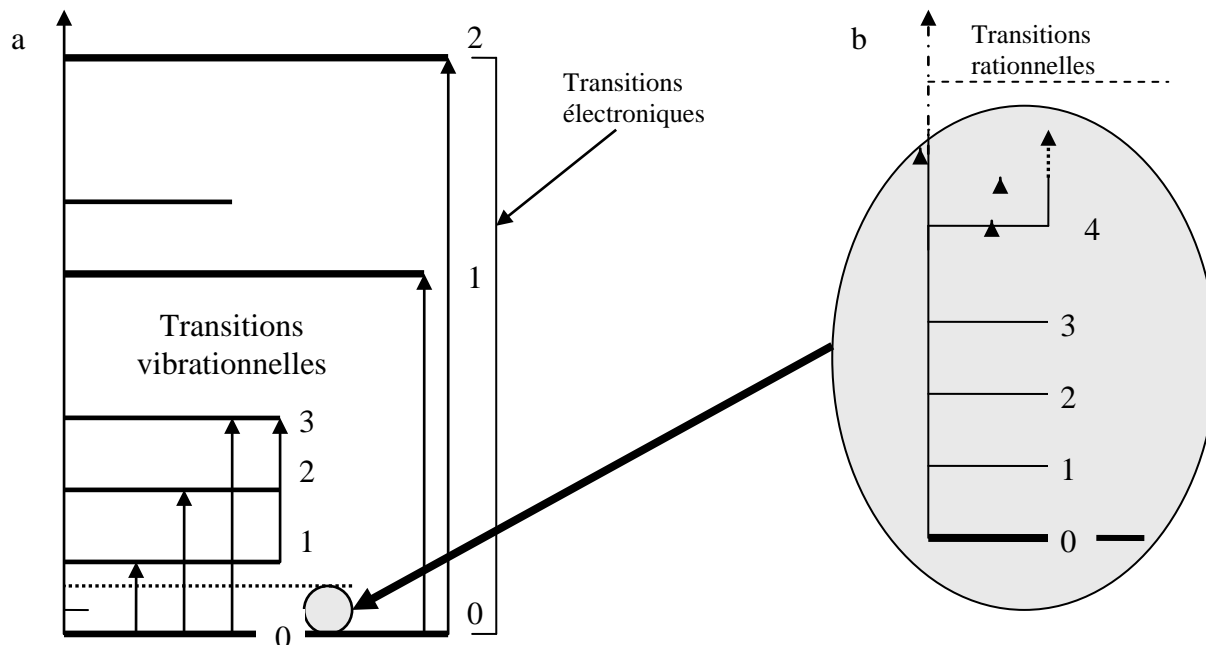


Figure 14. États stationnaires des énergies électronique et vibrationnelle (a) et rotationnelle (a et b) et transitions entre les niveaux correspondants (82)

### III.4.2/Modèle simplifié des interactions vibrationnelles

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

- vibration d'élongation correspondant à l'étirement d'une liaison A - B, notée  $\nu_{AB}$
- vibration de déformation (ou flexion) correspondant à la variation d'un angle de valence, notée  $\delta_{AB}$  (81).

#### Modèle harmonique

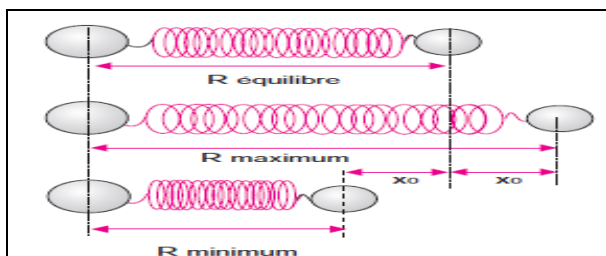


Figure 15. Une molécule diatomique représentée l'oscillateur

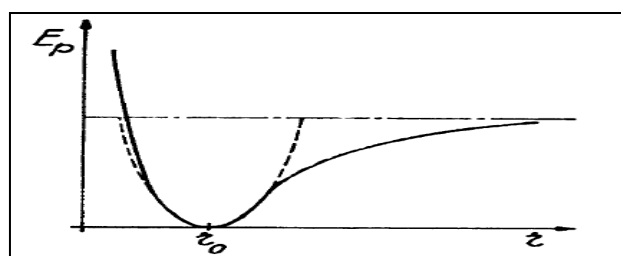


Figure 16. Courbe de Morse sous la forme d'un oscillateur harmonique

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.

$$\nu_{\text{vib.}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{a.1})$$

avec

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{a.2})$$

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 :

$$E_{\text{vib.}} = \frac{1}{2} k \Delta x_0^2 \quad (\text{a.3})$$

Pour une liaison :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{a.4})$$

Avec :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{a.5})$$

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  $E_{\text{vib}}$  :

$$E = h\nu (V + 1/2) \quad (\text{a.6})$$

$V = 0, 1, 2, \dots$ , 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  $\Delta E_{\text{vib}} = h\nu$ . (84)

### III.4.3/Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration

On se limite à la discussion de quelques facteurs concernant les bandes d'élongation, pour lesquelles une discussion peut être menée à partir de la loi de Hooke.

- **Ordre de grandeur de k**

Considérons par exemple la fréquence d'élongation de O-H,  $1/\lambda = 3300 \text{ cm}^{-1}$ , l'application numérique de la loi de Hooke conduit à  $k = 605 \text{ N.m}^{-1}$ . Les raideurs de liaison sont donc de quelques centaines de  $\text{N.m}^{-1}$ , ce qui est finalement un ordre de grandeur "macroscopique".

- **Influence de  $\mu$  et l'effet de la masse des atomes**

Pour un même k, l'augmentation de  $\mu$  déplace logiquement  $\nu$  vers les basses fréquences. Ainsi, en passant de C-H à C-D, la fréquence est à peu près divisée

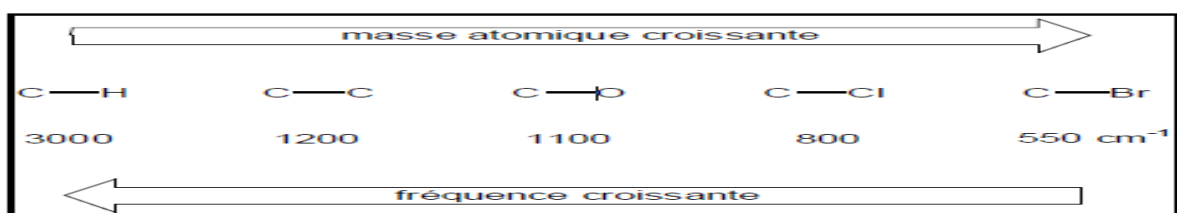


Figure17. L'effet de la masse des atomes sur les fréquences

- **Influence de la multiplicité et effet de la force de la liaison**

k augmente avec la multiplicité. On a donc  $\nu_{\text{C-C}} < \nu_{\text{C=C}} < \nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  et ces fréquences sont très approximativement dans les rapports 1,

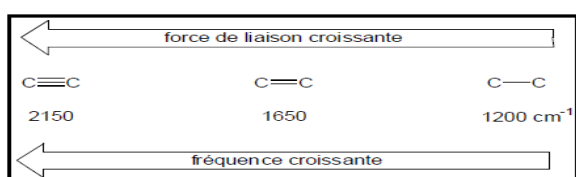


Figure18. L'effet de la force de liaison (C...C)

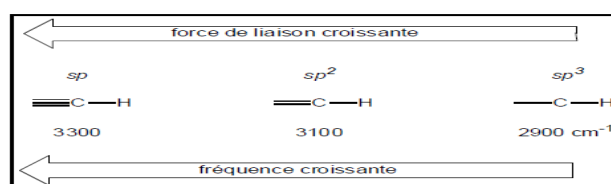


Figure19. L'effet de la force de liaison (...C-C)

- **Influence de la délocalisation**

La délocalisation d'une double liaison diminue k et donc abaisse  $\nu$ . Pour un carbonyle, par exemple, la conjugaison abaisse  $\nu_{\text{C=O}}$  d'environ  $40 \text{ cm}^{-1}$ .

- **Influence des liaisons hydrogène**

L'existence d'une liaison hydrogène abaisse la fréquence de la vibration d'élongation O-H. Elle élargit également considérablement la bande(77) ; (81).



Figure20. L'effet de la liaison sur l'intensité des bandes.

### III.4.4/Modes de vibrations

On peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres, donc couplés mécaniquement.

L'excitation par l'infrarouge d'un des oscillateurs se traduit donc a priori par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs, aussi bien en élongation qu'en déformation. Tous les atomes de la molécule vibrent donc avec une même fréquence autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations d'ensemble de la molécule est appelée mode normal de vibration.

On peut dénombrer les modes normaux de vibration du système :

La molécule possède N atomes, elle a donc 3 N degrés de liberté, 3 correspondent à la translation de la molécule et 3 à sa rotation autour de son centre d'inertie. Il reste 3N-6 degrés de liberté correspondant aux vibrations de la molécule. Il y a donc 3N-6 modes de vibrations normaux soit 3N-6 fréquences de vibration possibles (au maximum).

Si la molécule est linéaire, 2 angles suffisent à décrire sa rotation. Il y a donc 3N-5 modes de vibrations normaux (81).

Les mouvements moléculaires les plus connus sont les vibrations d'élongation et les vibrations de déformation angulaires :



Figure21.les modes de vibration des liaisons

#### III.4.4.1. Élongation (*stretching vibration*)

Il concerne les vibrations du nombre d'atomes lesquelles deux atomes liés oscillent continuellement en changeant la distance entre eux sans changement ni de l'axe, ni de l'angle de liaison. Il peut se produire dans des molécules linéaires ou polyatomiques.

**Exemple:** le groupe méthylène CH<sub>2</sub> a deux modes de vibrations couplées : l'élongation symétrique (dénomé vs) et couplage antisymétrique (dénomé vas).

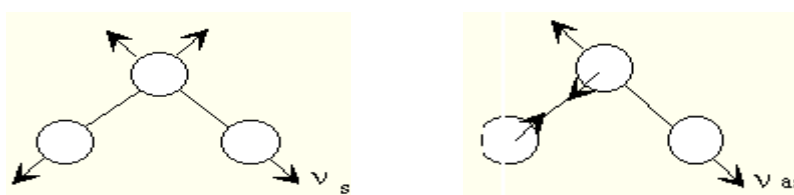


Figure22.vibration d'élongation symétrique et asymétrique

### III.4.4.2. Déformations dans et hors du plan

- *Flexion* : (bending vibration) elle se caractérise par un changement continu de l'angle entre les liaisons. Elle est dénotée par le symbole grecque «  $\delta$  » suivi du groupement pour les vibrations dans le plan alors que celles qui sont en dehors du plan sont dénotées par  $\gamma$ .

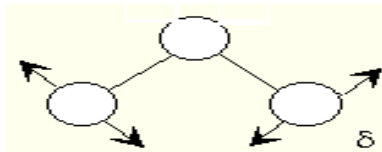


Figure 23. vibration de déformation 'flexion'

- *Agitation* : (wagging vibration) elle résulte lorsqu'une unité structurale de trois atomes non linéaires oscille en avant et en arrière dans le plan d'équilibre formé par les atomes et leurs liaisons. Elle est dénotée par  $\omega$ .
- *Balancement* : (rocking vibration) il se produit lorsque la même unité structurale précédente oscille en avant et en arrière en dehors du plan d'équilibre. Elle est dénotée par le symbole  $\rho$ .
- *Torsion* : (twisting vibration) elle se produit lorsque la même unité structurale tourne autour de la liaison qui la relie au reste de la molécule. Elle est dénotée par  $\tau$ .
- *Ciseau* : (scissoring vibration) la vibration ciseau se produit lorsque deux atomes non reliés se rapprochent et s'éloignent simultanément. Elle est dénotée par  $s$ .

*On peut remarquer que l'écart entre les niveaux d'énergie dépend de la nature de la vibration considérée. Chaque niveau exige un photon d'énergie différente pour produire la transition(85).*

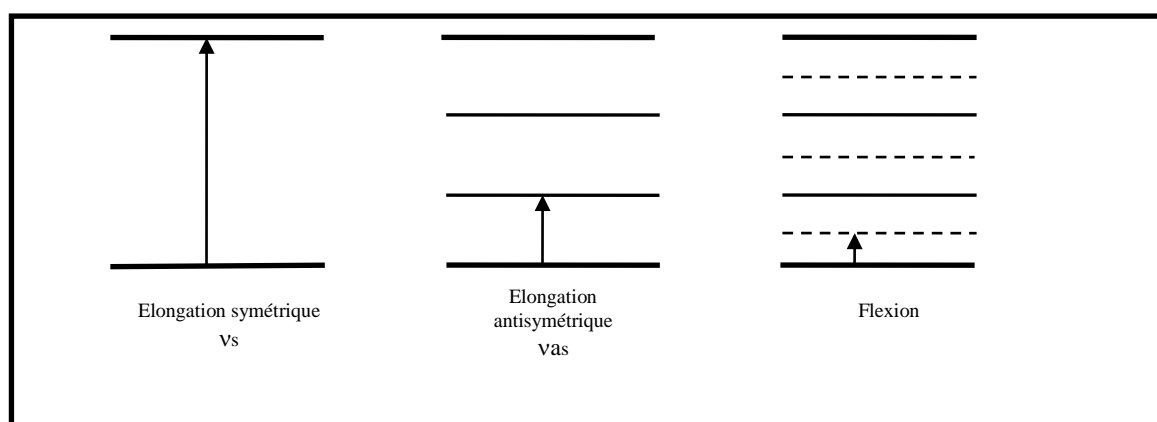


Figure 24. Différence d'énergie entre les trois modes de vibration

III.5/ Spectromètres et analyseurs infrarouges :

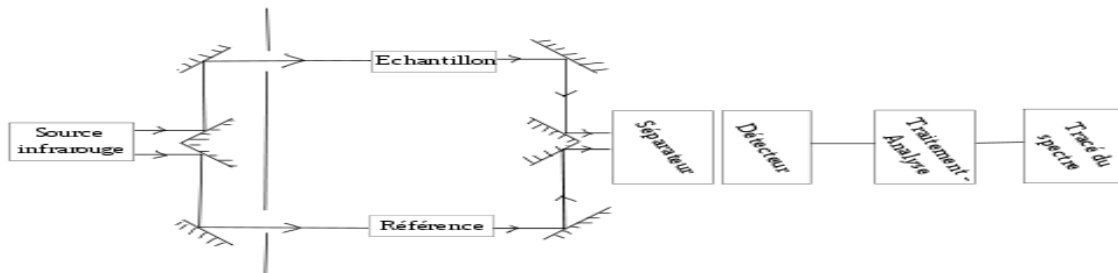


Figure25. Schéma générale de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge « classique ».

Dans un spectromètre infrarouge « classique » (il existe des montages spéciaux dépendants des activités poursuivies), un rayon de lumière infrarouge est produit et séparé en deux faisceaux. L'un passe au travers de l'échantillon, l'autre au travers d'une référence qui est parfois le composé dans lequel l'échantillon a été dissous. Les faisceaux sont ensuite réfléchis jusqu'à un détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans le détecteur. Les deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu tracé (75).

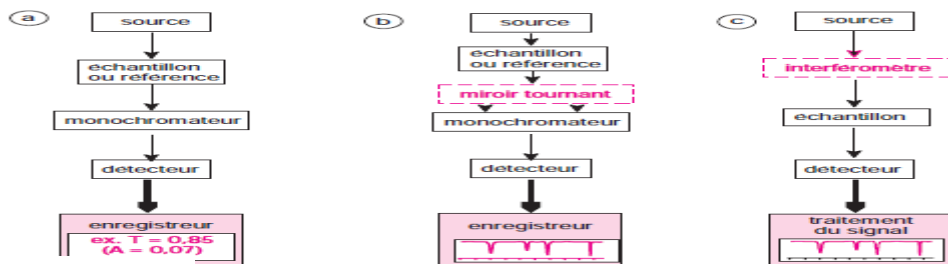


Figure26. Diagramme des spectromètres et analyseurs dans l'infrarouge. a) le faisceau, comportant un monochromateur fixe ou un filtre, utilisé lorsqu'une mesure à longueur d'onde unique suffit ; b) spectromètre double faisceau de type dispersif. Contrairement aux spectrophotomètres de l'UV/Visible, l'échantillon, placé avant le monochromateur, est soumis en permanence à tout le rayonnement de la source. L'énergie des photons dans ce domaine est insuffisante pour briser les liaisons et, par cela même, dégrader l'échantillon ; c) modèle simple faisceau à transformée de Fourier.

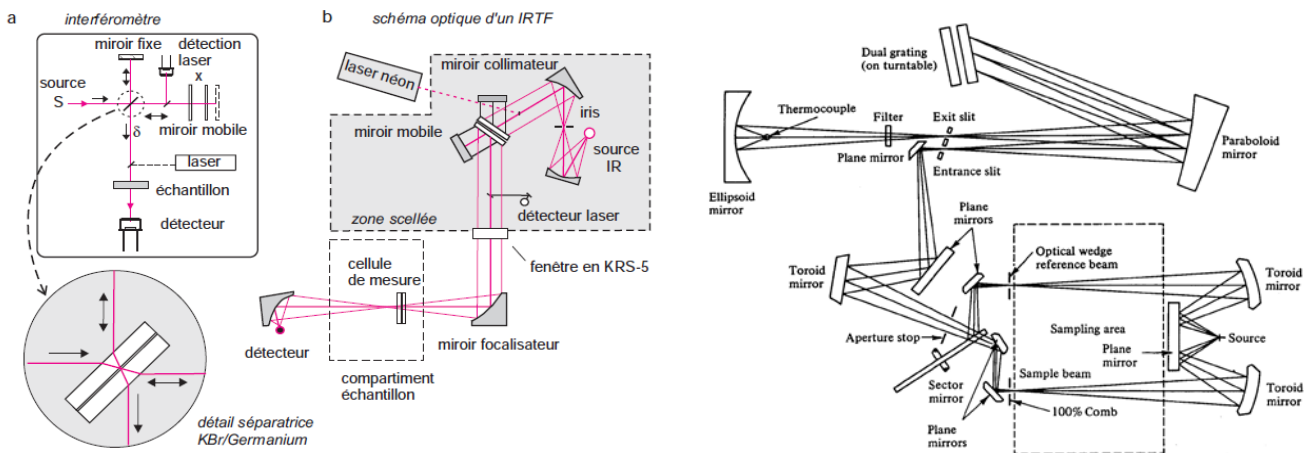


Figure27. Séctrophotometre traditionnel à doubles faisceaux (77).

**III.5.1/les composes principales**

Le spectromètre IR à balayage se compose principalement de :  
Source- compartiment à échantillon- système dispersif- détecteur.

**A. Sources**

Le corps noir chauffé émet un rayonnement. On doit ainsi utiliser des sources dont l'émission globale est intense. Les sources les plus utilisées dans le spectrophotomètre infrarouge sont :

- *Filament de Nernst* : c'est un petit tube de diamètre 2 mm, de longueur 3 à 4 cm, constitué par un mélange d'oxydes réfractaires (terres rares principalement). Il est nécessaire d'avoir un chauffage préalable à environ 300°C. Le filament de Nernst est assez fragile.
- *Globalar* : c'est une baguette de carborundum contenant aussi des oxydes réfractaires. Ses dimensions sont plus grandes que celles du filament de Nernst. Le globalar est conducteur à froid.
- *Filament de nichrome* : c'est un fil résistant bobiné sur une

plaque réfractaire et isolante dont l'émission infrarouge entre 2 et 15 $\mu$ m est suffisante pour les spectromètres.

Finalement, on préfère le filament Nichrome que le filament de Nernst. Le Globalar est généralement la source infrarouge retenue en spectrométrie à transformée de Fourier par suite de ses dimensions importantes.

***B. Compartiment à échantillon***

On distingue plusieurs types de cuve à échantillon :

1. *cuves à liquide* : elles sont composées de deux lames à faces parallèles séparées entre elles par un corps de cuve constitué par un joint de très faible épaisseur.
2. *cuves à gaz* : elles sont construites sur le même principe que les cuves à liquide, sauf que l'épaisseur du corps de cuve est beaucoup plus importante. Il est réalisé en acier inoxydable, ou mieux en verre. Il comporte deux robinets permettant l'introduction du gaz.
3. *cuves à épaisseur variable* : les fenêtres sont reliées entre elles par un ensemble mobile, généralement un soufflet en Téflon; il est ainsi possible de faire varier l'épaisseur des cuves par une action mécanique extérieure.



Figure28. Filament de Nernst



Figure29. Globalar

4. *cuves à régulation de température* : dans le cas d'une étude IR en dehors de la température ambiante.

### **C. Séparation des rayonnements**

L'échantillon est placé à proximité de la source de lumière, ce qui permet de réduire fortement la lumière parasite provenant de l'échantillon.

Il existe deux grandes familles de “ sélecteurs de longueurs d'ondes ” :

- Appareils non dispersifs
- Appareils dispersifs

Parmi les appareils non dispersifs, on distingue :

- Spectromètre à filtre interférentiel.
- Spectromètre à grilles.
- Interféromètres ou appareils à transformée de Fourier

Parmi les appareils dispersifs, on distingue :

- Appareils à prismes.
- Appareils à réseaux de diffraction.
- Appareils à cristaux opto-acoustiques.

### **C. Détecteur :**

Il existe trois types de détecteurs IR:

#### 1. détecteurs thermiques :

Les détecteurs thermiques dont les réponses dépendent de la chaleur produite par les radiations, sont employés dans tout le domaine IR à l'exception des plus courtes longueurs d'onde. Dans ce dispositif les radiations sont absorbées par un petit corps noir et la température résultante atteinte est mesurée.

#### 2. détecteurs pyroélectriques : (en fait un détecteur thermique très spécialisé)

Les détecteurs pyroélectriques sont composés d'une unique plaquette cristalline de matériaux pyroélectriques, qui sont des isolants (diélectriques) possédant des propriétés thermiques et électriques très spéciales.

#### 3. détecteurs en photoconduction :

Le tellure de mercure de cadmium IR est constitué d'une fine pellicule d'un semiconducteur tel que l'antimoniure d'indium, ou le tellure de mercure de cadmium photoconducteur, déposé sur une surface de verre non conductrice, et scellé dans une enveloppe sous vide pour protéger le semi-conducteur de l'atmosphère...(73)

### III.6/ Spectromètre a transformé de Fourier :

(**IRTF**: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy)

L'Infra-Rouge à Transformée de Fourier est une méthode d'analyse par spectroscopie, qui est apparue dans l'industrie laitière dès la fin des années 1980. Les techniques d'analyses par Infra-Rouge à Transformée de Fourier ont fait leurs premiers pas en oenologie vers l'an 2000 (86).

Le mathématicien français J.B. Fourier (1768-1830) n'a jamais été aussi célèbre que depuis l'invasion des micro-ordinateurs. Le principe de ses calculs, publiés dans un traité sur la propagation de la chaleur en 1808, est appliqué dans de nombreux logiciels scientifiques pour le traitement des spectres (acoustique, optique). La FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé (86).

#### III.6.1- Principe

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 coeur 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*,  $(I_{\text{totale}}) = f(\delta)$ ,  $\delta$  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 (84).

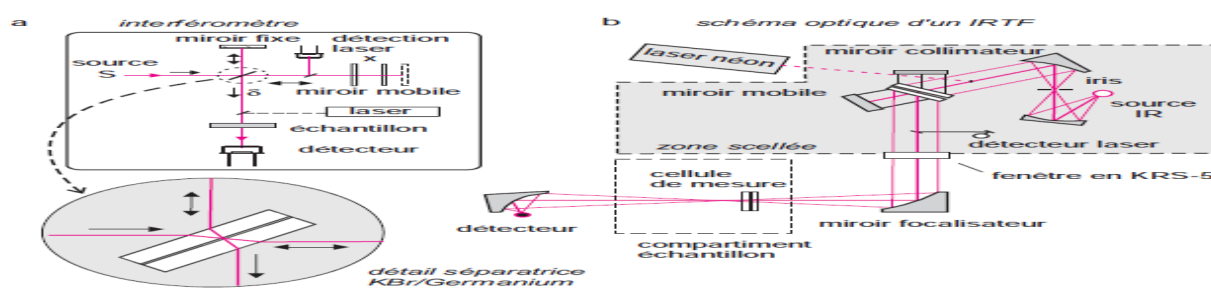


Figure30. Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier (84).

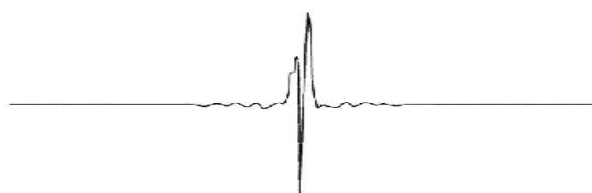


Figure31. Interférogramme en sortie du détecteur Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier (85).

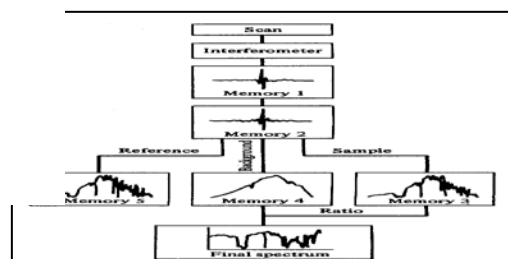


Figure32. Traitement du signal (88)

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.

### III.6.2- *Avantages*

Cette méthode d'obtention des spectres, également adaptée au proche IR, a été mise en oeuvre par tous les constructeurs de spectromètres; elle présente plusieurs avantages :

- La fente d'entrée est remplacée par un iris ce qui fournit un meilleur signal au détecteur qui reçoit plus d'énergie (avantage du multiplexage) ;
- Les longueurs d'onde sont calculées avec une grande précision;
- La résolution est meilleure et constante sur tout le domaine étudié ;
- Précision sur la fréquence supérieure à  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ .
- Très rapide (<60 sec/spectre) ;
- Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

### III.6.3-*Réflexion Totale Atténuée (ATR) :*

Cette méthode est de plus en plus utilisée en milieu industriel pour des raisons principales (elle permet d'analyser aussi bien des matériaux transparents et opaques) (89).

On fait subir au faisceau optique une ou plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un matériau transparent dans le domaine de longueur d'onde choisi, d'indice de réfraction  $n$  élevé tel le germanium ( $n = 4$ ), l'AMTIR ( $n = 2,5$ ), le diamant ( $n = 2,4$ ) ou le KRS-5 ( $n = 2,4$ ) sur lequel il a été déposé. Si l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique, la lumière ne pénètre que faiblement dans l'échantillon à une profondeur de quelques dixièmes de micromètre environ qui dépend de la longueur d'onde, des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon et de l'angle d'incidence. On dit qu'on est en présence d'une *onde évanescente*. La succession de plusieurs réflexions *totales mais atténuées* de ce type conduit à un trajet optique effectif comparable à celui qui aurait été obtenu par transmission. On corrige néanmoins le spectre pour tenir compte de la profondeur de pénétration dont on sait qu'elle augmente avec la longueur d'onde. Ce procédé est devenu indispensable par suite de sa polyvalence, pour les échantillons solides, les poudres, les liquides aqueux et même les gaz. Dans certains dispositifs le cristal est plongé au sein du composé à analyser (84).

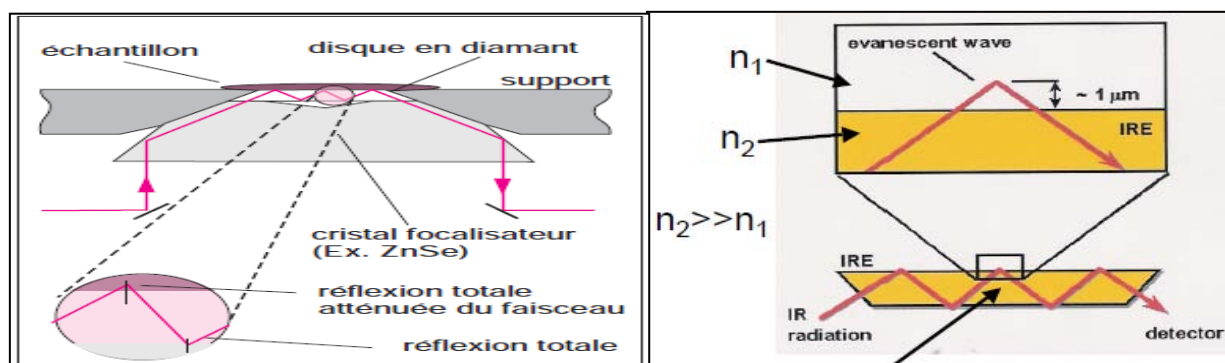


Figure 33. Dispositif ATR à trois réflexions et exemples de spectres (90).

### III.7/ La manipulation de l'échantillon :

On peut obtenir un spectre infrarouge à partir de gaz, de liquides, ou de solides. Le spectre de gaz, ou de liquide à bas point d'ébullition, peut être obtenu par l'expansion de l'échantillon dans une cellule sous vide (90).

**Les gaz** ont des densités inférieures à celles des liquides et des solides et ce. Par conséquent, la spectrométrie par transmission pour les gaz demande des cellules à parcours optique supérieur à celles utilisées pour les analyses de liquides ou de solides, en général 10 cm ou davantage. De faibles concentrations de gaz requièrent des parcours optiques de plusieurs mètres. On y parvient dans un faible espace en utilisant une cellule à passage multiple dans laquelle le rayonnement IR est envoyé sur l'échantillon plusieurs fois afin d'obtenir le parcours optique souhaité (93).

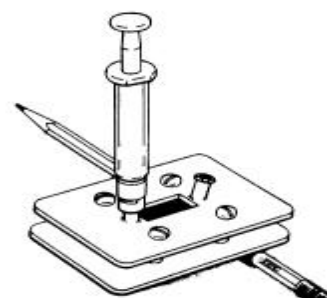


Figure 34. Cuve à liquide

**Les liquides** peuvent être examinés purs ou en solution. Les liquides purs sont examinés entre deux fenêtres de sel habituellement apposées l'une sur l'autre. En comprimant un échantillon liquide entre deux fenêtres, on obtient un film de 0.01mm d'épaisseur, ou moins ; les fenêtres sont maintenues par capillarité. Des échantillons de 1 à 10 mg sont nécessaires. Les échantillons épais de liquides purs absorbent généralement trop pour donner un spectre satisfaisant. On utilise des fenêtres de chlorure pour des échantillons qui dissolvent les fenêtres de sodium.

**Les solides** sont examinés sous forme de pâte, de disque pressé (pastille) ou de film vitreux.

Les pâtes sont préparées en broyant 2 à 5 mg de solide dans un mortier. Le broyage est poursuivi après l'addition d'une ou deux gouttes d'huile émoulliente (le Nujol). Les particules

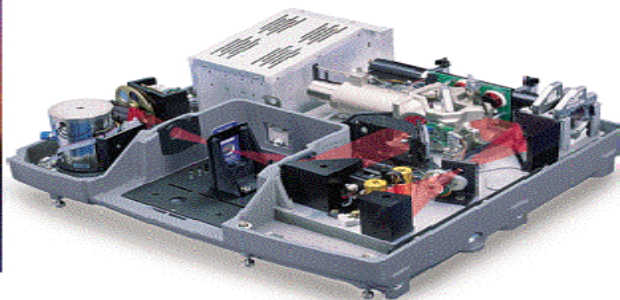
suspendues doivent être inférieures à 2  $\mu\text{m}$  pour éviter une dispersion excessive des radiations. La pâte est examinée sous forme de film de faible épaisseur entre deux fenêtres de sel.

La technique de *la pastille* (disque presse) dépend du fait que le bromure de potassium sec en poudre (ou d'autre halogénures de métaux alcalins) peut être tassé sous pression in vacuo pour former des disques transparentes. L'échantillon (de 0.5 à 1.0 mg) est mélangé intimement avec environ 100 mg de poudre sèche de KBr. Le mélange se fait par un broyage minutieux dans un mortier lisse en agate puis il est soumis à une pression allant de 10000 à 15000 psi pour former un disque transparent. La qualité du spectre dépend de la qualité du mélange et de la taille réduite à  $4\mu\text{m}$  ou moins, des particules suspendues. Des micro -disques, de 0.5 à 1.5 mm de diamètre, peuvent être utilisés avec un concentrateur de faisceau. La technique du micro-disque permet l'examen d'échantillons de l'ordre de microgramme.

Le mélange échantillon-KBr est placé dans la partie formant l'écrou avec un des boulons en place. Le deuxième boulon est introduit et on applique une pression en serrant les boulons. Le retrait des boulons laisse une pastille dans l'écrou qui sert maintenant de cellule.

En général, une solution diluée dans un solvant non polaire fournit le meilleur spectre (c'est-à-dire le moins déformé). Les composés non polaires donnent essentiellement le même spectre en phase condensée (c'est à dire un liquide pur, une pâte, un disque de KBr ou un film de faible épaisseur) que celui obtenu dans un solvant non polaire. Cependant, les composés polaires montrent souvent des effets de ponts hydrogène entre le soluté et le solvant.

La manipulation des cellules et plaques salines requiert une certaine attention. On doit utiliser des échantillons dépourvus d'humidité en évitant tout contact des doigts avec les surfaces optiques. Il faut éviter toute contamination avec les silicones, difficiles à enlever et possédant des régions d'absorption importantes (91).



### Presses Hydrauliques Manuelles '15 & 25 Tonnes'



Les presses hydrauliques manuelles de 15 et 25 tonnes ont été conçues pour une large gamme d'applications de pressage.

la plus classique est la préparation de disques en KBr pour l'IR et de pastilles pour la fluorescence X, ce, au moyen de moules à pastiller.

Cependant, elles sont également utilisées associées aux plateaux chauffants pour la préparation par exemple de films minces de polymères ou encore la réalisation de micro/nano circuits.

### Moule à pastiller



L'échantillon est placé entre deux pastilles métalliques tenues dans le cylindre. La connexion latérale sert à évacuer l'air, ce qui est nécessaire pour éviter l'inclusion de bulles qui provoqueraient la cristallisation du KBr.

- 1 Piston
- 2 Pastilles métalliques
- 3 Cylindre
- 4 Echantillon de KBr
- 5 Branchement du vid

Tableau8. L'appareillage de la spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

### III.8/ Usages et applications :

La spectroscopie infrarouge est très répandue dans la recherche académique et l'industrie en tant que technique simple et sûre de mesure, de contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est, par exemple, utilisée en médecine légale pour les cas criminels ou civils pour la caractérisation de la dégradation polymérique. Elle est sans doute la technique de spectroscopie appliquée la plus utilisée (75).

Il existe plusieurs grands champs d'application pour la spectrophotométrie infrarouge :

- **Analyse fonctionnelle**

L'analyse fonctionnelle est sans doute l'application principale de la spectrométrie infrarouge.

- **Analyse structurale**

La spectrométrie infrarouge permet d'obtenir des informations plus fines encore, concernant la « construction de l'édifice moléculaire ».

- **Analyse qualitative**

Le spectre infrarouge d'une molécule est fonction des atomes constituant cette molécule et des forces de liaison qui les lient. L'analyse se fait par comparaison avec des spectres de référence. Les appareils modernes mettent à la disposition de l'expérimentateur de banque de données spectrales.

- **Analyse quantitative**

La spectrométrie infrarouge a été vite concurrencée par la chromatographie en phase gazeuse.

**Exemples d'applications :**

- Étude des phases adsorbées sur les surfaces ;
- Dosage des hydrocarbures dans l'eau ;
- application en minéralogie ;
- Industrie pharmaceutique (contrôle des matières premières, contrôle des biofermenteurs, acceptation des spécialités...);
- industrie chimique (contrôle des réacteurs, contrôle des produits finis...);
- industrie des polymères (contrôle des matières premières, contrôle des réacteurs, produits finis...);
- industrie agro-alimentaire (alimentation animale, boissons, industries laitières...);
- industrie textile (ensimage des fibres, des bains, maturité des cotons, température de production des fibres Nylon, qualification des mélanges de fibres...) (75).

---

# Chapitre IV:

---

# P E Partie Experimentale

---

## **IV.1/ Méthodes d'analyses en spectroscopie IRTF**

### **IV.1.1/ Appareillage**

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

Principaux :

- une source de rayonnement
- un dispositif permettant de séparer les longueurs d'onde
- un module d'analyse
- un ou plusieurs capteurs photosensibles

Le spectromètre IRTF utilisé pour cette étude est de marque SHIMADZU IRPrestige-21.

L'FTIR est couplé à différents modules :

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

#### **IV.1.1.1-Spectroscopie IRTF de transmission/absorption**

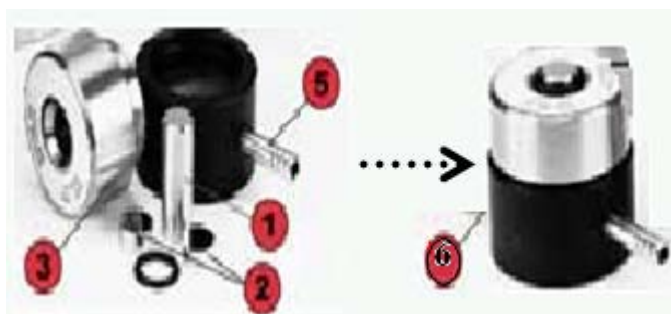
Pour cette technique l'échantillon est présenté sous forme d'une pastille placé dans un porte échantillon tournant qui peut contenir jusqu'à 15 échantillons en plus de la référence (pastille de KBr).cette roue est ensuite placée dans le compartiment.

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

#### ***Préparation de l'échantillon***

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

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



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

Figure35- 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).



figure36- la pastilleuse

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

#### **IV.1.1.2-Réflexion totale atténuée ATR**

La technique infrarouge utilisant la réflexion totale atténuée FT-IR ATR est totalement différente de la transmission-absorption. Dans notre travail, nous avons utilisé l'ATR à angle d'incidence variable.

##### ***Préparation de l'échantillon***

Le charbon est mélangé au chloroforme afin d'obtenir un film qui est déposée sur les plaques métalliques, après évaporation du chloroforme nous obtenons deux couches homogènes de charbon déposées sur les deux plaques métalliques. Le cristal en KRS-5 est inséré entre les deux plaques et le montage est bloqué à l'aide de vis.

### IV.1.2/ Initialisation de l'FTIR et analyse

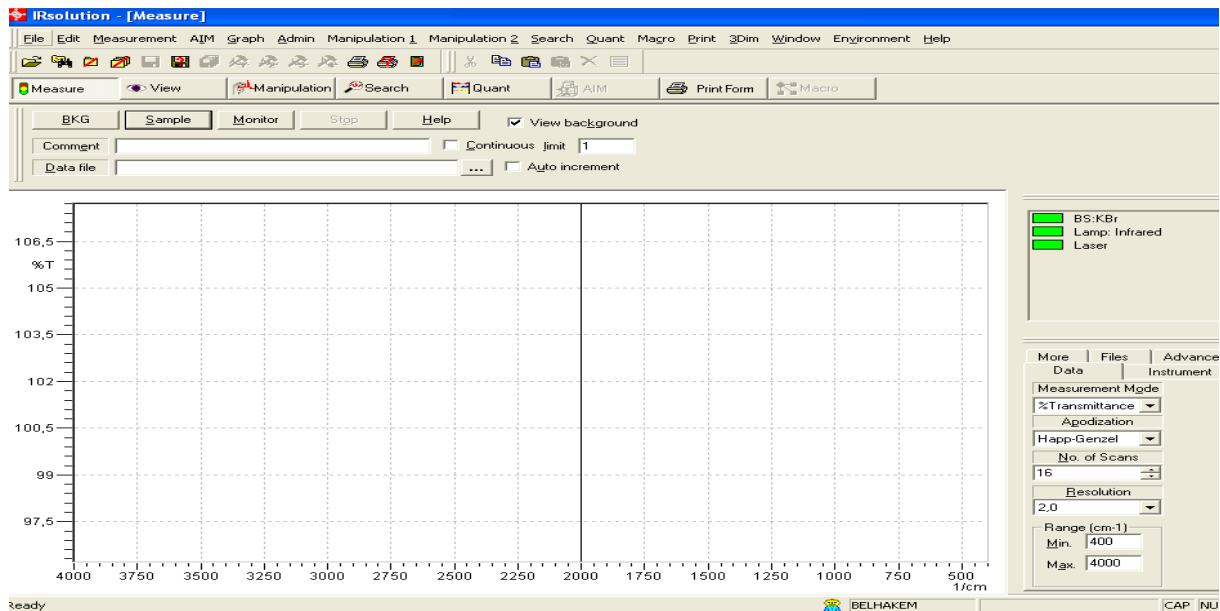


Figure38-page de initialisation de l'appareille FTIR

### IV.1.3/ Correction et traitement des spectres

Les spectres FTIR contiennent des informations superposées qui présentent un intérêt analytique.

Les données spectrales brutes, telles qu'elles sont acquises par un spectromètre, doivent souvent être soumises à un processus de traitement qui inclut une correction des phénomènes physiques qui contribuent à l'information spectrale

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

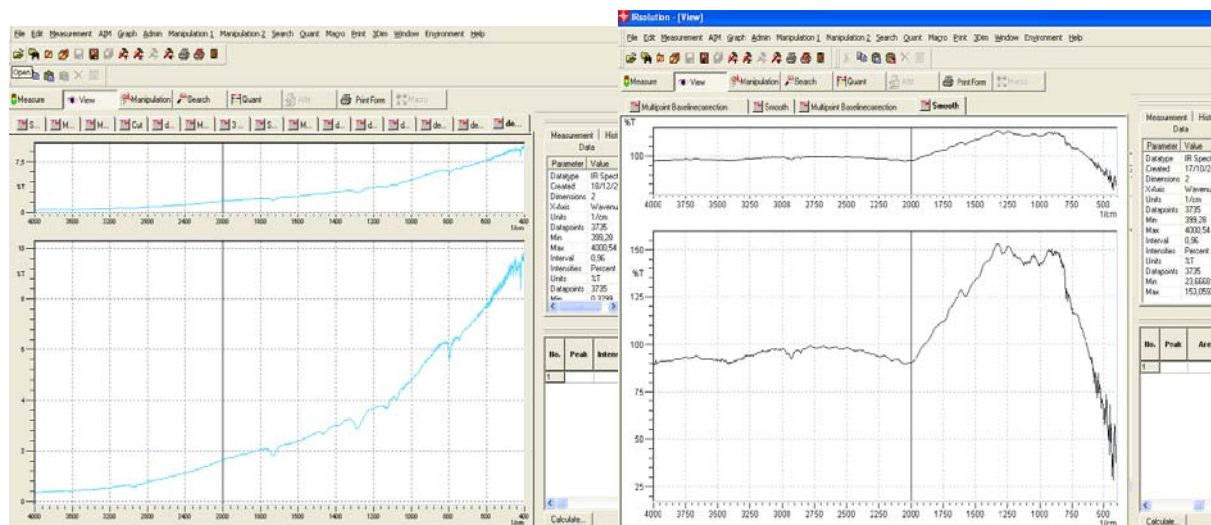


Figure39-spectres FT-IR sans correction

**IV.1.3.1/ La correction atmosphérique**

Les bandes d'absorptions résiduelles du gaz carbonique atmosphérique (CO<sub>2</sub>) situées entre 2386 et 2284 cm<sup>-1</sup> sont éliminées de tous les spectres sélectionnés.

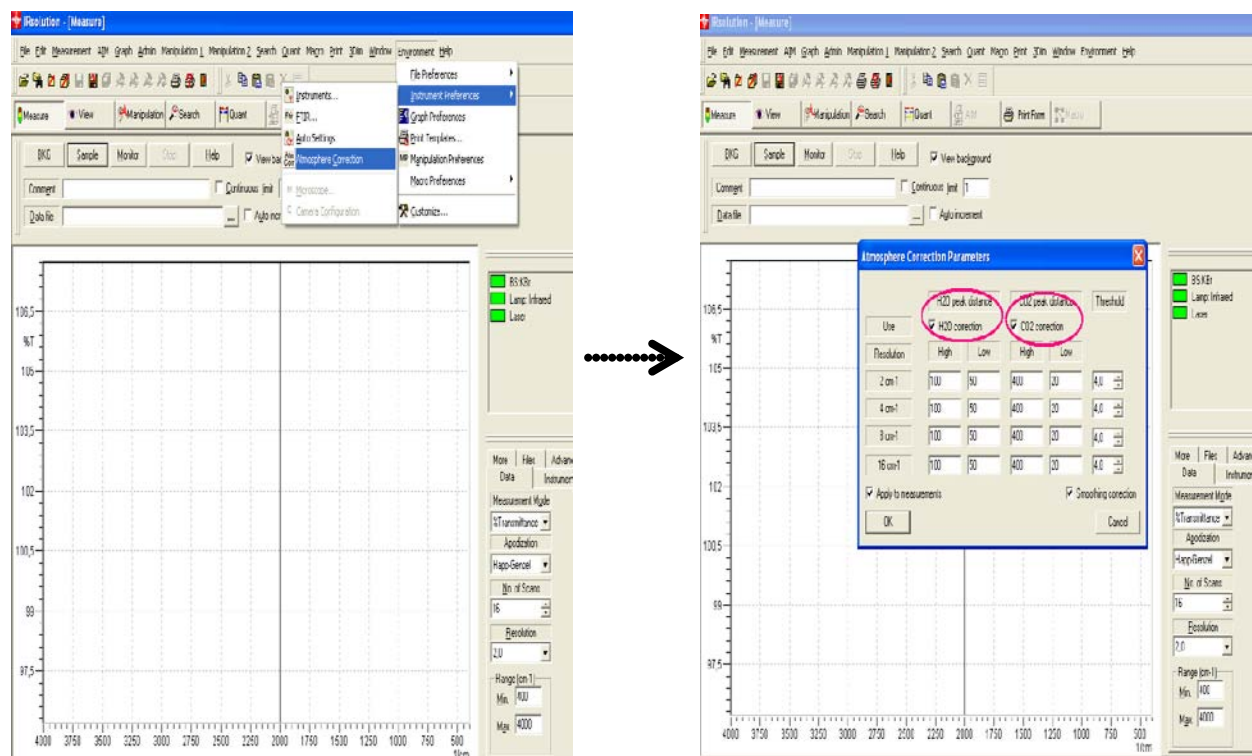


Figure40-tableau correction atmosphérique

**IV.1.3.2/ La correction de la ligne de base**

Lors de la transmission de la lumière à travers un échantillon, l'absorption n'est pas le seul phénomène optique mis en oeuvre. D'autres phénomènes tels que la diffusion, les aberrations chromatiques et la diffraction sont observées. Une fraction significative de la lumière est alors déviée de son trajet et n'atteint pas le détecteur. 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 pour corriger la ligne de base. Le choix des paramètres de correction de la ligne de base doit prendre en compte la perte minimale d'information.

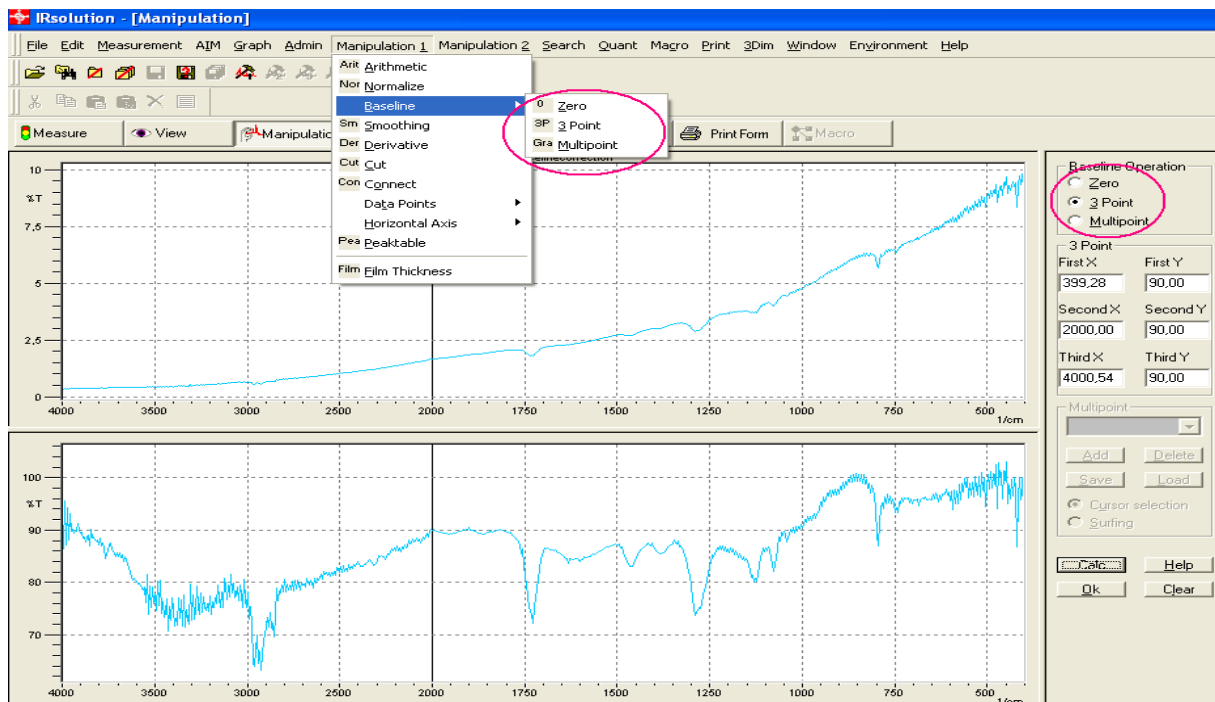


Figure41- correction de la ligne de base

#### IV.1.3.3/ 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 (101) ; (102).

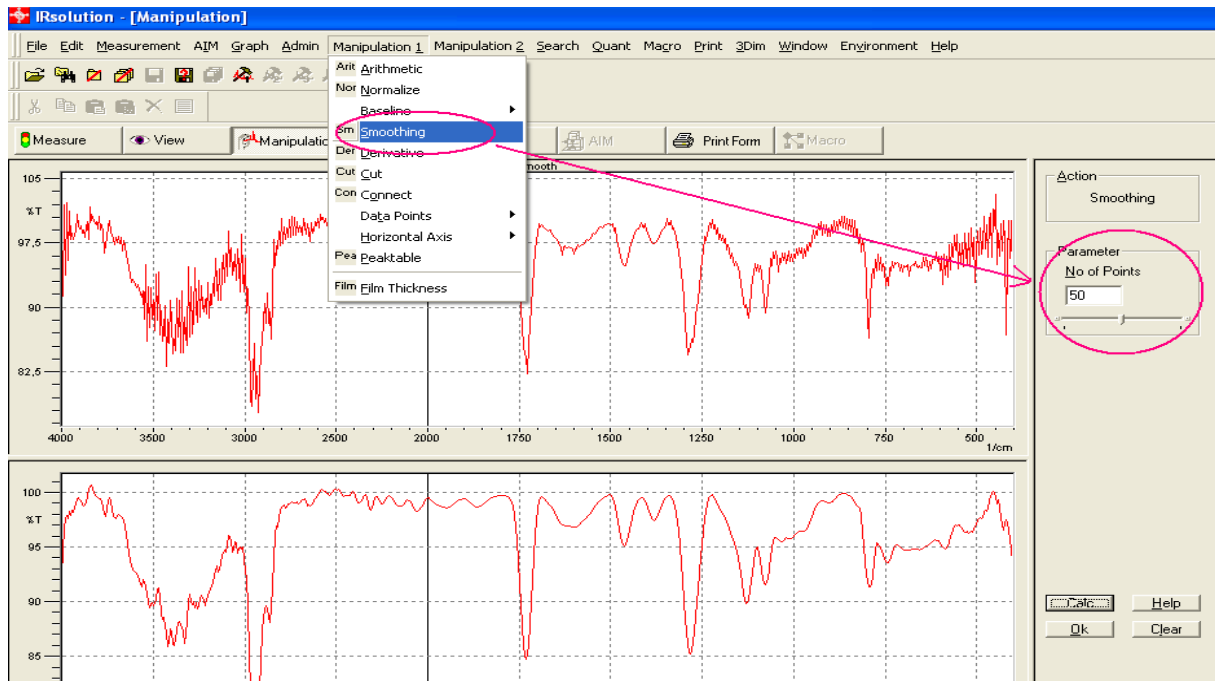


Figure42- élimination du bruit des spectres FT-IR

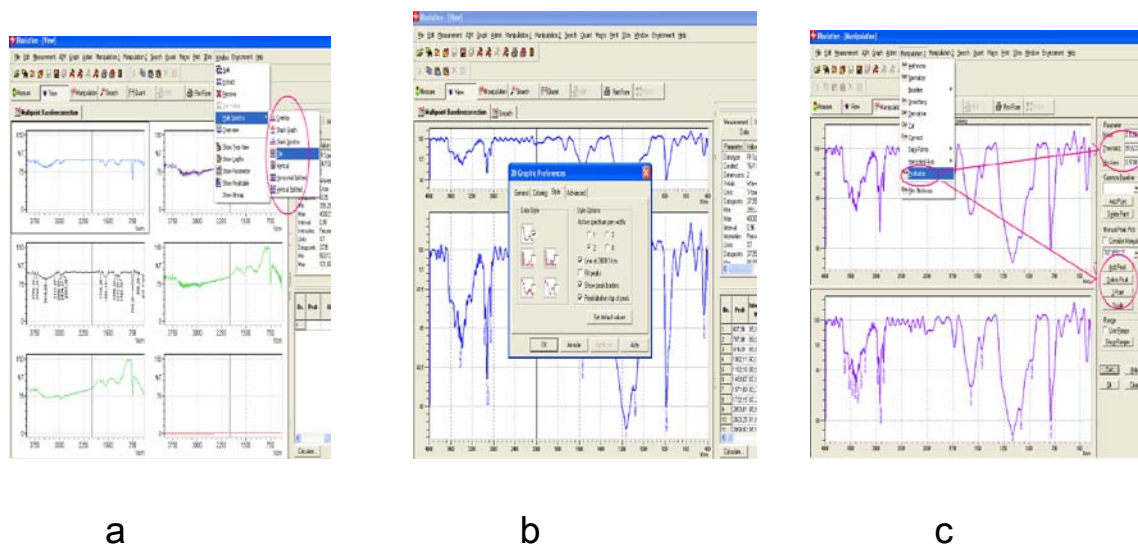


figure43-operations d'amélioration des spectres :

a. assemblage des spectres ; b. format de la zone du spectre ; c. ajout des fréquences des pics

Le but essentiel de notre travail est l'application des techniques d'analyses en spectroscopie FT – IR qui nous permettent d'étudier les charbons.

La spectroscopie FT-IR d'absorption/transmission montre des limites pour les charbons, car la lumière infrarouge est absorbée et les spectres sont de qualité médiocre.

La spectroscopie ATR-IR (infrarouge par la réflexion totale atténuée) donne pour les mêmes composés des informations spectrales plus riches.

Dans notre étude, nous avons travaillé essentiellement sur la caractérisation des charbons issus de la biomasse végétale suivante :

- Algue (brune et verte) à l'état brut (utiliser comme référence) ;
- Algue (brune) activée physiquement sous vapeur d'eau ;
- Algue (brune) pyrolyse et sans rinçage ;
- Algue (brune et verte) pyrolyse et traitée chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à différents concentration ;
- Algue (brune et verte) traitée par l'acide chlorhydrique HCl ;
- Algue (brune et verte) traitée par le chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub>.

Deux charbons commerciaux : Charbon commercial 'MERCK' et 'REIDEL'. Les ont été étudiés après avoir subi les traitements suivantes :

- Traitement par l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à 200% ;
- Traitement par l'hydroxyde de sodium NaOH (3M) ;
- Traitement physique par micro-onde.

## IV.2 / Définition et composition des algues

Les algues ne présentent ni tige, ni racine, ni feuille : ce sont des végétaux inférieurs.

Le corps est constitué d'un thalle, et pour cette raison les algues sont appelées thallophytes.

Il existe dans le monde 25 000 espèces d'algues. On distingue essentiellement trois grandes classes d'algues macroscopiques :

- Les algues vertes ou chlorophycées;
- Les algues rouges ou rhodophycées;
- Les algues brunes ou phaéophycées.

### *Algues brunes (Les Phaéophycées)*

Elles sont les plus récentes et les moins nombreuses.

Concernant les pigments, les xanthophylles caractérisent les phaéophycées. Il s'agit précisément de la fucoxanthine et de la diatoxanthine qui sont en général associées à la lutéine et à la violaxanthine.

Le laminarane (isomère de l'amidon et de la cellulose) et le mannitol constituent les polyholosides de réserve. Les alginates et acides alginiques sont les polyholosides de soutien.

On observe une forte teneur en acides gras insaturés à 18 et 20 atomes de carbone.

Comme les rhodophycées, les algues brunes se caractérisent par la présence quasi unique du fucostérol.

En plus des terpènes (sesquiterpènes et diterpènes) on observe aussi des méroterpènes qui sont des composés de biosynthèse mixte formés d'une partie non terpénique et d'une partie terpénique. De telles molécules sont très fréquentes chez les phaéophycées.

Le zonarol [A] et l'élégandiol [B] sont deux exemples respectifs de méroterpène et de diterpène isolés d'algues brunes: (96)

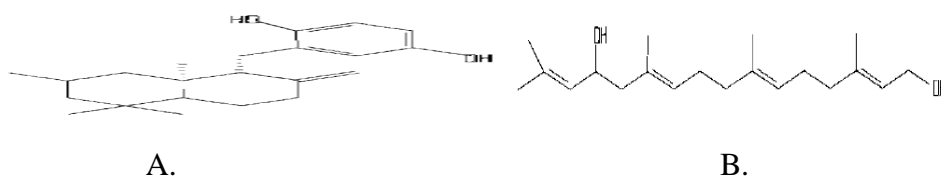


Figure44- les composés terpènes présents dans les algues brunes(96)

**Algues vertes** (Les chlorophycées)

Les chlorophycées sont les plus primitives, les premiers organismes pluricellulaires apparus sur terre. La chlorophylle constituant l'essentiel de leurs pigments photosynthétiques, les algues vertes sont pratiquement absentes en dessous de 5 m de profondeur.

Les chlorophylles a et b et les carotènes sont les principaux pigments photosynthétiques. L'amidon constitue le polyholoside de réserve. Comme polyholoside de soutien, on retrouve la cellulose seule ou associée à l'anomère ~ du D-mannose. Le 24-méthylènecholestérol est en général le stérol majoritaire. Parmi les métabolites polaires de l'algue méditerranéenne *Caulerpa taxifolia* on peut citer les deux énols stables [a.a]. Un métabolite secondaire ichtyotoxique est illustré par la caulerpicine isolée de *Caulerpa racemosa* [b.b] (96).

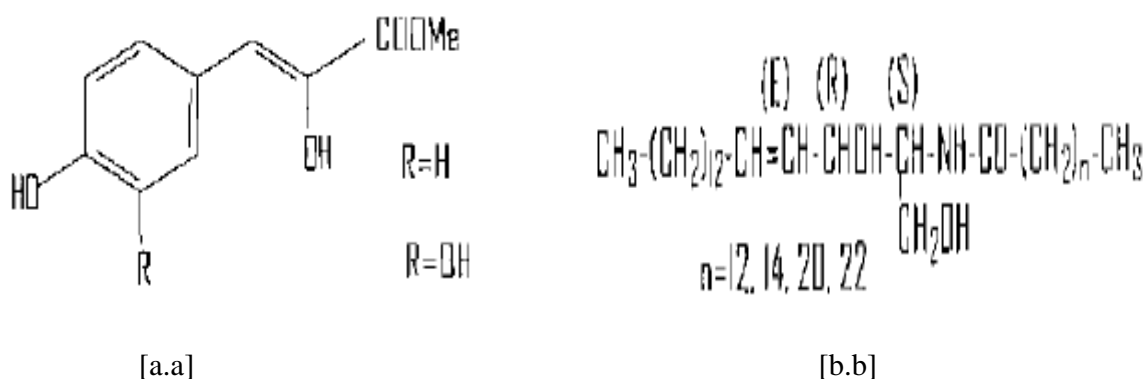


Figure58- les composés métabolites des algues vertes (96)

**IV.3 / Mode de traitements des algues et préparations des charbons**

**IV.3.1/ Préparation des algues brut (brunes et vertes) :**

Les algues (brunes et vertes) sont séchées et broyées pour l'obtention des particules fines utilisées dans la préparation des pastilles.

**IV.3.2/ Algue brune pyrolyse**

Les algues brunes sont séchées, broyée et en suite pyrolysée dans le four à une température de T= 600 °C.

**IV.3.3/ Algue (brune et verte) pyrolyse et activée chimiquement par H3PO4 à différents concentrations :**

Après séchage et broyage, les algues sont pyrolysées à une température de 600°C, elles sont mélangées à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (20%, 40%, 50%, et 70%) sous agitation pendant 2h. Après lavage à

l'eau distillé jusqu'à pH=7 et tamisage nous obtenons un charbon de granulométrie égale à 0,071mm.

#### IV.3.4/ Algue (brune et verte) activée chimiquement par HCl (0.1N) et CaCl<sub>2</sub>

Après séchage et broyage, les algues sont mélangées à l'agent d'activation (HCl ou CaCl<sub>2</sub>) sous agitation pendant 6h. Après lavage à l'eau distillé jusqu'à PH=7 et tamisage nous obtenons un charbon actif de granulométrie égale à 0,071mm (93-94).

#### IV.3.5/ Charbon commercial (MERCK et REIDEL) traité par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Le charbon commerciale (MERCK ou REIDEL) est traité par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 200% puis rincé à la soude et l'eau distille jusqu'à pH neutre et séché dans l'étuve pendant 24 heures (97).

#### IV.3.6/ Charbon commercial (MERCK et REIDEL) traité par NaOH (3M)

Le charbon commercial (MERCK ou REIDEL) a été traité par NaOH (3 M) à 100°C pendant 3 h, lavé à l'eau distillée et séché à 100°C pendant 24 h (96).

#### IV.3.7/ Charbon commercial (MERCK et REIDEL) modifié par micro-onde

Le charbon actif commercial MERCK a été traité par micro-onde pendant 2 minutes à 600w. Le charbon est ensuite tamisé (96)

### IV.4 / Interprétation des spectres

#### IV.4.1 / Algue brune

##### 1. Algue brune à l'état brut

Les fréquences de vibrations de l'algue brune à l'état naturel sont données dans le tableau 9

Tableau 9. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune à l'état naturel.

| Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> ) | Nature de la bande               | Assignement   |
|--|----------------------------------|---|
| 3367 (st.)                                 | Large, forte de forme gaussienne | v (O-H)<br>alcools liés (inter moléculaire) ou phénol   |
| 2932 (m)                                   | fine d'intensité moyenne         | v <sub>as</sub> (C <sub>sp3</sub> -H) et v <sub>s</sub> (C <sub>sp3</sub> -H) des groupes CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub> pour les alcanes non ramifiées.<br>v (=C-H) du noyau aromatique est noyée dans |

|                   |                       |   |
|-------------------|-----------------------|---|
|                   |                       | cette bande.  |
| 2348 (w)          | faible intensité      | $\nu$ (C $\equiv$ C) d'un alcyne (un alcyne di-substitué),<br>$\nu$ (C $\equiv$ N) d'un nitrile.  |
| 1624 (st.)        | fine et intense       | $\nu$ (> C = C<) cycle aromatique,<br>$\delta$ (N-H) de groupe NH <sub>2</sub> ,<br>$\nu$ (C=O) d'un amide,<br>$\nu_s$ (COO-) d'un ion carboxylate. |
| 1423 (m to st.)   | intensité moyenne     | $\delta$ (-C-H).  |
| 1344 (w)          | faible                | $\delta$ (O-H) ou $\nu$ (C-N) d'une amine aromatique,<br>$\nu_{as}$ (C=O) ions carboxylates.  |
| 1262 (w)          | faible                | $\nu$ (=C-O) du phénol ou éther aromatique,<br>$\nu$ (C-C) des alcanes.   |
| 1042 (st.)        | forte                 | $\delta$ (= C-H) du cycle aromatique,<br>$\nu$ (C-N) d'amide.   |
| 819 (w)           | faible                | $\omega$ (=C-H) correspondant a 2H adjacent.  |
| Entre 700-600 (m) | large en forme patate | déformation (N-H) des amine ou amide primaire ou secondaire   |
| 660 (m)           | épaulement            | $\rho$ (-CH <sub>2</sub> -)(leur intensite depend de CH <sub>2</sub> lié).  |
| 618 (m)           | épaulement            | Déformation angulaire ( $\equiv$ C-H)et de (=C-H) de phenol.  |

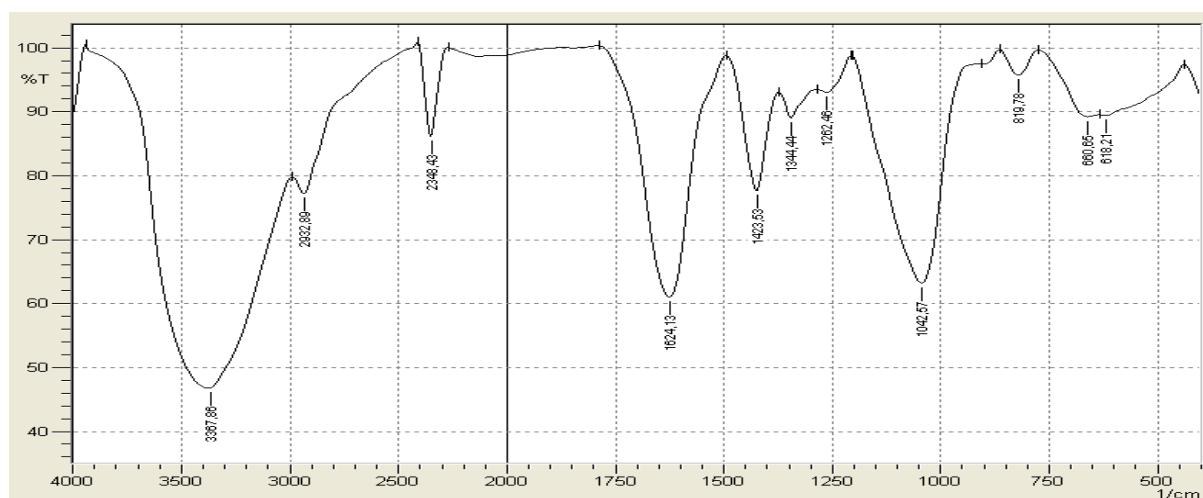


Figure45- spectre FT-IR dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup> de l'algue brune à l'état naturel.

## 2. Spectre FT-IR de l'algue brune activée physiquement sous vapeur d'eau

Le spectre de l'algue brune activée physiquement sous vapeur d'eau montre une similarité avec celui de l'algue à l'état naturel mais avec un déplacement de quelques bandes vers les hautes fréquences. Les fréquences de vibration sont regroupées dans le tableau 10

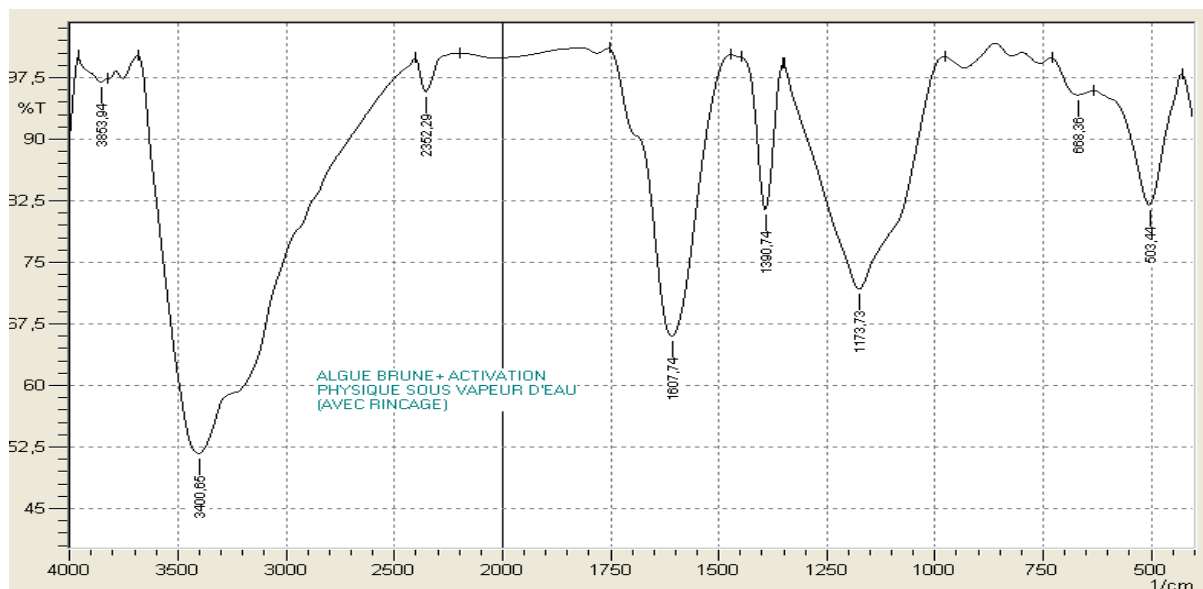


Figure46- spectre FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  de l'algue brune activée physiquement sous vapeur d'eau.

Tableau 10. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune activée physiquement sous vapeur d'eau dans la région 400-4000 $\text{cm}^{-1}$ .

| Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la bande                       | Assignement  |
|---|--|--|
| 3400 (st.)                                  | Large, symétrique d'une forme gaussienne | $\nu$ (O-H) des alcools liés inter moléculaire, $\nu$ (N-H) d'un amide ou 1ere bande de lamine primaire. |
| 3200 (m)                                    | Epaulement                               | $\nu$ ( $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$ ) alcyne vrai, 2 <sup>eme</sup> bande de lamine primaire         |
| 2950-2880 (w)                               | Des épaulements                          | Elongation des liens (C-H) :   |
|   |  | <u>2950</u> $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ des groupements $\text{CH}_3$ et $\text{CH}_2$ .               |
|   |  | <u>2880</u> $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ des groupements $\text{CH}_3$ et $\text{CH}_2$ .               |

|                      |                             |  |
|----------------------|-----------------------------|--|
|                      |                             | alcane non ramifié ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ) et des alcanes ramifiés (2880).   |
| 2350 (w)             | faible                      | $\nu$ ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) de l'alcyne vrai,<br>$\nu$ ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) des nitriles.   |
| 1710 (m)             | Épaulement                  | $\nu$ ( $\text{C}=\text{O}$ ) de :<br>-ester (1735-1750)<br>- cétone (1710-1715)<br>-amide (1630-1710).  |
| 1607 (st.)           | large et fort               | $\nu$ ( $\text{C}=\text{C}$ ) d'un alcène (leur bande d'élongation ( $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ) peut être noyée dans $\nu$ ( $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ )),<br>$\delta$ ( $\text{N-H}$ ) des amides. |
| 1390 (m)             | étroit d'intensité moyenne  | $\delta$ ( $\text{C-H}$ ) de ( $\text{CH}_3$ ).  |
| 1173 (m)             | moyenne avec un épaulement. | $\nu$ ( $\text{C-O}$ ) (alcool tertiaire),<br>$\nu$ ( $\text{C-N}$ ) des amides,<br>$\nu$ ( $=\text{C-O}$ ) et $\nu$ ( $\text{O-C}$ ) ester,<br>$\nu$ ( $\text{C-C}$ ) des alcanes.                                  |
| 668 (w)              | Faible                      | $\delta$ ( $\equiv\text{C-H}$ ) alcyne vrai,<br>$\omega$ ( $\text{C-H}$ ) de $\text{CH}_2$ .   |
| Entre 600 et 500 (m) | large (patate)              | $\omega$ ( $\text{N-H}$ ) des amides.  |
| 503 (m)              | pic super pose              | présence des halogènes.  |

L'activation physique sous vapeur d'eau modifie la structure du spectre, car en plus des alcanes non ramifiés, nous remarquons l'apparition des alcanes ramifiés, l'absence des phénols et l'apparition des alcools liés (inter-moléculaire) et de groupement ester, cétone ou amide.

### 3. Spectre de l'algue brune pyrolyse

Les fréquences de vibration dans la région 400-4000 $\text{cm}^{-1}$  sont données dans le tableau 11.

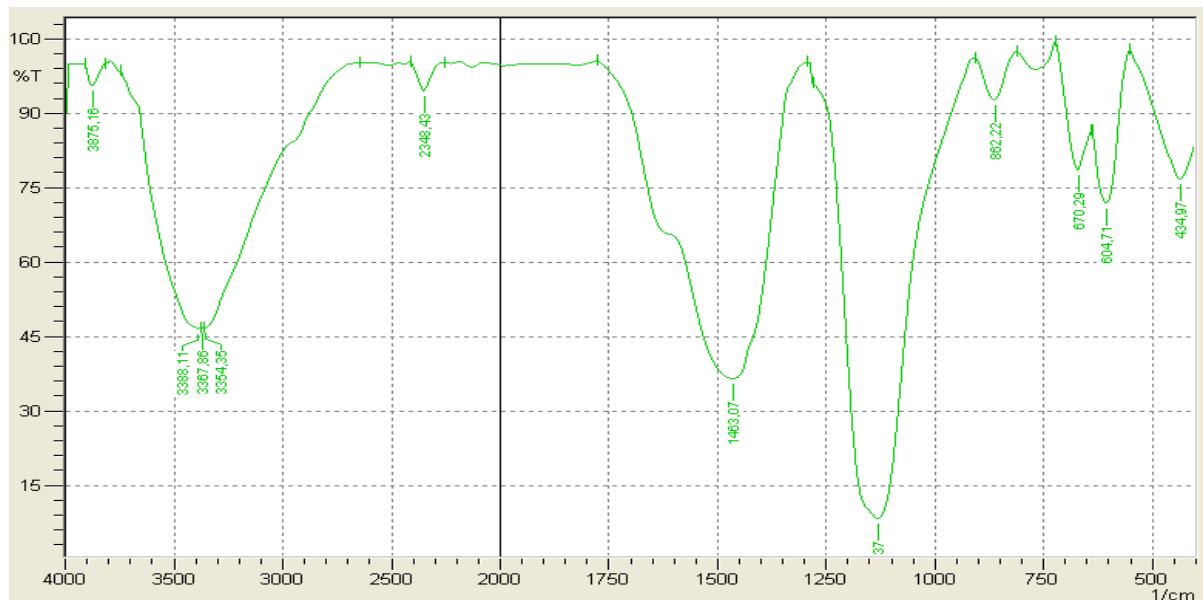


Figure47- spectre FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  de l'algue brune pyrolyse.

**Tableau 11.** Fréquences d'absorption FT-IR de l'algue brune pyrolyse dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

| Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la bande   | Assignement  |
|---|--|--|
| 3366 (m)                                    | large forme gaussienne                                     | $\nu$ (O-H) d'un alcool lié ou un phénol.                                  |
| 2950 (w)                                    | Des épaulements  | $\nu$ (C-H) des groupements $\text{CH}_3$ et $\text{CH}_2$ .               |
| 2347 (w)                                    | Faible et étroit   | $\nu$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),<br>$\nu$ ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). |
| 1625 (m)                                    | attaché à la bande de 1463 et apparaît comme un épaulement | $\nu$ (C=C) des cycles aromatiques,  |
| 1463 (st.)                                  | intensité forte  | $\delta$ (C-H).  |
| 1129 (v st.)                                | très intense   | $\nu$ (C-O) du phénol ou éther,<br>$\nu$ (C-C).                            |
| 862 (w)                                     | faible   | $\delta$ (C-H) des cycles aromatiques de 1H tourné de 2                    |

|                |                  |  |
|----------------|------------------|--|
|                |                  | groupes.   |
| 670 et 604 (m) | Un doublet moyen | $\rho(\text{C-H})$ des $(-\text{CH}_2)$ ,<br>$\delta(\text{C}_{\text{sp}}-\text{H})$ . |

Le spectre FT-IR de l'algue brune pyrolyse montre la disparition de la bande liée au groupement amine comparativement à l'algue brune à état naturel.

#### 4. Spectre FT-IR de l'algue brune pyrolyse et activée chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 20%

Les fréquences de vibration sont regroupées dans le tableau 12.



Figure48- Spectre FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  de l'algue brune pyrolyse activée chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 20%.

Tableau 12. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune pyrolyse et activée chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 20%.

| Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la bande | Assignement          |   |
|---|--------------------|----------------------|---|
| 3690-3252 (m)                               | Large moyenne.     | un phénol ou amine : |   |
|   |                    | 3690                 | 1 <sup>ère</sup> pic des phénols,<br>1 <sup>ère</sup> pic d'amine primaire. |
|   |                    | 3353                 | $\nu(\text{O-H})$ phénols,<br>2 <sup>ème</sup> pic des amines primaires.    |

|               |                  |                 |   |
|---------------|------------------|-----------------|---|
|               |                  | 3260 et<br>3159 | $\nu$ ( $\equiv$ C-H) alcynes vrai,<br>$\nu$ (=C-H) des alcènes ou des aromatiques.   |
| 2950-2870 (w) | Epaulements      |                 | $\nu_{as}$ ( $C_{sp^3}$ -H),<br>$\nu_a$ ( $C_{sp^3}$ -H) alcanes non ramifiés,<br>1 <sup>ère</sup> pour les alcanes non ramifiés et le 2 <sup>ème</sup> pour les alcanes ramifiés.                        |
| 2347 (st.)    | forte            |                 | $\nu$ ( $C\equiv N$ ) plus que $\nu$ ( $C\equiv C$ ),<br>Des groupements phosphaté comme P-H, P=O,<br>(aromatique) <sub>3</sub> -P-O.   |
| 1582 (m)      | moyenne          |                 | $\nu$ (C=C) de cycle aromatique,<br>$\nu$ (N=O) des groupements nitro NO <sub>2</sub> .   |
| 1181 (st.)    | large et intense |                 | $\nu$ (C-O) des phénols ou éther aromatique,<br>$\nu$ (C-N) des amines,<br>$\nu$ (C-C) des alcanes,<br>$\delta$ (C-H) du groupe CH <sub>3</sub> de tertio butyle<br>(-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ). |
| 780 (vw)      | Très faible      |                 | $\delta$ (C-H) des cycles aromatiques avec 3H adjacent.   |
| 654 – 494 (m) | large            |                 | $\omega$ (N-H) bande patate des amines primaire,<br>$\delta$ (C <sub>sp</sub> -H) (pic superposer).   |

### 5. Spectre de l'algue brune pyrolyse et activée chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 50%

L'analyse du spectre montre des différences avec les spectres précédents. En effet le changement de la concentration de l'agent d'activation pourrait avoir un effet sur le charbon.

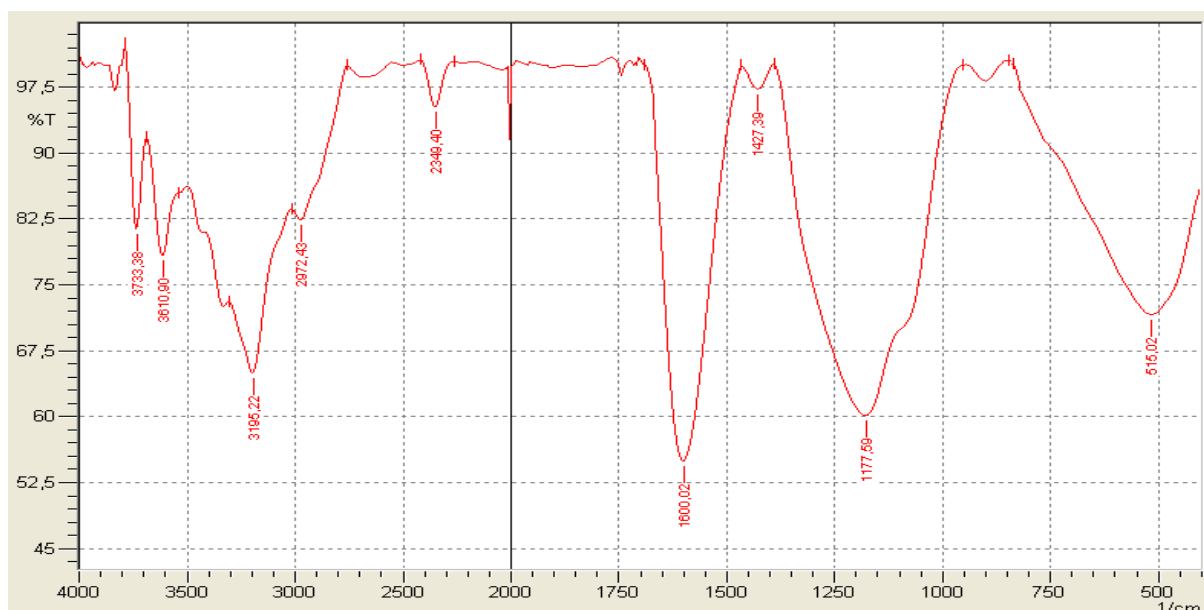


Figure49- Spectre FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  de l'algue brune pyrolyse activée chimiquement par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 50%.

Tableau 13. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune pyrolyse et activée chimiquement par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 50%.

| Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la bande       | Assignement  |  |
|---|--------------------------|--|--|
| 3610.93-2400 (m)                            | large en forme de patate | présence des acides ( $\nu$ (O-H)) ou amine ( $\nu$ (N-H)) :   |  |
|   |                          | 3609.93  | $\nu$ ( O-H) des alcools lié(intramoléculaire) ou des alcools libres.      |
|   |                          | 3193.2   | $\nu$ ( $\text{C}_{\text{sp}^2}$ -H) des alcènes.                          |
|   |                          | 2968.58  | $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ et $\nu_{\text{a}}(\text{C-H})$ des alcanes. |
| 2360 (w)                                    | Faible                   | $\nu$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) ou $\nu$ ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).  |  |
| 1740 (vw)                                   | Très faible              | $\nu$ ( $\text{C}=\text{O}$ )<br>l'harmonique d'alcène substitué.  |  |
| 1600 (st.)                                  | forte                    | $\nu$ ( $\text{C}=\text{O}$ ) des acides carboxyliques ioniser,<br>$\nu$ ( $\text{C}=\text{C}$ ) et $\nu$ ( $\text{R-NH}_2$ ). |  |
| 1430 (vw)                                   | Faible                   | $\delta(\text{C-H})$ ,<br>$\nu$ ( $=\text{C-O}$ ) des alcools et des acides.   |  |

|            |            |   |
|------------|------------|---|
| 1177 (st.) | intense    | $\nu$ (C-N) de $RCH_2-NH_2$ ,<br>$\nu$ (=C-O).            |
| 1080 (m)   | Epaulement | $\nu$ (C-C) des alcanes,<br>présence des ions phosphates. |
| 900 (w)    | Faible     | $\delta$ (=C-H) des acides.                               |
| 515 (m)    | Large      | $\delta$ (N - H).   |

L'analyse des spectres FT-IR montre l'existence des fonctions : acides, amines, alcools, alcanes, alcène et ions carboxylate.

### 6. Spectre de l'algue brune pyrolyse et activée chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 70%

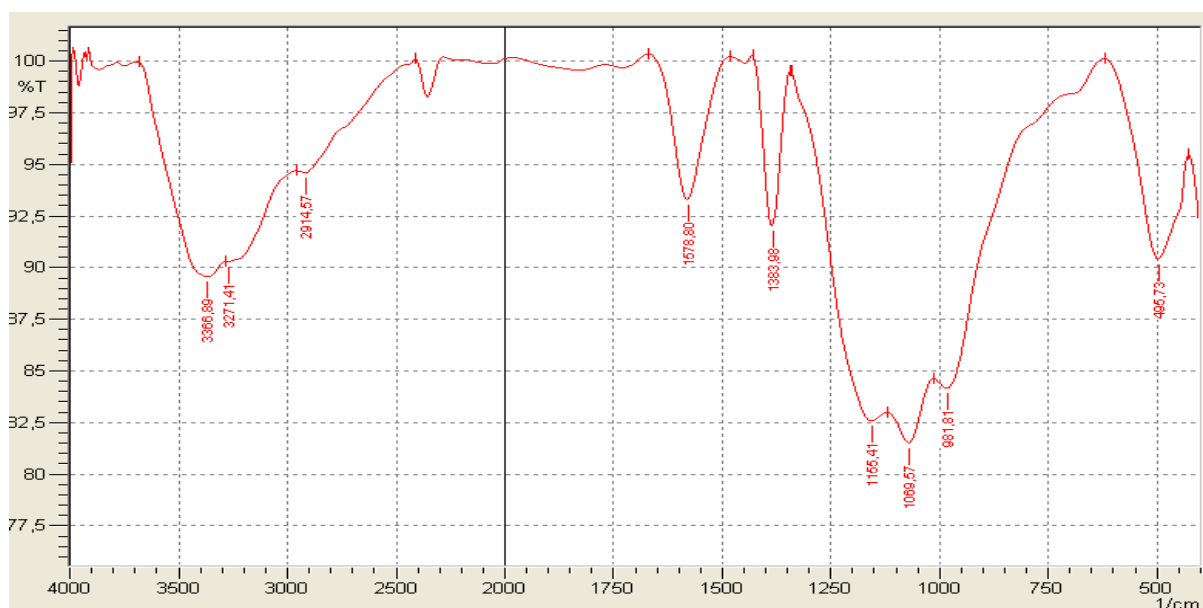


Figure50- spectre FT-IR dans la région 400-4000  $cm^{-1}$  de l'algue brune pyrolyse et activée chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 70%.

Ce spectre présente des points de similitude avec le spectre FT-IR de l'algue brune à l'état brute mais avec changement de l'intensité de quelques bandes.

Tableau 14. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune pyrolysée et activée chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 70%.

| Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> ) | Nature de la bande                         | Assignement   |                |
|--|--|---|----------------|
| 3366 (m)                                   | Bande d'une forme gaussienne               | ν (O-H) d'un alcool lié ou un phénol.   |                |
| 3271 (m)                                   |  | ν (≡C-H) des alcènes.   |                |
| 2914 (m)                                   | Epaulement                                 | ν <sub>as</sub> (C <sub>sp3</sub> -H) ν <sub>a</sub> (C <sub>sp3</sub> -H) des groupes CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub> pour les alcanes(alcanes ramifiés). |                |
| 2320 (w)                                   | Faible et étroit                           | ν (C≡C) plus que ν (C≡N).   |                |
| 1578 (m)                                   | Etroit intensité moyenne                   | ν(C=C) de C=C-C=C alcène conjugué,<br>ν (N=O) des groupements nitro NO <sub>2</sub> .   |                |
| 1383 (m)                                   | intensité moyenne                          | δ (C-H) de CH <sub>3</sub> ,<br>2 <sup>eme</sup> pic des groupements nitro NO <sub>2</sub> .  |                |
| 1150-980 (st.)                             | large et intense de différentes vibrations | 1155.4  | 1150-980 (st.) |
|  |  | 1069  |                |
|  |  | 981.81  |                |
| 650-760 (m)                                | moyenne                                    | δ (C <sub>sp2</sub> -H) (Z),<br>ω (-CH <sub>2</sub> -),<br>δ (≡C-H),<br>La bande patate des amines primaire.  |                |

L'analyse du spectre FT-IR indique que le charbon obtenu par la pyrolyse et l'activation chimique par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 70% pourrait contenir les fonctions suivantes :

Des alcanes ramifiés, des alcools tertiaires, des alcènes conjugués, des alcynes, des groupements nitro et des ions phosphate.

### 7. Spectre FT-IR de l'algue brune activée chimiquement par HCl (0.1N)

Les fréquences d'absorptions sont données dans le tableau 15, l'analyse du spectre FT-IR indique que l'agent d'activation influe sur la nature du spectre IR, en effet, nous remarquons l'apparition de nouvelles bandes en profit d'autres.

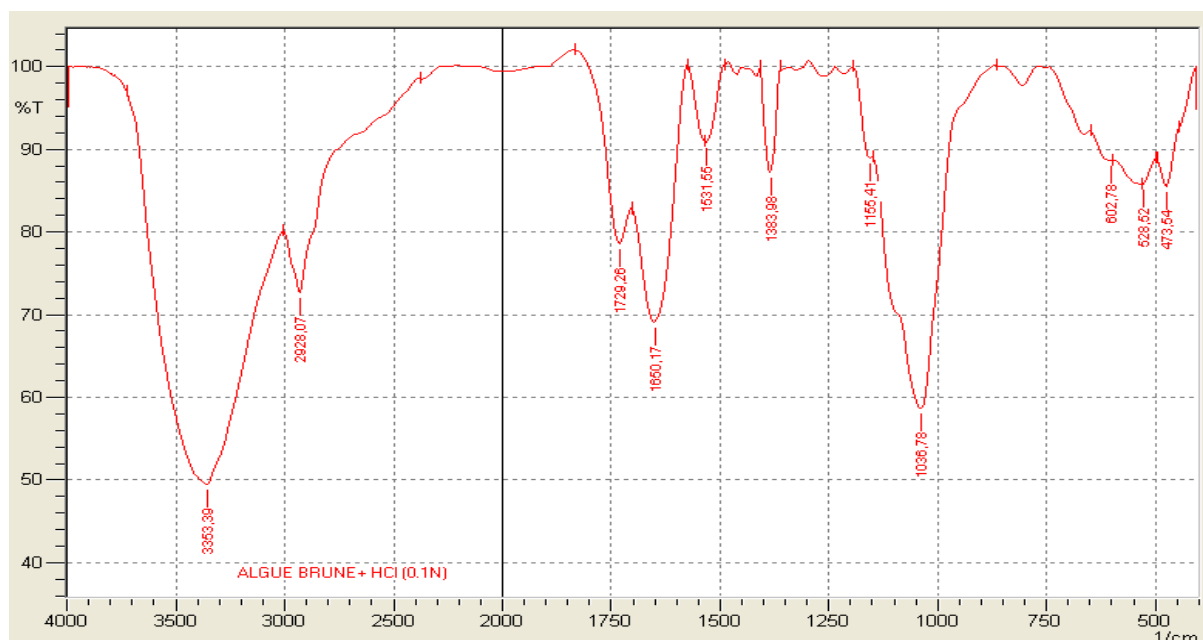


Figure 51- Spectre FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  de l'algue brune activée chimiquement par HCl (0.1N).

Tableau 15. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune activée chimiquement par HCl (0.1N).

| Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la bande           | Assignement  |
|---|------------------------------|--|
| 3353 (st.)                                  | large et forte               | $\nu$ (O-H) inter moléculaire (alcool lié).  |
| 2928 (m)                                    | Etroit d'intensité moyenne   | $\nu$ (C-H) : $\nu_{\text{as}}$ et $\nu_{\text{s}}$ des groupements ( $\text{CH}_3$ ) et ( $\text{CH}_2$ ).                                  |
| 1729-1650 (m)                               | Doublet d'intensité moyenne. | $\nu(\text{C}=\text{O})$ des anhydrides cycliques.   |
| 1531 (w)                                    | Etroit et faible             | $\nu(\text{C}=\text{C})$ alcènes conjugué,<br>$\nu$ (N=O) de groupe nitro $\text{NO}_2$ ,<br>$\delta$ (N-H).                                 |
| 1383 (w)                                    | Etroit et faible             | $\delta$ (C-H) de $\text{CH}_3$ ,<br>2 <sup>ème</sup> pic des $\text{NO}_2$ ,<br>$\nu_{\text{as}}$ (C=O) si le pic de 1700 est pour les ions |

|            |                              |  |
|------------|------------------------------|--|
|            |                              | carboxylate (COO-).  |
| 1155 (w)   | Epaulement                   | $\nu$ (C-O) de C-OH (alcool tertiaire).  |
| 1036 (st.) | intense avec des épaulements | $\nu$ (=C-O-C=) (confirme la probabilité d'existence des anhydrides d'acide),<br>$\nu$ (C-N) d'amide,<br>$\nu$ (C-C) (l'épaulement de droite). |
| 528 (m)    | forme patate                 | $\delta$ (N - H) des amines ou des amides.   |

### 8. Spectre FT-IR de l'Algue brune activée chimiquement avec CaCl<sub>2</sub>

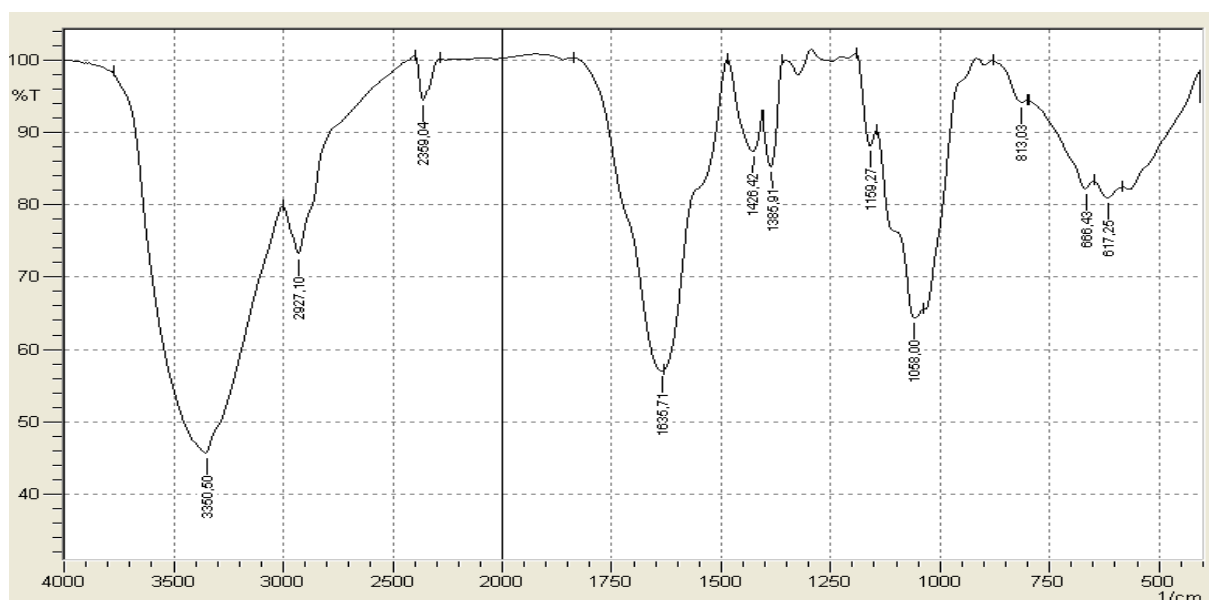


Figure52- spectre FT-IR dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup> d'algue brune activée chimiquement CaCl<sub>2</sub>.

Tableau 16. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue brune activée chimiquement par CaCl<sub>2</sub>.

| Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> ) | Nature de la bande          | Assignement   |
|--|-----------------------------|---|
| 3353 (st.)                                 | intense large et symétrique | $\nu$ (O-H) intermoléculaire (alcool lié ou un phénol). |
| 2927 (m)                                   | moyenne                     | $\nu_{as}$ et $\nu_s$ (C-H) des alcanes.                |

|                 |                    |   |  |
|-----------------|--------------------|---|--|
| 2359 (w)        | faible             | v (C≡C) des alcynes.  |  |
| 1635 (st.)      | Moyenne et intense | v (C=O) des amides ou des ions carboxylates ou des anhydrides d'acide (mais les anhydrides sont présentes sous forme d'un doublet et si on considère l'épaulement du gauche comme le 2eme pic du doublet on aura un anhydride linéaire).<br>v (C=C) des phénols,<br>δ (N-H) des amides. |  |
| 1426-1385 (m)   | Doublet moyen      | δ(C-H) de CH <sub>3</sub> de gemdimétyle C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,  |  |
|                 |                    | 1426  | δ (O-H) des phénols.   |
|                 |                    | 1385  | v <sub>as</sub> (C=O) des ions carboxylates,<br>δ (O-H) des phénols. |
| 1159 (w)        | Faible et étroit   | v (C-C) des alcanes,<br>δ (C-H) des cycles aromatiques.   |  |
| 1058 (m)        | moyenne            | v (C-N) de RCH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> .  |  |
| 1031 (m to st.) | Moyenne à forte    | v (=C-O) des phénols.   |  |
| 813 (w)         | Epaulement         | ω(C-H) du cycle aromatique avec 2H adjacents sur le noyau,<br>vibration C-Cl d'un chlorure d'acide.   |  |
| 666-567 (m)     | forme patate       | δ (N-H) des amides,<br>δ (≡C-H) des alcynes bi-substitués.  |  |

#### IV.4.2 / Comparaison et discussion des spectres de l'algue brune

- Différence entre algue brune et l'algue verte a l'état brut

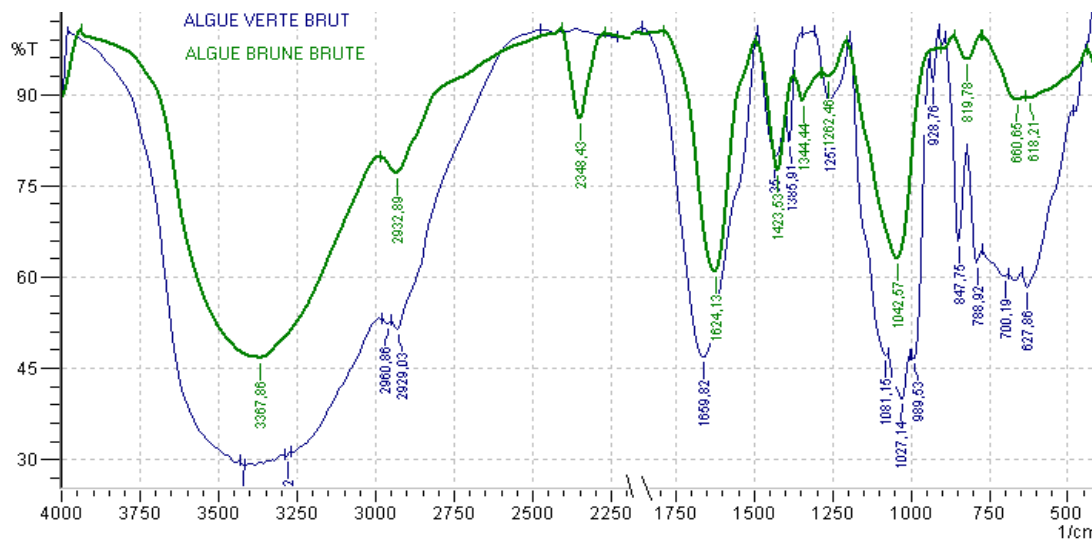


Figure53- Spectres FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  des deux algues verte et brune à l'état brut.

L'analyse des deux spectres montre :

1. Dans la région 2300  $\text{cm}^{-1}$ , nous observons pour l'algue brune, une bande faible, mais qui disparaît dans le spectre de l'algue verte. Cette bande est associée à la vibration d'élongation des triples liaisons ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

Dans la région 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$ , le spectre de l'algue verte montre des épaulements qui caractérisent les amines et les amides en plus de la bande de déformation du noyau aromatique.

- Influence du type de traitement sur la nature du charbon

L'algue brune à l'état brut, l'algue activée physiquement sous vapeur d'eau et l'algue brune pyrolyse ont été analysés en spectroscopie FTIR pour suivre l'effet de l'activation sur le comportement des groupements fonctionnels.



1. L'activation de l'algue brune par la vapeur d'eau crée des nouvelles liaisons C=O qui sont associés aux groupements carboxyliques.

2. La pyrolyse a pour effet de ramifier les chaînes moléculaires et élimine les fonctions amines.

▪ Evolution du charbon au cours de traitement

L'algue brune subit une pyrolyse puis une activation chimique, pour suivre le comportement du charbon, nous mesurons les spectres FT-IR pendant les différents traitements.

Dans la région 1800-3400  $\text{cm}^{-1}$ , il n'y a pas de variations notables sur les spectres FT-IR mesurés.

L'intensité de la bande à 2348  $\text{cm}^{-1}$ , due à la vibration  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  diminue progressivement.

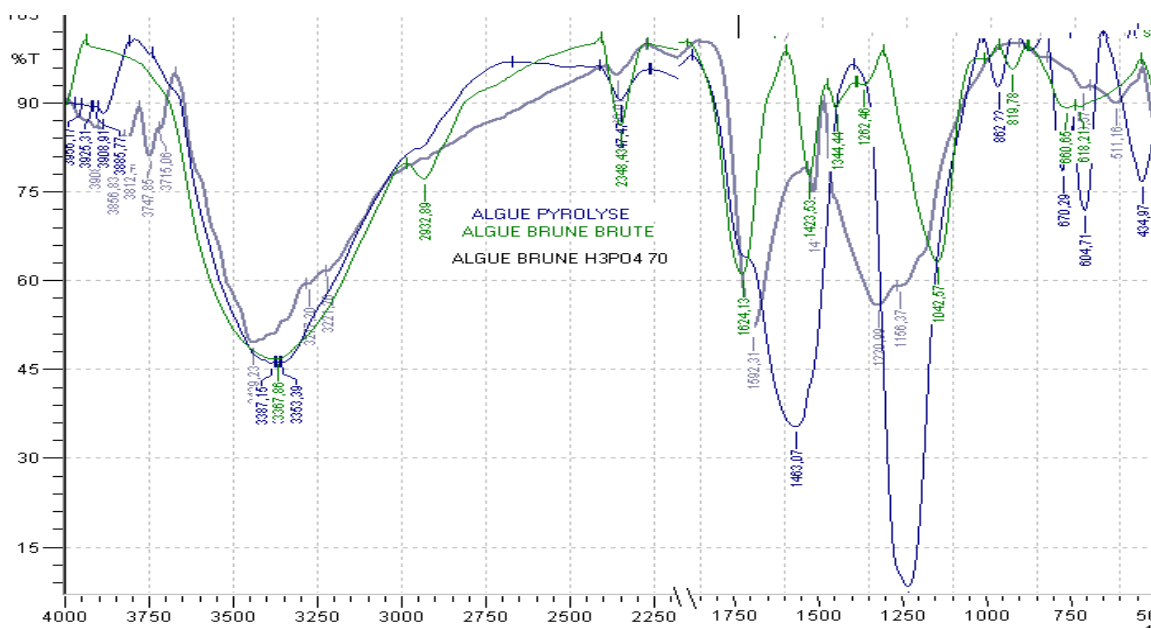


Figure 55- spectres FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  de l'algue brune ayant subi différents traitements.

L'analyse des spectres mesurés pour l'algue brune à l'état naturel, l'algue traitée chimiquement par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et l'algue pyrolysée montre :

Les deux bandes séparées qui apparaissent vers 1600  $\text{cm}^{-1}$  et 1400  $\text{cm}^{-1}$  dans les deux premiers échantillons, pour l'algue pyrolysée, le spectre montre qu'une seule bande large vers 1400  $\text{cm}^{-1}$  avec un épaulement vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

La bande à  $1262\text{ cm}^{-1}$  qui apparaît dans le spectre de l'algue brute, disparaît dans les spectres des deux autres échantillons, ce qui suggère la disparition d'un groupement fonctionnel au profit d'autres groupements.

- influence de la concentration

Pour apprécier l'effet de la concentration de l'agent d'activation, nous avons mesuré trois spectres ATR- FT-IR pour les échantillons de l'algue brune activée avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 20%, 50% et 70%.

Pour le spectre de l'algue brune activée avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 20%, nous remarquons la pauvreté du spectre, par contre les spectres FT-IR mesurés pour l'algue brune activée avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 50% et 70% , montre des spectres plus riche en quantité de bandes et leurs intensités.

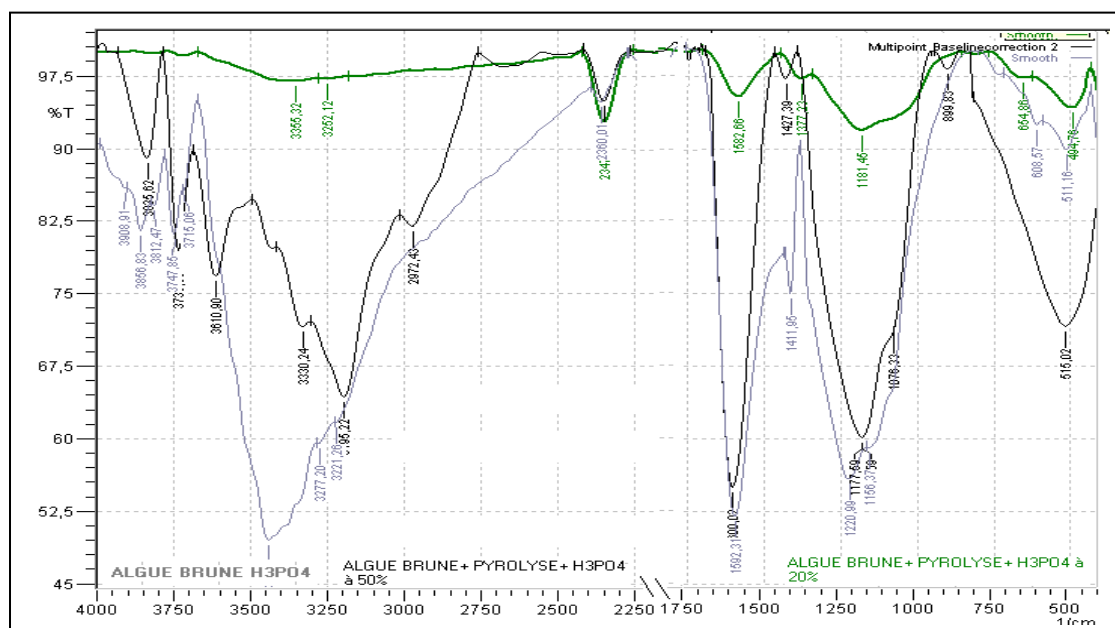


Figure56- spectres ATR- FT-IR dans la région  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  de l'algue brune activée chimiquement par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 20%, 50% et 70%.

L'analyse des spectres ATR-FT-IR de la figure 56 montre que l'activation par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  influence sur la nature du charbon. En effet le spectre de l'algue ayant subi l'activation par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 50% fait apparaître des bandes assignées aux groupements amines et amides, par contre le spectre de l'algue ayant subi l'activation par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 70% fait apparaître des bandes assignées à l'ion carboxylate.

▪ Influence de l'agent d'activation

Les traitements de l'algue brune par deux agents chimiques le CaCl<sub>2</sub> et le HCl induisent une différenciation des spectres FT-IR mesurés.

Dans la région 2800-3400 cm<sup>-1</sup>, nous ne remarquons aucune différence notable dans l'aspect des spectres.

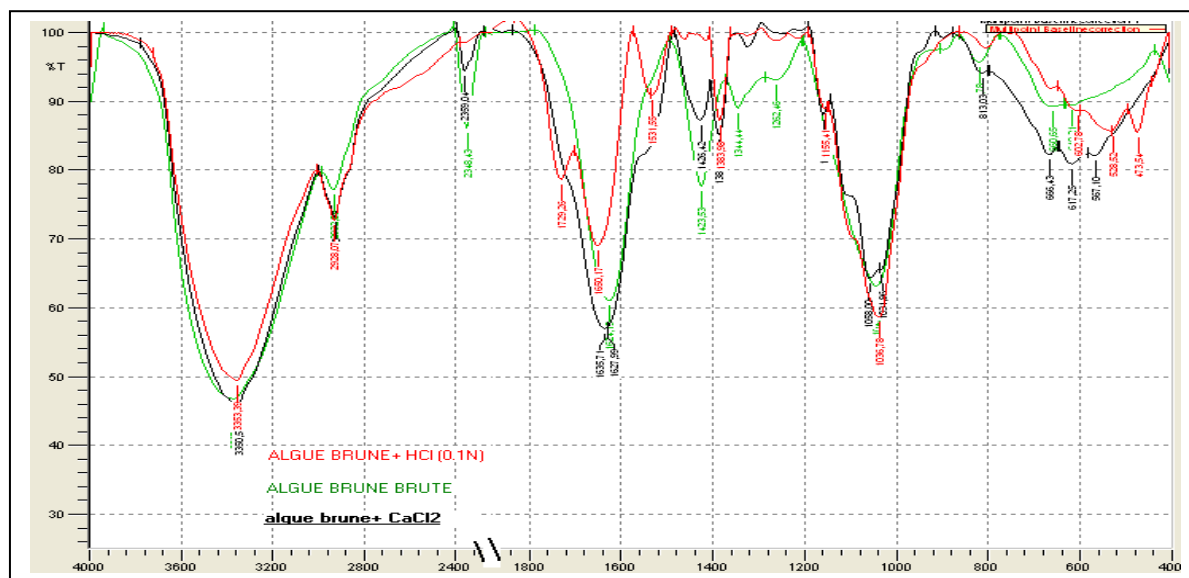


Figure57- spectre FT-IR dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup> rassemble modification par deux différents agents.

Dans la région 1800-400 cm<sup>-1</sup>, le spectre de l'algue brune naturelle ne montre aucune bande dans la région 1800-1700 cm<sup>-1</sup> associée aux groupements C=O des acides ou ester, mais il présente une bande à 1636 cm<sup>-1</sup> qui est assigné à la vibration d'élongation du groupement C=O des amides et des ions carboxylates.

L'analyse du spectre de l'algue brune activée par HCl, montre la présence d'une bande intense à 1729 cm<sup>-1</sup>, qui est associée à la vibration d'élongation du groupement carbonyle C=O d'une cétone ou d'un ester.

L'analyse du spectre de l'algue brune activée par CaCl<sub>2</sub> ne montre pas de différence notable avec celui de l'algue brune à l'état naturel.

Pour l'algue brune traite par CaCl<sub>2</sub>, nous remarquons un déplacement de la bande à 1262 cm<sup>-1</sup> vers les nombres d'ondes plus bas, ce qui pourrait indiquer une variation dans la substitution du groupement aromatique.

### IV.4.3 / Algue verte

#### 1. Charbon actif obtenu à partir de l'algue verte activée chimiquement avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 20%

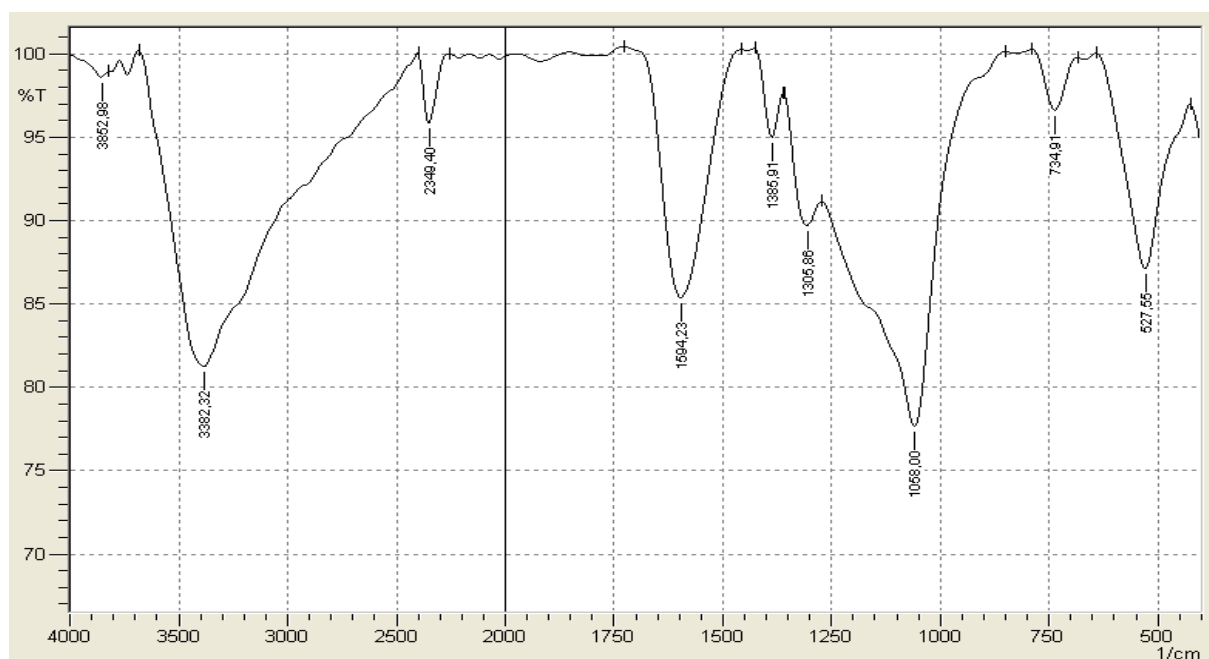


Figure59- spectre FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  de l'algue verte activée chimiquement avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 20%.

Tableau 17. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue verte activée chimiquement avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 20%.

| Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la bande    | Assignement   |
|---|-----------------------|---|
| 3382 (st.)                                  | large et intense      | $\nu$ (O-H) d'un phénol,<br>$\nu$ (N-H).  |
| 3200-2800 (w)                               | plusieurs épaulements | $\nu$ (C-H) :   |
|   |                       | 3200 $\nu$ (C <sub>sp</sub> -H) des alcynes.<br>2880 $\nu_{\text{as}}$ et $\nu_{\text{s}}$ (Csp <sup>3</sup> -H) des alcanes. |
| 2349 (w)                                    | Faible et étroit      | $\nu$ (C≡C) alcynes,<br>$\nu$ (P-H) des phosphates organiques.  |
| 1594 (m)                                    | Étroit et moyenne     | $\nu$ (C=C) des cycles aromatiques (ou des alcènes conjugués),  |

|               |         |   |
|---------------|---------|---|
|               |         | les groupements nitro NO <sub>2</sub> .   |
| 1385-1305 (m) | Doublet | Ces 2 pis peuvent confirmes les propositions du pic précédant sans éliminent un des deux :              |
|               |         | 11385.91 Déformation angulaire (O-H) phénol,<br>Déformation angulaire des groupements CH <sub>3</sub> . |
|               |         | 1305.86 (=C-O) phénol (ou même éther),<br>v (N=O) des NO <sub>2</sub> .                                 |
| 1058 (st.)    | intense | v (=C-O-C=),<br>v (=C-O-C),<br>v (C-C) des alcènes.<br>Vibrations des ions phosphates.                  |
| 734 (w)       | faible  | δ (=C-H) de 4 H adjacents sur le noyau,<br>v <sub>as</sub> (C-O-C) des peroxydes.                       |
| 527 (m)       | moyenne | il peut attribue la vibration d'un halogène   |

**2. charbon actif obtenu à partir de l'algue verte activée chimiquement avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 40%**

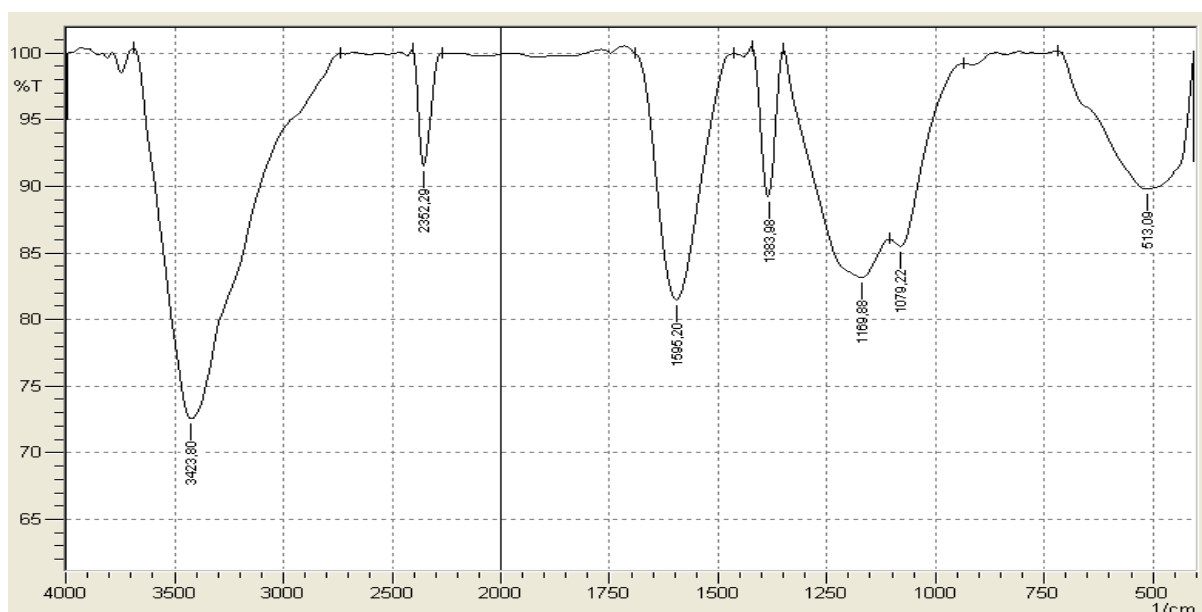


Figure60- spectre FT-IR dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup> de l'algue verte activée chimiquement avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 40%.

Tableau 18. Bandes d'absorption FT-IR de l'algue verte activée chimiquement avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 40%.

| Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> ) | Nature de la bande              | Assignement   |
|--|---------------------------------|---|
| 3423 (st.)                                 | intense symétrique              | v (O-H) des alcools liés par des ponts hydrogènes intermoléculaires (peut être d'une structure polymérique).<br>v (N - H) des amines ou des amides. |
| 2945 (w)                                   | Epaulement                      | v <sub>as</sub> et v <sub>s</sub> (C-H) des groupes CH <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub> .  |
| 2352 (m)                                   | Moyenne                         | v (C≡C) alcynes,<br>v (C≡N),<br>v (P=O).  |
| 1595 (m)                                   | intensité moyenne               | v <sub>s</sub> (C=O) des ions carboxyliques,<br>v (C=C) des alcènes,<br>v (N=O) de NO <sub>2</sub> .  |
| 1383 (m to w)                              | intensité moyenne à faible      | v <sub>as</sub> (C=O) des ions carboxylates,<br>2 <sup>eme</sup> pic des groupements nitro NO <sub>2</sub> ,<br>δ(C-H) de CH <sub>3</sub> .         |
| 1169 (m)                                   | moyenne                         | v (C-O) des alcools tertiaire (R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> COH).   |
| 1069 (m)                                   | attachée à la bande précédente. | v (C-N) des RCH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> ,<br>v (C-C) alcane.  |
| 620 (vw)                                   | Epaulement très faible          | δ (≡C-H).   |
| 513 (m)                                    | forme patate                    | δ (N-H)des amines.  |

### 3. charbon actif à partir d'algue verte modifié chimiquement avec HCl

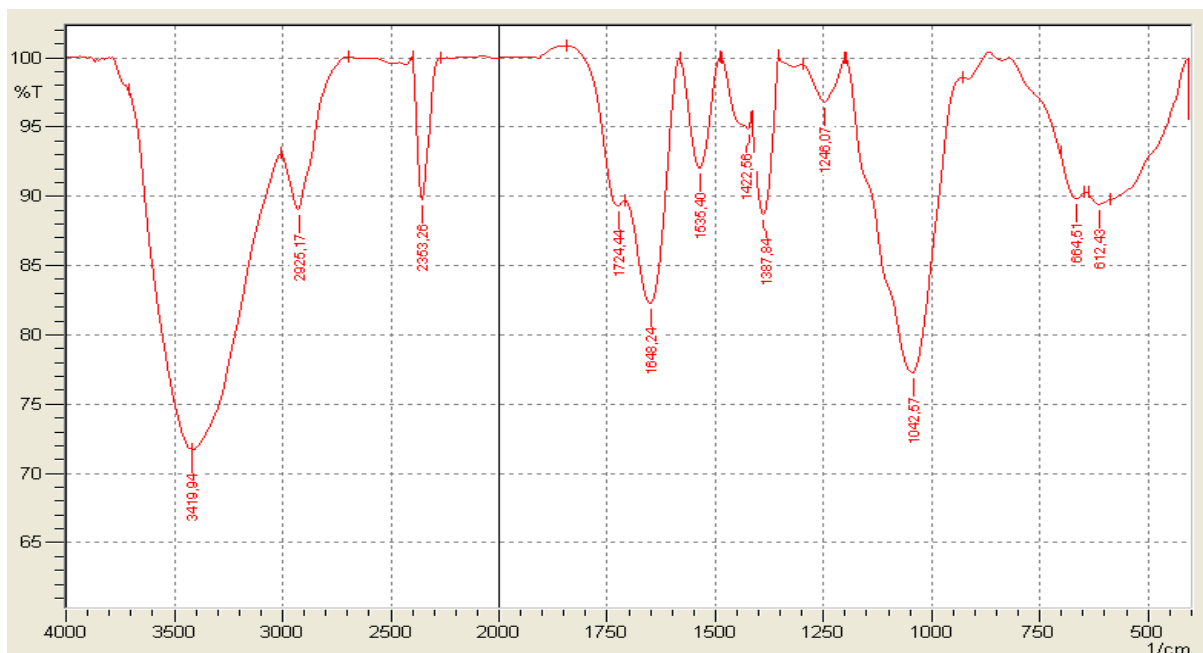


Figure61- spectre FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  de l'algue verte modifier chimiquement avec HCl.

Tableau19. Fréquences d'absorptions FT-IR de l'algue verte modifié chimiquement avec HCl

| Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la bande             | Assignement   |   |
|---|--------------------------------|---|---|
| 3419 (st.)                                  | Forme gaussienne forte         | $\nu$ (O-H) des alcools liés par des liaisons hydrogène inter moléculaire ou phénol,<br>$\nu$ (N - H) des amines ou des amides. |   |
| 2925 (m)                                    | moyenne                        | $\nu_{\text{as}}$ et $\nu_{\text{s}}$ (C-H) des alcanes.  |   |
| 2353 (m)                                    | moyenne                        | $\nu$ (C $\equiv$ C) alcynes,<br>$\nu$ (C $\equiv$ N) nitriles.   |   |
| 1724-1648 (m)                               | Doublet d'intensité différente | 1724  | $\nu$ (C=O) des cétones,<br>chlorure d'acide. |
|   |                                | 1648  | $\nu$ (C=O) des amides ou ions carboxylates.  |
| 1535 (m)                                    | moyenne à faible               | $\nu$ (C=C) des alcènes (probablement de cyclopropène)<br>1 <sup>ère</sup> pic de NO <sub>2</sub> ,                             |   |

|             |                |  |
|-------------|----------------|--|
|             |                | $\delta$ (N-H) des amines ou amides.   |
| 1422 (w)    | faible         | $\nu$ (C-N),<br>$\delta$ (=CH) des alcènes saturés,<br>$\delta$ (C-H) CH <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub> des alcanes linéaires ou cycliques. |
| 1387 (m)    | moyenne        | $\nu_{as}$ (C=O) des ions carboxylates,<br>2 <sup>eme</sup> pic de NO <sub>2</sub> (N=O).  |
| 1248 (w)    | faible         | $\nu$ (C-N) des amides II.   |
| 1042 (st.)  | Large et forte | $\nu$ (C-O) des CH <sub>2</sub> -OH,<br>$\nu$ (=C-O-C=) des anhydrides.  |
| 664-488 (w) | forme patate   | $\delta$ (N-H)des amides ou des amines,<br>$\delta$ ( $\equiv$ C-H) et la présence d'un halogène (chlorure fortement).                       |

#### 4. charbon actif à partir d'algue verte modifié chimiquement avec CaCl<sub>2</sub> :

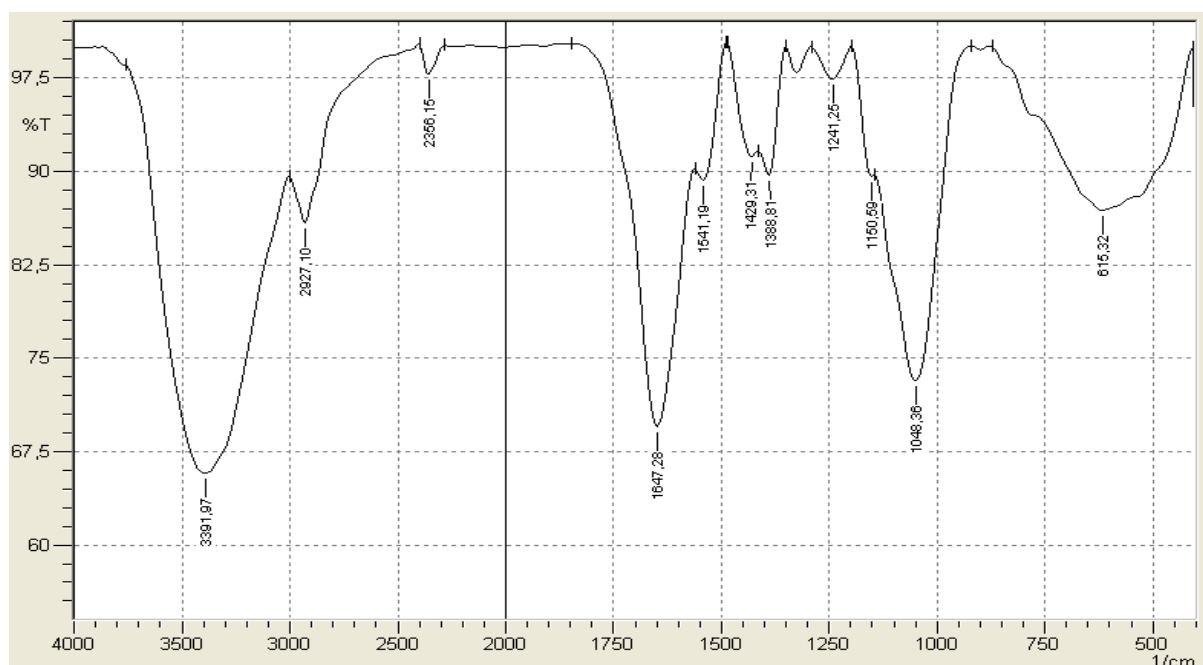


Figure62- spectre FT-IR dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup> de l'algue verte modifié chimiquement avec CaCl<sub>2</sub>.

Tableau20. Fréquences d'absorptions FT-IR de l'algue verte modifié chimiquement avec  $\text{CaCl}_2$ .

| Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la bande                                     | Assignement   |
|---|--|---|
| 3391 (st.)                                  | intense et symétrique                                  | $\nu$ (O-H) de l'alcool lie (intermoléculaires) ou des phénols,<br>$\nu$ (N-H) des amines ou des amides.  |
| 2927 (m)                                    | moyenne  | $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ .  |
| 2356 (w)                                    | faible   | $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ des alcènes substitués.   |
| 1647 (st.)                                  | intense<br>(noyée dans la région des doubles liaisons) | $\nu(\text{C}=\text{O})$ plus que $\nu(\text{C}=\text{C})$<br>(cette élongation C=O peut être des amides, des ions carboxyliques ou des halogénures d'acides).    |
| 1541 (w)                                    | Faible   | $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,<br>$\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{O})$ des $\text{NO}_2$ ,<br>2 <sup>ème</sup> pic du doublet des anhydrides d'acide.                  |
| 1429 (m to w)                               | moyenne à faible                                       | $\delta(\text{O-H})$ des phénols,<br>$\delta(\text{N-H})$ amide.  |
| 1388 (m to w)                               | moyen à faible   | $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ des ions carboxylates,<br>$\delta(\text{C-H})$ des groupes $\text{CH}_3$ ,<br>2 <sup>ème</sup> pic des nitro $\text{NO}_2$ . |
| 1241 (w)                                    | étroit faible  | Harmonique de $\text{C}\equiv\text{C}$ ,<br>$\nu(\text{C}=\text{O})$ des phénols.   |
| 1150 (m)                                    | Epaulement   | $\nu(\text{C-N})$ des amides II,<br>vibration (C-O-C) des éthers.   |
| 1048 (st.)                                  | Forte et large   | $\nu(\text{C-Cl})$ des chlorures d'acide,<br>$\nu(\text{C-C})$ ,<br>vibration des thertiobuthyle $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .                                      |
| 780 (m)                                     | faible à moyenne                                       | $\delta(\text{C-H})$ des aromatiques correspondant a 3H adjacent sur le noyau.  |

|         |        |  |
|---------|--------|--|
| 615 (m) | patate | $\omega$ (N-H) des amides II,<br>$\delta$ ( $\equiv$ C-H). |
|---------|--------|--|

#### IV.4.4 / Comparaison et discussion des spectres de l'algue verte

- influence de la concentration

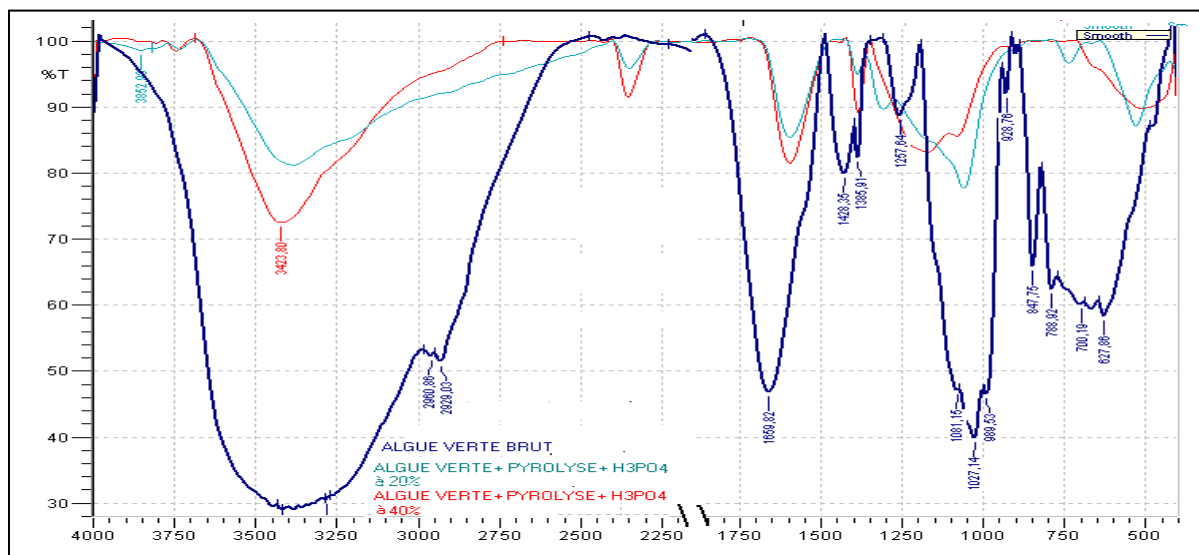


Figure63 - spectres FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  de l'algue verte activée par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à différentes concentrations.

L'analyse des spectres FT-IR de l'algue verte naturelle et traitée par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 20% et 40% montre des différences remarquables dans l'intensité des bandes spectrales. Les deux spectres de l'algue traitée montrent l'apparition d'une bande vers  $2352 \text{ cm}^{-1}$ , qui est assignée à la vibration d'élongation des groupements alcynes  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) ou nitriles  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

- Influence de l'agent d'activation

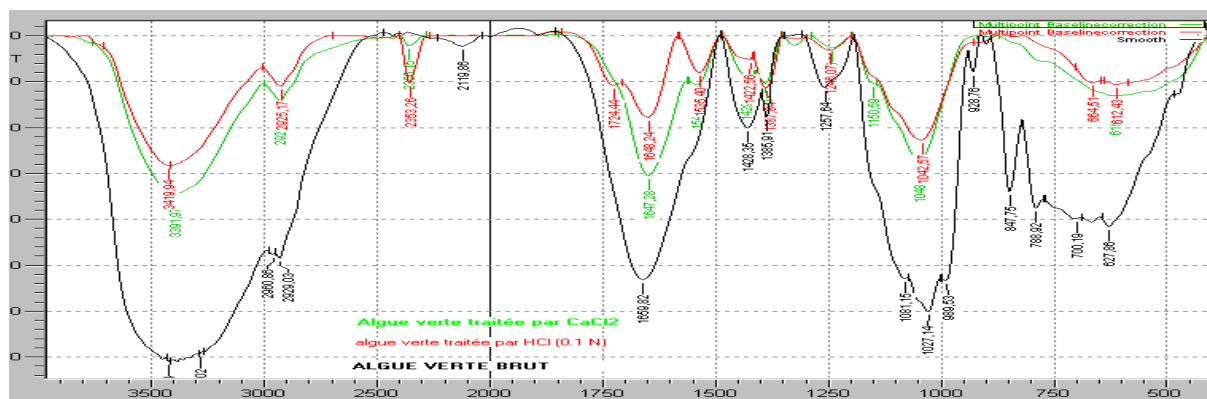
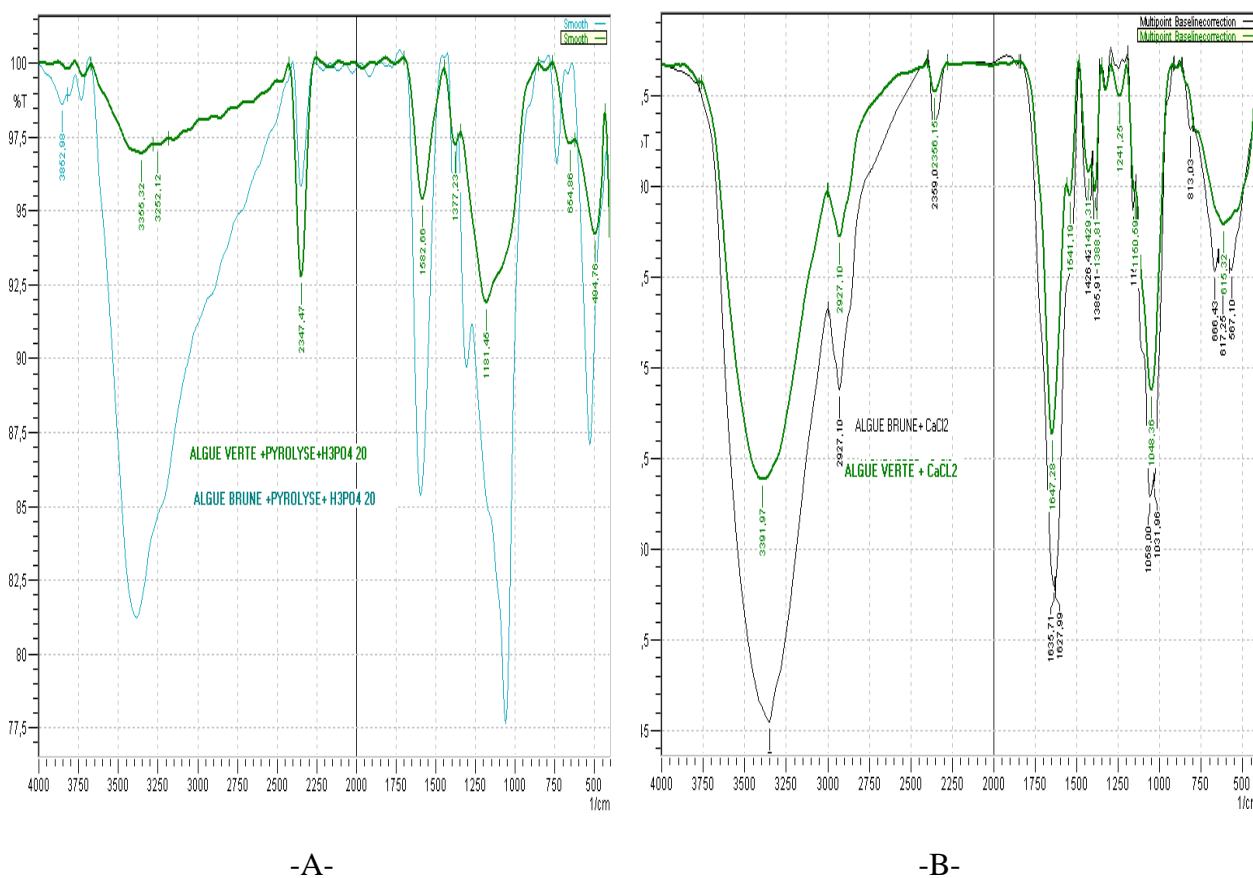


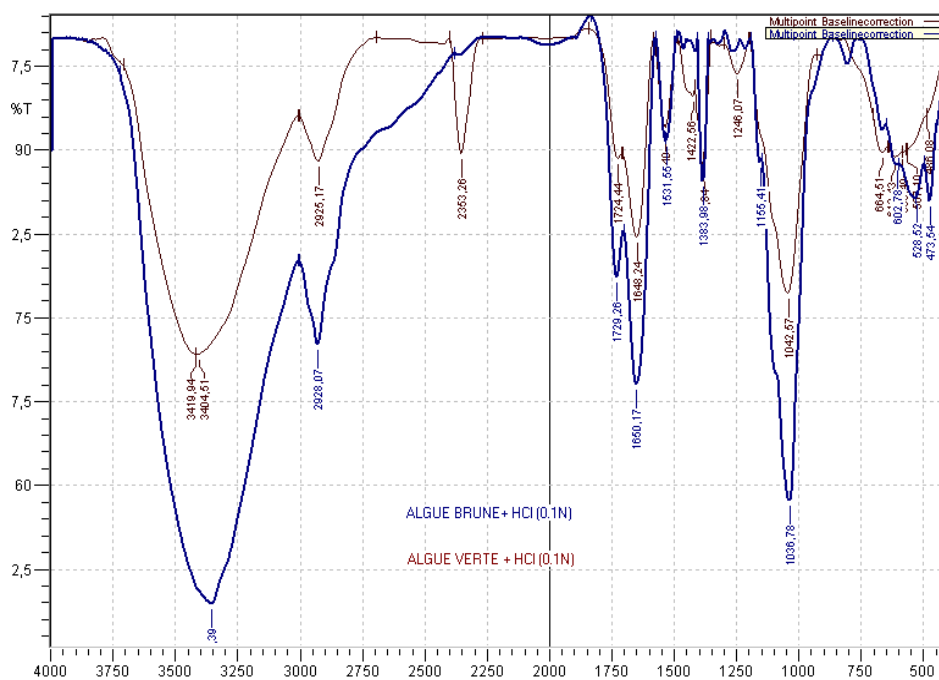
Figure64- spectres FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  de l'algue verte traitée par  $\text{HCl}$  et  $\text{CaCl}_2$ .

Le traitement de l'algue verte par HCl ou CaCl<sub>2</sub> se traduit sur les spectres FT-IR mesurés par des modifications de certaines fréquences de vibration, dont les plus remarquables sont :

5. L'apparition dans le spectre FT-IR de l'algue verte activée par HCl d'un doublet intense à 1724 et 1648 cm<sup>-1</sup> qui peut être assignée à la présence d'un groupement carbonyle d'un chlorure d'acide.
6. Pour l'algue verte traitée par CaCl<sub>2</sub>, le spectre FT-IR mesuré ne montre qu'une bande intense à 1647 cm<sup>-1</sup>, qui est associée à la vibration d'élongation du groupement C=O de l'ion carboxylate.

Dans la figure 65 nous avons regroupés les spectres FT-IR des deux algues ayant subi le même type d'activation dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup>, A- activation par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, B- activation avec CaCl<sub>2</sub> et C- activation par HCl.





-C-

Figure65- spectres FT-IR dans la région  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  des deux algues ayant subi le même type d'activation: A- activation par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ; B- activation avec  $\text{CaCl}_2$  ; C- activation par  $\text{HCl}$ .

#### IV.4.5 / Charbon commercial MERCK

##### 1. Charbon commercial MERCK non modifié

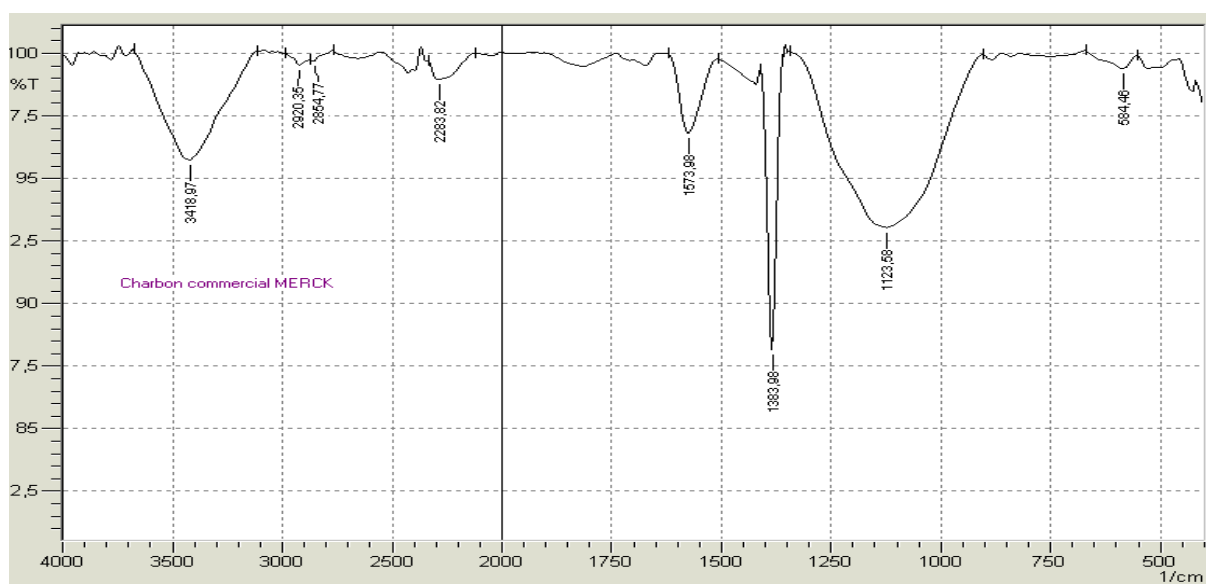


Figure 66-spectre FT-IR dans la région  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  de charbon actif commercial MERCK sans modification.

Tableau21. Bandes d'absorption FT-IR de charbon actif commercial MERCK sans modification.

| Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> ) | Nature de la bande             | Assignement   |
|--|--------------------------------|---|
| 3418 (m)                                   | symétrique d'intensité moyenne | v (O-H) des alcools liés (peut être d'une structure polymérique).                     |
| 2920-2854 (w)                              | faible                         | v (C <sub>sp3</sub> -H) asymétrique et symétrique des groupes CH2 et CH3 des alcanes. |
| 2283 (vw)                                  | très faible                    | v (C≡C).  |
| 1573 (m)                                   | moyenne                        | v (C=C) des alcènes,<br>1 <sup>ère</sup> pic des NO <sub>2</sub> .                    |
| 1383 (vst.)                                | très intense                   | δ(C-C) des groupements alcanes.   |
| 1123 (m)                                   | moyenne et large               | v (C-O) des alcools II ou III,<br>v (=C-O-C=) et v (C-C) alcanes.                     |
| 584 (w)                                    | Faibles pics                   | δ (C <sub>sp</sub> - H).  |

### 1. Charbon commercial MERCK traité par H2SO4

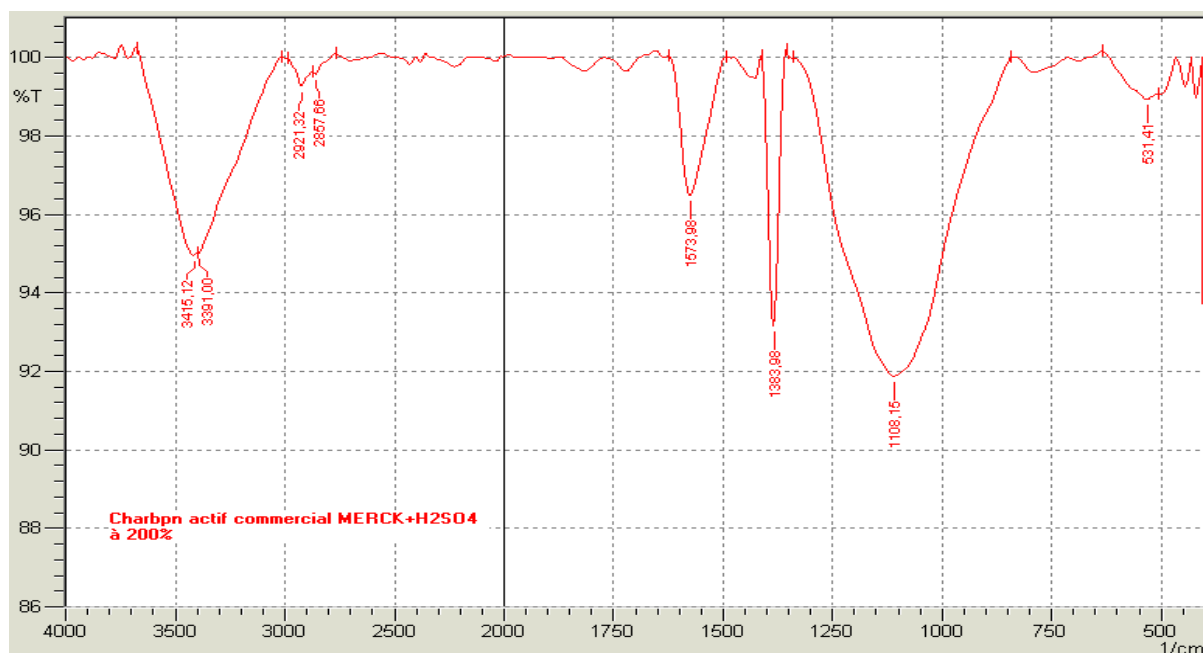


Figure 67-spectre FT-IR dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup> du charbon commercial MERCK traité par H2SO4.

Tableau 22. Bandes d'absorption FT-IR du charbon commercial MERCK traité H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

| Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> ) | Nature de la bande                 | Assignement   |   |
|--|------------------------------------|---|---|
| 3415 (m)                                   | symétrique d'une intensité moyenne | ν (O-H) des alcools liés par des liaisons hydrogènes inter-moléculaires.  |   |
| 2940 (vw)                                  | très faible                        | 2940  | ν <sub>as</sub> (C-H) des groupes CH <sub>3</sub> / ν(C-H) des CH <sub>3</sub>  |
|  |                                    | 2857  | ν <sub>s</sub> (C-H) des groupes CH <sub>3</sub> / ν(C-H) des CH <sub>2</sub> . |
| 1573 (m)                                   | moyenne                            | ν (C=C) d'un alcène,<br>ν (N=O) des groupes NO <sub>2</sub> .   |   |
| 1383 (w)                                   | forte                              | région des mouvements de la déformation angulaire plus que les vibrations d'élongation :<br>δ (O-H) des alcools I ou II,<br>δ ou ρ (C <sub>sp3</sub> -H),<br>2 <sup>ème</sup> pic des NO <sub>2</sub> . |   |
| 1106 (st.)                                 | Large et intense                   | ν (C-C) des alcanes,<br>ν (=C-O) d'un alcool II : CH-OH,<br>ω (=C-H) des alcènes.   |   |
| 530 (w)                                    | Faible                             | les vibrations d'un halogène ou un disulfide (C-S).   |   |

• **Charbon commercial MERCK traité par NaOH (3M)**

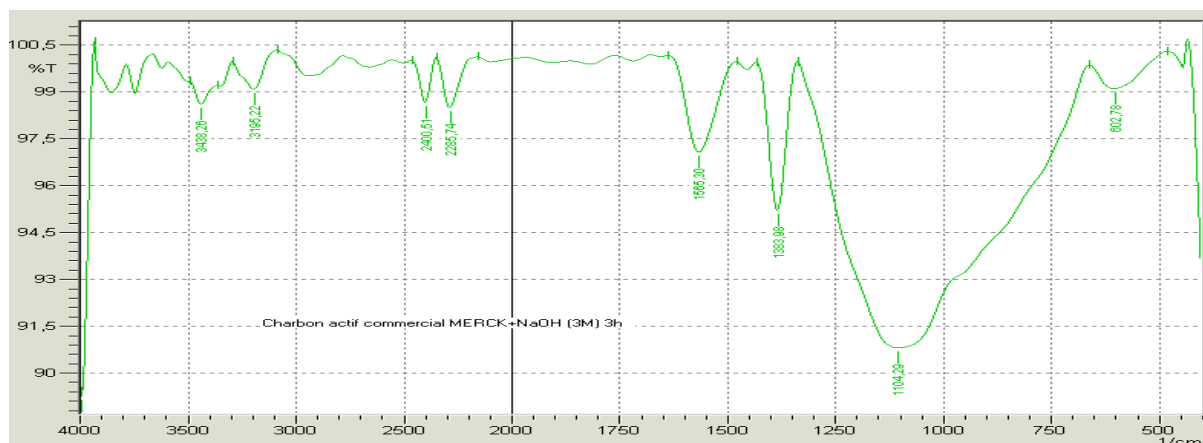


Figure68- spectre FT-IR dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup> du charbon actif commercial MERCK traité par NaOH (3M).

L'analyse des spectres FT-IR du charbon commercial MERCK traité par un agent acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et un agent basique ( $\text{NaOH}$ ), montre des différences remarquables dans les fréquences des vibrations et la nature des bandes spectrales.

**Tableau23.** Bandes d'absorption FT-IR du charbon commercial MERCK traité par  $\text{NaOH}$  (3M)

| Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la bande          | Assignement   |   |
|---|-----------------------------|---|---|
| 3438 (w)                                    | Faible                      | $\nu$ (N-H) des amines primaire ou secondaire.  |   |
| 3200 (w)                                    | même intensité              | $\nu$ ( $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$ ) des alcynes,<br>$\nu$ ( $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ).                |   |
| 2910 (vw)                                   | moins intense               | $\nu_{\text{as}}$ et $\nu_{\text{s}}$ des alcanes (C-H).  |   |
| 2400-2300 (w)                               | Deux pics de même intensité | 2400  | Accumulation des doubles liaisons comme C=C=C ou C=O=C... |
|   |                             | 2300  | $\nu$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) des alcynes.           |
| 1565 (m)                                    | moyenne                     | $\nu$ (C=C) des alcènes ou des composés aromatiques,<br>$\delta$ (N-H) des amines,<br>$\nu$ (N=O),<br>$\delta$ (C-H). |   |
| 1383 (m)                                    | moyenne                     | 2 <sup>ème</sup> pic (N=O) $\text{NO}_2$ ,<br>$\delta$ (C-H).   |   |
| 1104 (st.)                                  | intense et large            | $\nu$ (C-C),<br>$\nu_{\text{as}}$ (C-O-C).  |   |
| 960 (m)                                     | Epaulement                  | $\delta$ (=C-H) des cycles aromatique de 1H entouré des groupes.  |   |
| 600 (w)                                     | Faible de forme patate      | $\delta$ (N-H) des amines.  |   |

● **Charbon commercial MERCK modifié par micro-onde**

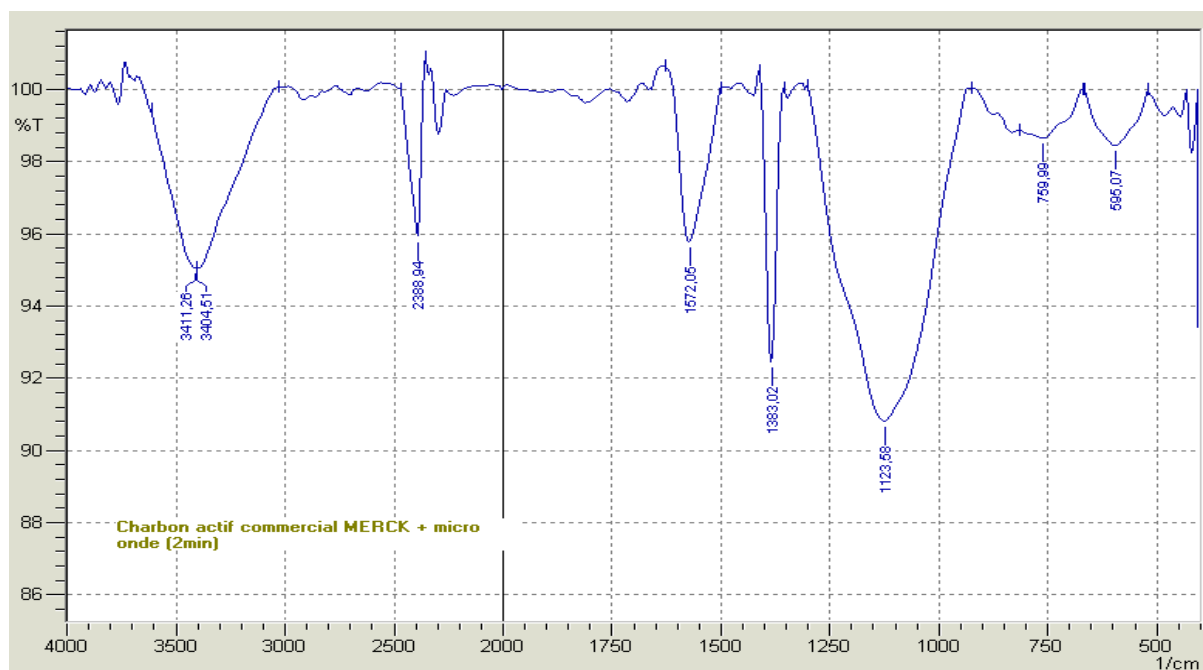


Figure69- spectre FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  du charbon commercial MERCK modifié par micro-onde.

Tableau24. Bandes d'absorption FT-IR du charbon commercial MERCK modifié par micro-onde

| Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la bande             | Assignement  |   |
|---|--------------------------------|--|---|
| 3411 (m)                                    | symétrique                     | v (O-H) des phénols ou des alcools inter moléculaire,<br>v (N-H) des amines ou des amides (faible proposition).  |   |
| -   | -                              | Le plus important c'est l'absence du pic des élongations ( $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ) et même ( $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ) et ( $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$ ). |   |
| Région 2200-2400 (m-w)                      | Doublet d'intensité différente | 2388   | v (-N=C=O) isocyanates,<br>v (-N=C=S) isothiosyanate,<br>v (-N=C=N-) diamides |
|   |                                | 2290   | v ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) (on n'élimine pas les nitriles).               |
| 1527 (m)                                    | moyenne                        | v (C=C) des cycles aromatiques,  |   |

|            |                   |  |
|------------|-------------------|--|
|            |                   | $\delta$ (N-H) des amines,<br>$\nu$ (N=O) de $\text{NO}_2$ .   |
| 1383 (st.) | intense           | $\delta$ (O-H) phénol,<br>$\nu$ (C-N) amine III (faible proposition),<br>$\nu$ (C-H),<br>2 <sup>ème</sup> pic (N=O) de $\text{NO}_2$ . |
| 1123 (st.) | large et intense  | $\nu$ (=C-O) phénol,<br>$\nu$ (C-C) alcanes,<br>(=C-O-C=) et (=C-O-C).   |
| 758 (w)    | faible            | $\delta$ (=C-H) correspondant à 4 à 5 Adjacents sur le noyau aromatique.   |
| 585 (m)    | intensité moyenne | les épaulement qui se trouvent dans cette région peuvent attribues de $\delta$ ( $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$ ) et $\rho$ (C-H).    |

#### IV.4.6 / Comparaison et discussion des spectres des charbons commerciaux MERCK

- Différence spectrale entre les charbons commerciaux MERCK et REIDEL

Différences spectrales entre les deux charbons commerciaux à l'état brut.

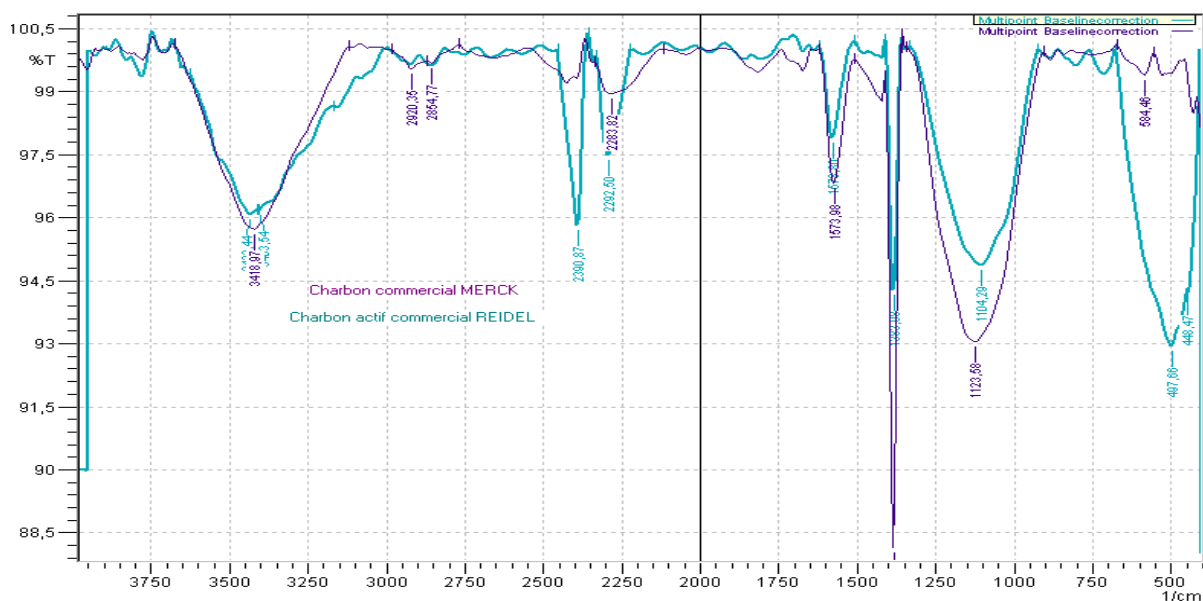


Figure70- Spectres FT-IR dans la région  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  des deux charbons commerciaux MERCK et REIDEL à l'état brute.

L'analyse des spectres FT-IR des deux charbons à l'état brut montre les différences suivantes :

Une bande faible à  $2352\text{ cm}^{-1}$  pour le charbon MERCK et qui est associée à la vibration d'élongation  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Dans le spectre FT-IR du charbon REIDEL, il y a apparition d'une bande à  $2293\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) et qui pourrait être attribuée à la vibration d'élongation du groupement nitrile.

Une bande intense apparaît à  $1383\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR du charbon MERCK (plus intense que celle de REIDEL) et qui est assignée à la vibration d'élongation  $\nu_s$  ( $\text{NO}_2$ ).

La présence d'une bande large à  $497\text{ cm}^{-1}$  et déformée pour le charbon RIDEL implique la présence des amines.

- Comparaison des spectres FT-IR du charbon commerciale MERCK traitée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par NaOH)

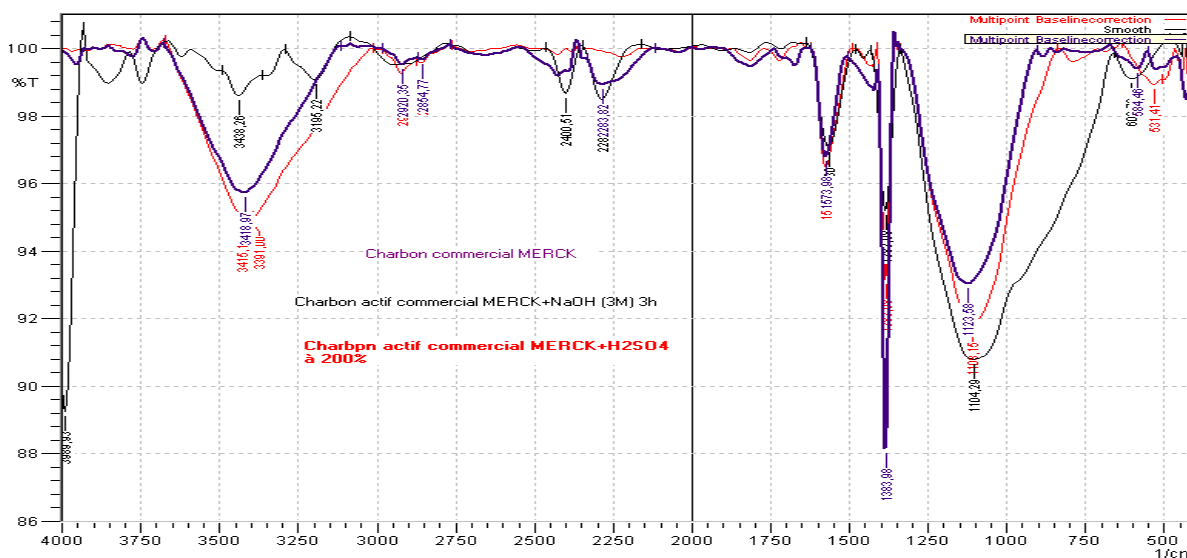


Figure71- spectres FT-IR dans la région  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  du charbon commerciale MERCK traité par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et NaOH.

L'analyse des spectres FT-IR du charbon commerciale Merck, montre que le traitement par l'hydroxyde du sodium, fait apparaître dans le spectre IR deux bandes à  $3488$  et  $3195\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être assignées aux vibrations d'élongation  $\text{NH}_3$  des amines I. mais la forme et l'intensité de la bande à  $584\text{ cm}^{-1}$  et l'épaule entre  $900\text{ cm}^{-1}$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  plaide en faveur de la vibration du groupement OH du phénol.

L'analyse des spectres FT-IR du charbon commerciale Merck, montre que le traitement par l'acide sulfurique modifie l'allure du spectre IR dans la région  $2400-2200\text{ cm}^{-1}$  qui est associée aux vibrations d'élongation des groupements  $\text{C}\equiv\text{C}$  et  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

Ces changements dans la structure fonctionnelle des deux charbons augmentent la capacité d'adsorption de 4-Hydroxyacétanilide à  $250\text{ mg/g}$  après le traitement (97).

- Différence entre le traitement chimique (acide - basique) et le traitement physique sur le charbon commercial MERCK

L'analyse des spectres FT-IR du charbon MERCK traité chimiquement et par micro-onde, ne montre pas de modification notable dans l'allure des spectres infrarouge.

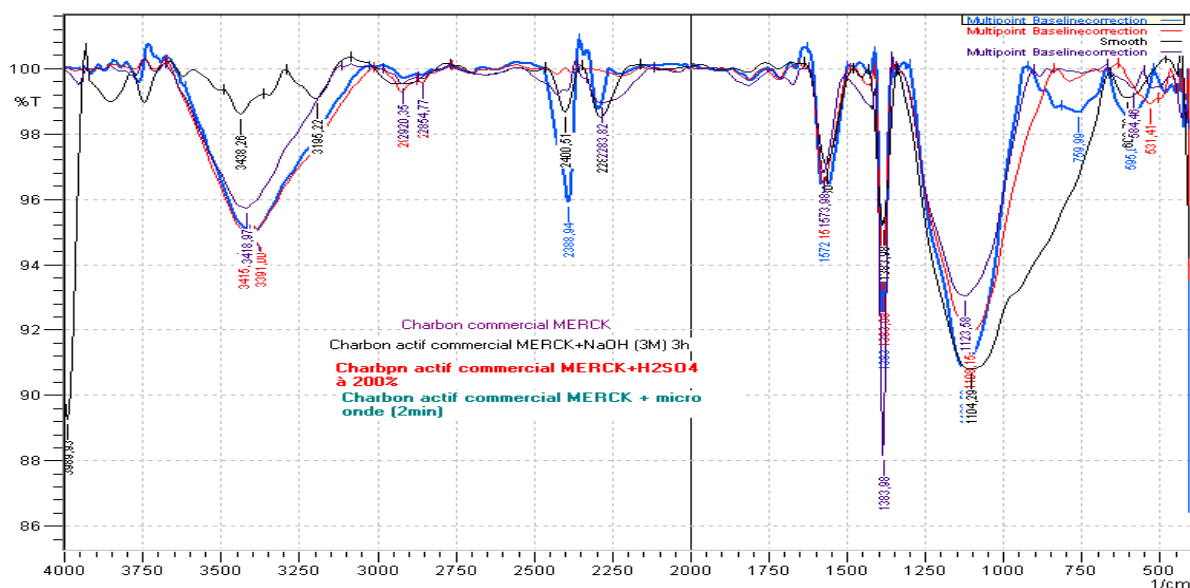


Figure72- spectre FT-IR dans la région  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  du charbon MERCK traité chimiquement par ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaOH}$ ) et modifié physiquement par micro-onde.

L'analyse des spectres FT-IR, montre une augmentation notable dans l'intensité des bandes qui apparaissent dans la région  $2400-2200\text{ cm}^{-1}$  pour le traitement par micro-onde et qui correspond aux fréquences de vibration des triples liaisons  $\text{C}\equiv\text{C}$  et  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Dans la région  $800-500\text{ cm}^{-1}$  il y a apparition d'une nouvelle bande qui peut être associée à la déformation des groupements  $\text{C}=\text{H}$  ou du cycle aromatique.

IV.4.7 / Charbon commercial REIDEL :

- Charbon actif commercial REIDEL non modifié

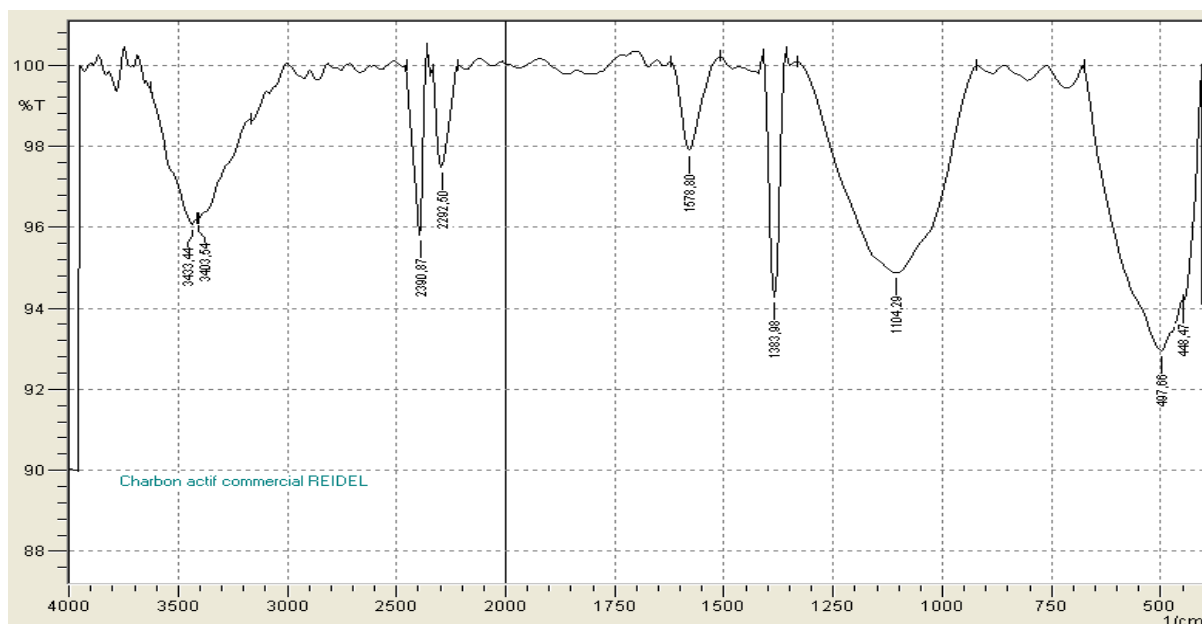


Figure73- spectre FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  du charbon commercial « REIDEL ».

Tableau25. Bandes d'absorption FT-IR du charbon commercial « REIDEL ».

| Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la bande                 | Assignement  |
|---|------------------------------------|--|
| 3433 (m)                                    | large symétrique                   | $\nu$ (O - H) des alcools intermoléculaires.<br>$\nu$ (=C-H) des alcènes (faibles épaulements à 3130 $\text{cm}^{-1}$ ). |
| 2900-2860 (vw)                              | Deux pics de très faible intensité | $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ des groupes $\text{CH}_3$ et $\text{CH}_2$ .                     |
| 2390 (m)                                    | Moyenne                            | $\nu$ (-N=C=O) isocyanate,<br>$\nu$ (-N=C=S) isothiosyanate,<br>$\nu$ ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) nitrile.              |
| 2292 (m)                                    | Moyenne                            | $\nu$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).  |
| 1580 (w)                                    | Faible                             | $\nu$ (C=C) des alcènes<br>1 <sup>ère</sup> pic des $\text{NO}_2$ .  |
| 1383 (st.)                                  | Forte                              | $\nu$ (C-N) d'une amine,<br>$\delta$ (C-H) des alcanes,  |

|            |                      |   |
|------------|----------------------|---|
|            |                      | 2 <sup>ème</sup> pic des groupements NO <sub>2</sub> .                            |
| 1104 (st.) | Intense              | v (C-O) des alcools II : CH-OH.   |
| 497 (st.)  | très forte intensité | δ (N-H) des amines,<br>pics superposes peut arriver de la présence d'un halogène. |

## 2. Charbon commercial REIDEL modifié par H2SO4

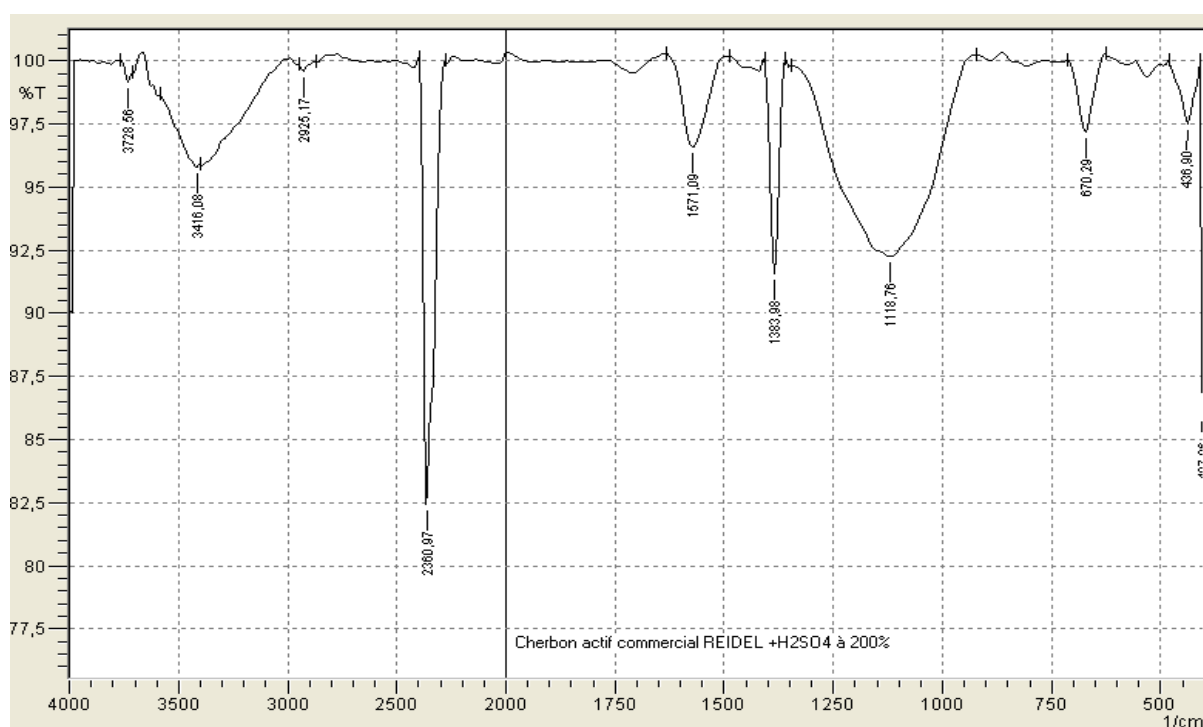


Figure74- spectre FT-IR dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup> du charbon commercial REIDEL modifié par H2SO4.

Tableau26. Bandes d'absorption FT-IR du charbon commercial « REIDEL » modifié par H2SO4.

| Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> ) | Nature de la bande          | Assignement   |
|--|-----------------------------|---|
| 3416 (m)                                   | moyenne large et symétrique | v (O-H) intermoléculaire des alcools (alcool lié ou |

|            |                   |  |
|------------|-------------------|--|
|            |                   | phénol).   |
| 2925 (w)   | Des épaulements   | $\nu_{as}$ et $\nu_s$ des groupes $CH_3$ et $CH_2$ .   |
| 2360 (vw)  | très intense      | $\nu(C\equiv N)$ des nitriles  |
| 1571 (m)   | Moyenne           | $\nu(C=C)$ des cycles aromatiques (ou des alcènes conjugués),<br>1 <sup>ère</sup> pic des groupements nitro $NO_2$ . |
| 1383 (m)   | intensité moyenne | $\delta(C-H)$ $CH_3$ ,<br>2eme pic des groupements nitro $NO_2$ .  |
| 1118 (st.) | moyenne à forte   | $\rho(C-H)$ du cycle aromatique et $\nu(C-C)$ des alcanes.   |
| 670 (w)    | Faible            | $\delta(C-H)$ de 4 H adjacents sur le noyau.   |

### 3. Charbon commercial REIDEL modifié par NaOH (3M)

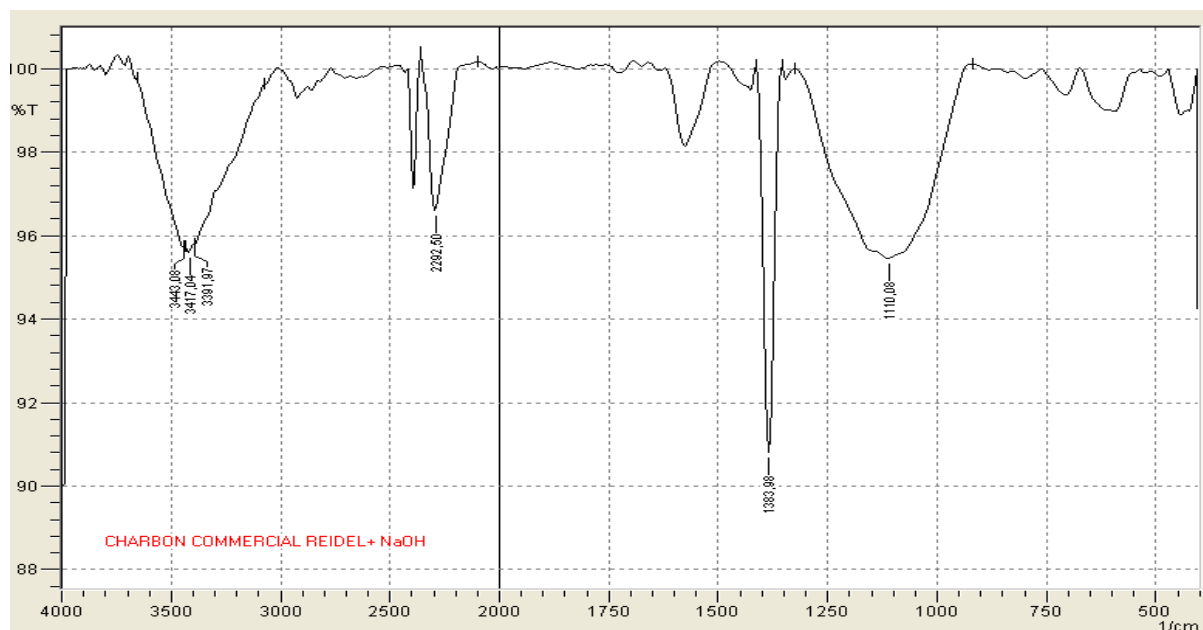


Figure75- spectre FT-IR dans la région 400-4000  $cm^{-1}$  du charbon commercial REIDEL modifié par NaOH.

Tableau27. Bandes d'absorption FT-IR du charbon actif commercial « REIDEL » modifié par NaOH.

| Fréquence de vibration ( $cm^{-1}$ ) | Nature de la bande    | Assignement  |
|--------------------------------------|-----------------------|--|
| 3415 (m)                             | Moyenne et symétrique | $\nu(O-H)$ des alcools liés (peut être d'une structure |

|                     |                   |   |
|---------------------|-------------------|---|
|                     |                   | polymérique),<br>v (N - H) des amines.  |
| 2921 et<br>2857 (w) | faible            | $\nu_{as}$ (C-H) et $\nu_{as}$ (C-H) des groupements (CH <sub>3</sub> ) et (CH <sub>2</sub> ).  |
| 1573 (m)            | intensité moyenne | v (C=C) des alcènes,<br>$\delta$ (N-H) des amines,<br>v (N=O) de NO <sub>2</sub> .  |
| 1383 (st.)          | très intense      | v (C-N) des amines secondaire ou tertiaires,<br>$\delta$ (C-H) des groupes CH <sub>3</sub> ,<br>deuxième pic de vibration NO <sub>2</sub> . |
| 1108 (m)            | moyenne           | v (C-C),<br>v (=C-O) d'un alcool I (CH <sub>2</sub> -OH) ou II (CH-OH),<br>$\omega$ (=C-H) des alcènes.                                     |
| 531 (w)             | faible            | $\delta$ (N-H), Il peut être associée à v (C-X)<br>X : halogène   |

#### 4. Charbon commercial REIDEL modifié par micro-onde

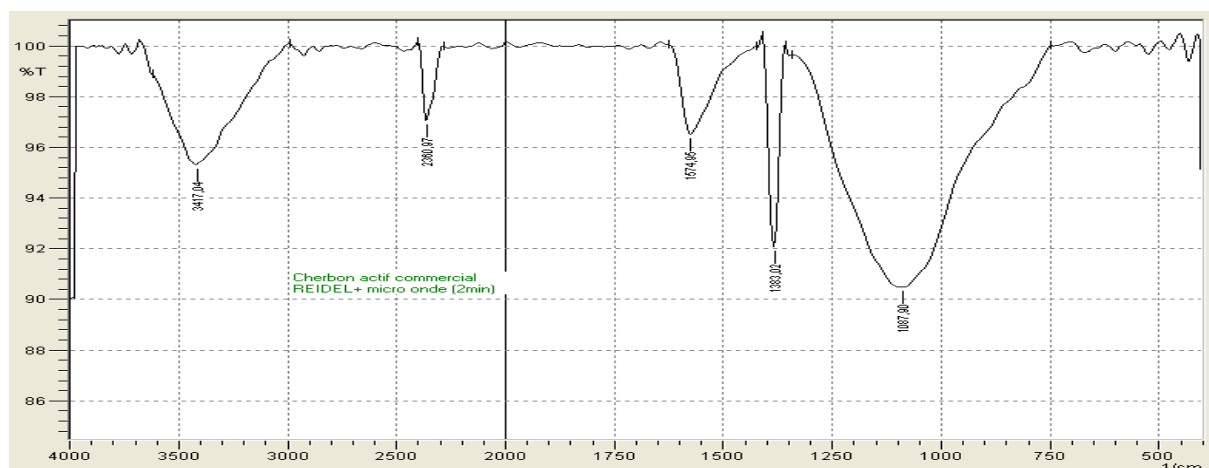


Figure76- spectre FT-IR dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup> de charbon actif commercial REIDEL modifié par micro-onde.

Tableau28. Bandes d'absorption FT-IR du charbon commercial REIDEL modifié par micro-onde.

| Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> ) | Nature de la bande | Assignement |
|--|--------------------|-------------|
|--|--------------------|-------------|

|            |                                    |   |
|------------|------------------------------------|---|
| 3417 (m)   | symétrique d'une intensité moyenne | $\nu$ (O-H) des alcools liés par des liaisons hydrogènes inter-moléculaires ou des phénols.                                 |
| 2360 (m)   | intensité moyenne                  | $\nu$ (C=C) plus que $\nu$ (C≡N).   |
| 1574 (m)   | Moyenne                            | $\nu$ (C=C) des alcènes ou de cycle aromatique des phénols,<br>1er pic des NO <sub>2</sub> .                                |
| 1383 (st.) | Intense                            | $\delta$ (C-H) des groupes CH <sub>3</sub> ,<br>deuxième pic de vibration NO <sub>2</sub> .                                 |
| 1087 (st.) | large et intense                   | $\nu$ (C-C) des alcanes,<br>$\nu$ (=C-O) d'un alcool I (CH <sub>2</sub> -OH) ou II (CH-OH),<br>$\omega$ (=C-H) des alcènes. |
| 820 (m)    | épaulement                         | $\omega$ (C-H) correspondant à 2H adjacent sur le noyau.  |

#### IV.4.8 / Analyse des spectres du charbon commercial REIDEL

- Traitement par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et par NaOH

Le charbon commercial REIDEL subit deux traitements, par un acide fort (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 200) et par une base forte (NaOH 3M).

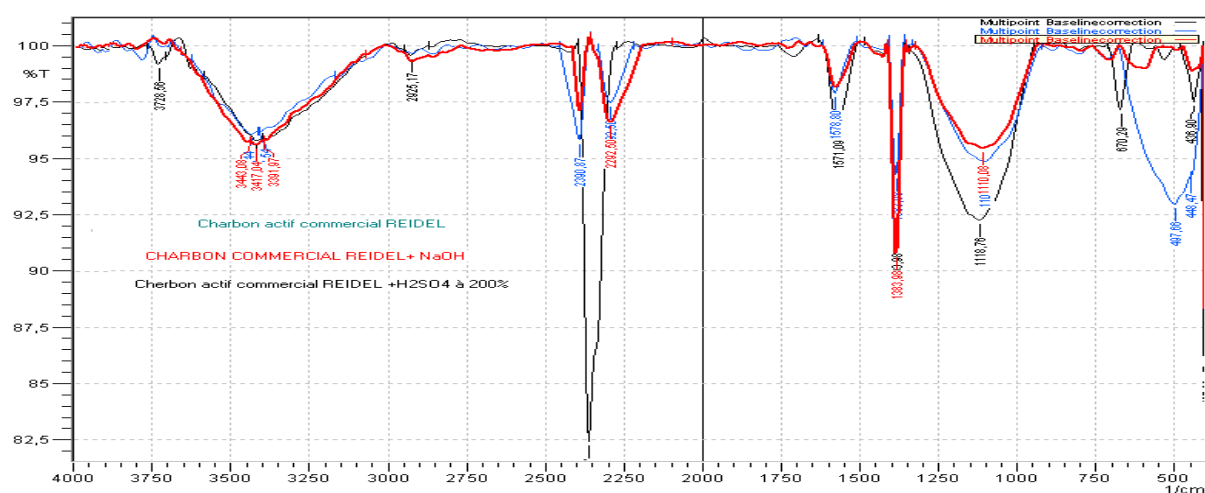


Figure 77- spectre FT-IR dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup> du charbon commerciale REIDEL ayant subi les traitements acide et basique.

L'analyse des spectres FT-IR du charbon commerciale RIEDEL traité par l'acide sulfurique et l'hydroxyde montre les particularités suivantes :

Une bande intense à  $2360\text{ cm}^{-1}$  apparait pour le charbon traité par l'acide au lieu de deux bandes faibles (peut être associé au groupement iso thiosulfate  $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ).

La bande large à  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  est substituée par une bande faible à  $436$ , qui est associé à la vibration des nitriles.

Il apparait aussi pour le traitement par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  une bande à  $670\text{ cm}^{-1}$ , qui est associé aux vibrations de déformation cyclique des fonctions aromatique et ou à l'élongation  $\text{C-S}$ .

Ces faibles déformations dans la structure fonctionnelle pourrait expliquer l'amélioration de la capacité d'adsorption de  $166.7$  à  $250\text{ mg/g}$  pour les deux charbons REIDEL traités (97).

- Différence entre le traitement chimique et le traitement physique du charbon REIDEL :

L'analyse des spectres FT-IR du charbon REIDEL traité chimiquement et physiquement montre que le traitement par micro-onde par une base, n'induit pas une modification notable dans la nature du spectre.

- Les allures des deux spectres sont identiques sauf pour la bande à  $1123\text{ cm}^{-1}$  Qui est plus intense pour le charbon traité par micro-onde.

- Dans la région  $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Le charbon REIDEL traité par micro-onde présente une nouvelle bande à  $759\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être associé à la déformation cyclique des phénols.

La présence des fonctions alcooliques est phénoliques pourrait influencer la capacité d'adsorption du charbon à  $333.3\text{ mg/g}$  (96).

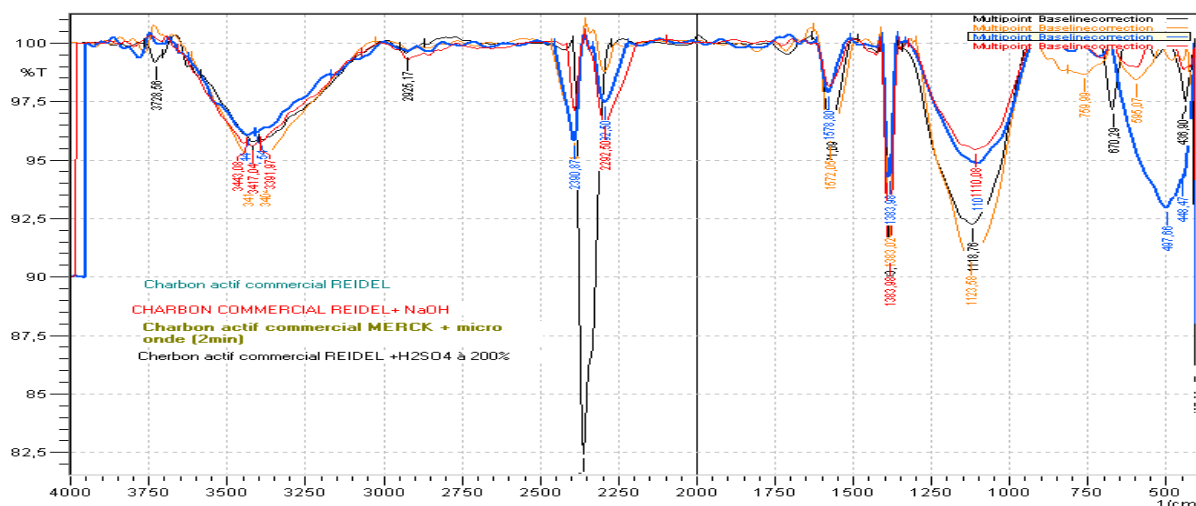


Figure78- spectres FT-IR dans la région  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  du charbon REIDEL traité chimiquement et physiquement.

- Analyse des spectres FT-IR des charbons MERCK et REIDEL ayant subit le même traitement.

La structure de charbon actif commercial (soit MERCK ou REIDEL) ne comporte pas une grande variété de fonction chimique comme les charbons issue des algues.

Les deux spectres FT-IR mesurés sont identiques à l'exception de la région 2500-2200  $\text{cm}^{-1}$  le spectre du charbon commercial REIDEL traité par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  montre un pic intense qui est probablement due à l'existence des triples liaisons, en effet la présence d'une bande de déformation angulaire dans la zone 700-400  $\text{cm}^{-1}$  le confirme. la présence d'une bande à 670  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de charbon commercial REIDEL pourrait caractériser les déformations des fonctions phénoliques.

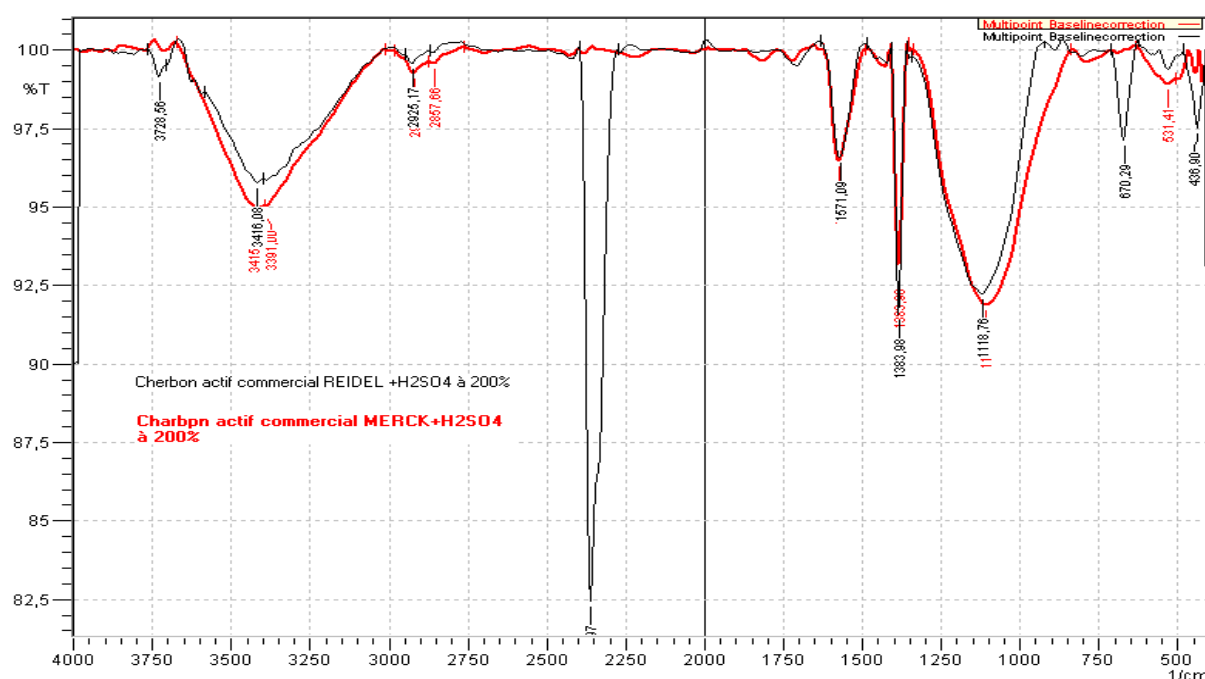


Figure79-spectres FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  des deux types de charbon commerciaux modifiés par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

-L'analyse des spectres FT-IR des charbons commerciaux traité par l'hydroxyde de sodium, montre :

- Dans la région 3400-2900  $\text{cm}^{-1}$ , les deux bandes alcooliques des deux charbons sont différentes, pour le charbon MERCK cette bande est associée à l'élongation des liaisons N-H.
- Dans la région 1000-700 $\text{cm}^{-1}$ , le charbon commercial MERCK montre des épaulements associée à la déformation des groupements C=H ou du cycle aromatique.

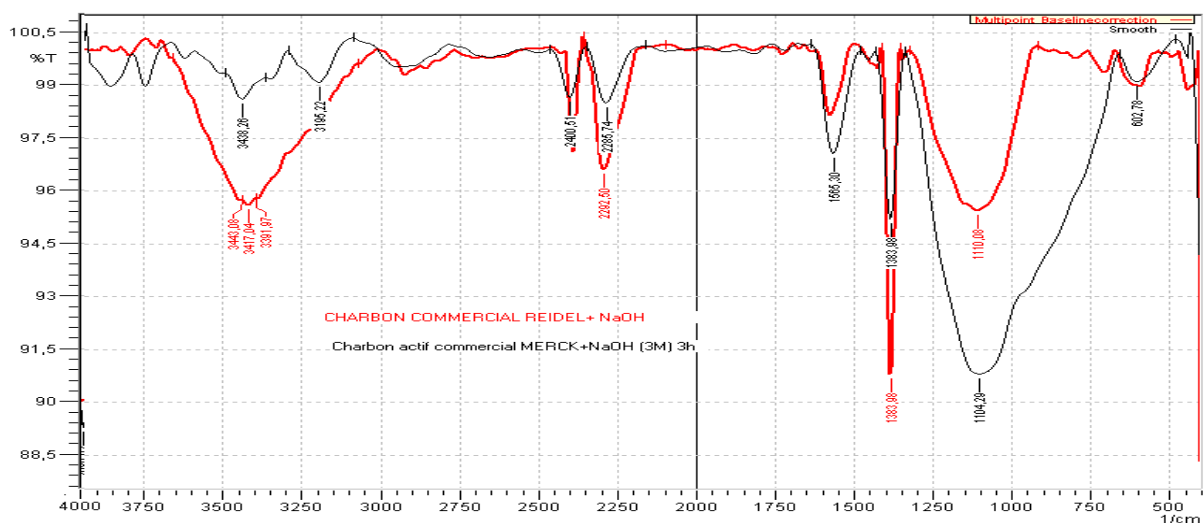


Figure80- spectres FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  des deux types de charbon commerciaux modifiés par NaOH.

- Pour le traitement par micro-onde. Les deux spectres sont presque identiques sauf pour la bande patate à 560  $\text{cm}^{-1}$  qui est présente dans le spectre du charbon MERCK et caractérise les déformations des amines ou amides, cette bande est absente dans le spectre du charbon commercial REIDEL modifier par micro-onde.



Figure81- spectre FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  des deux types de charbon actif commercial modifié par micro-onde.

Comme conclusion on peut noter que les modifications chimique (acide ou basique) ou physique n'ont pas une grand influence sur la structure du spectre FT-IR.

#### IV.5 / Avantages et inconvénients de la spectroscopie FT-IR par transmission/absorbance et par réflexion totale atténuée :

Chacune des deux techniques offre des avantages et des inconvénients en relation avec la nature de l'échantillon à analyser et l'information que l'expérimentateur désire.

Les échantillons en spectroscopie FT-IR par transmission sont mélangés à KBr et mis sous presse pour l'obtention d'une pastille. Les échantillons opaques (ex. charbons) donnent des spectres FT-IR de mauvaise qualité et qui sont inexploitable.

Par contre en spectroscopie par réflexion totale atténuée (ATR), les échantillons sont déposés sous forme d'un film mince sur les deux parois du cristal (KRS5), et l'information recueillie ne concerne que l'échantillon.

- La technique ATR élargie le champ d'application de la spectroscopie FT-IR en augmentant la nature des échantillons à analyser. Elle permet d'étudier les échantillons difficiles et même impossibles à analyser par la méthode FTIR à transmission/absorption, comme les échantillons opaques ou fortement dispersifs.

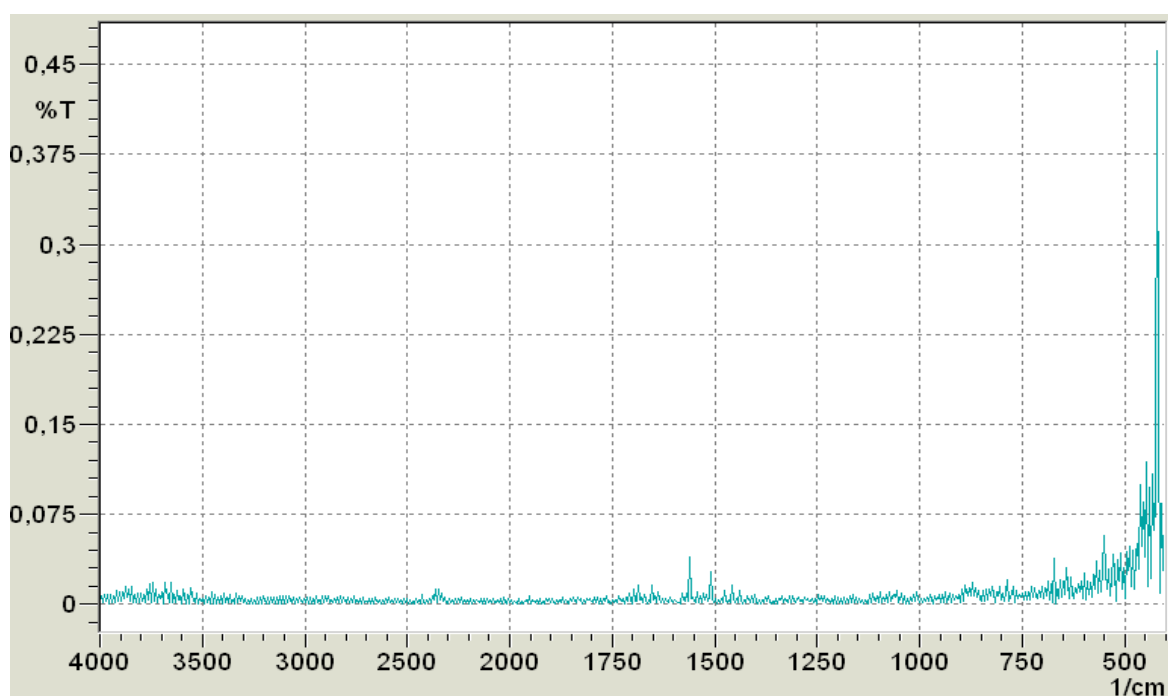


Figure 82-spectre FTIR à transmission/absorption dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  d'un charbon en pastille dans KBr.

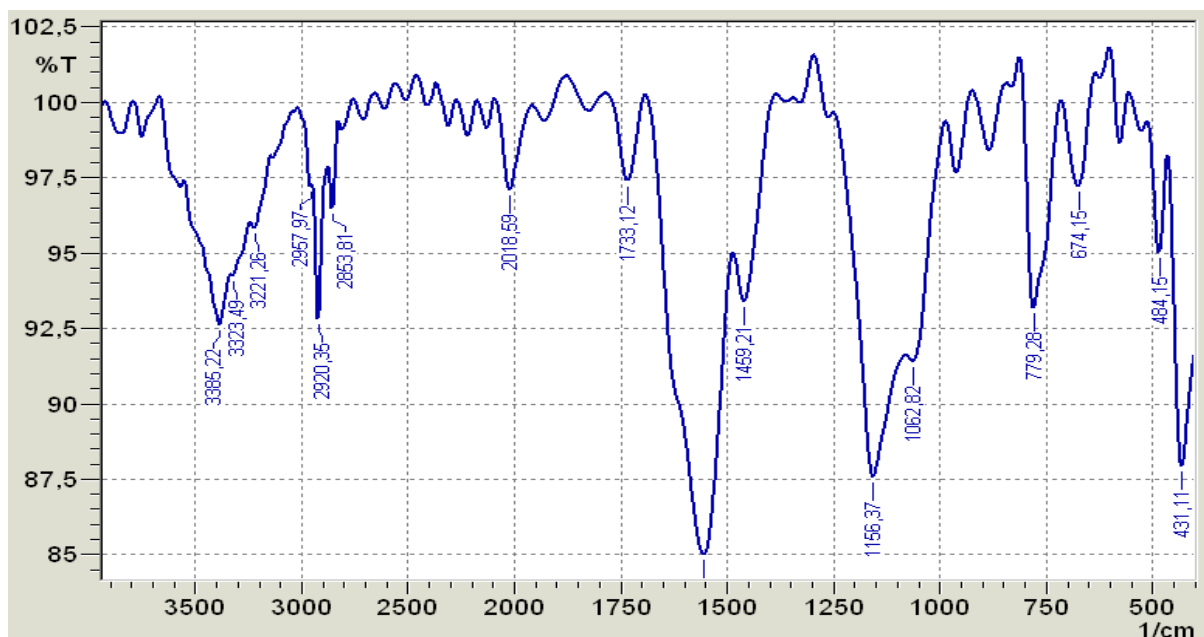


Figure 83- spectre FTIR-ATR dans la région  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  du même échantillon.

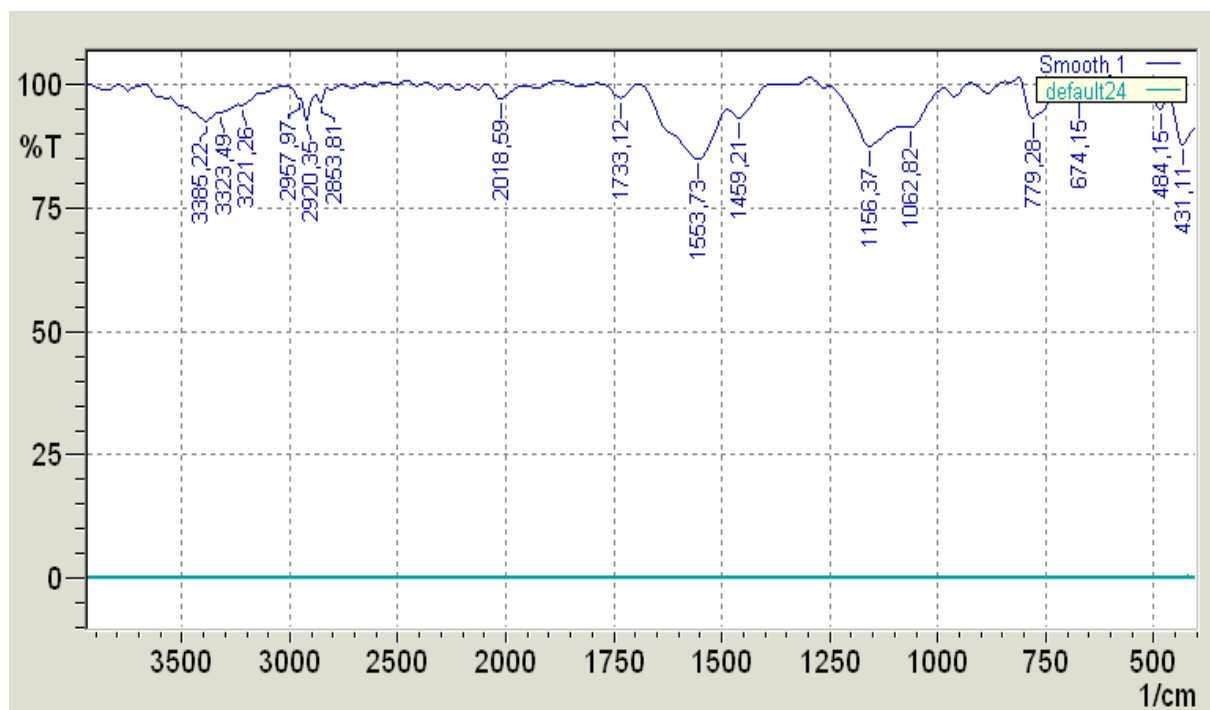


Figure 84- spectres FT-IR dans la région  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  du même échantillon mesuré par les deux techniques.

Dans le cas de la spectroscopie FT-IR par réflexion totale atténuée (ATR), le faisceau lumineux subit à une réflexion multiple par le cristal KRS-5, l'onde évanescente interagit avec le milieu, d'où la faible intensité du signal.

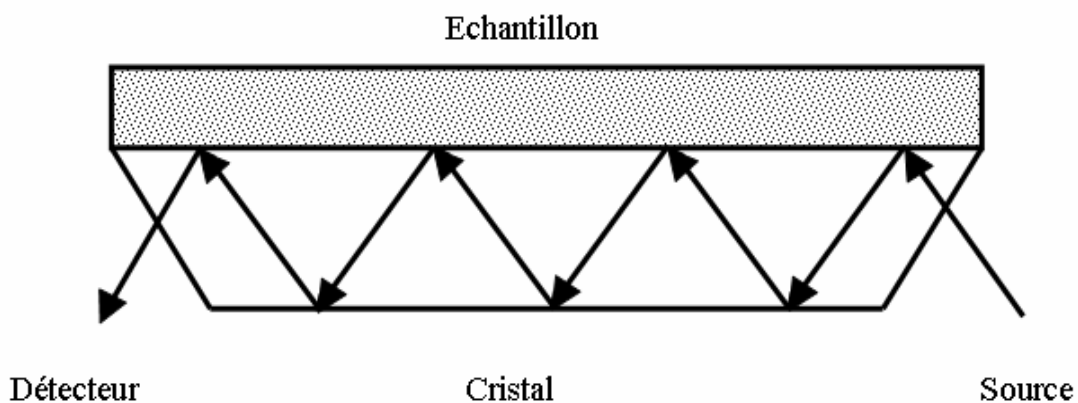


Figure 85- processus de la réflexion multiple dans la technique ATR.

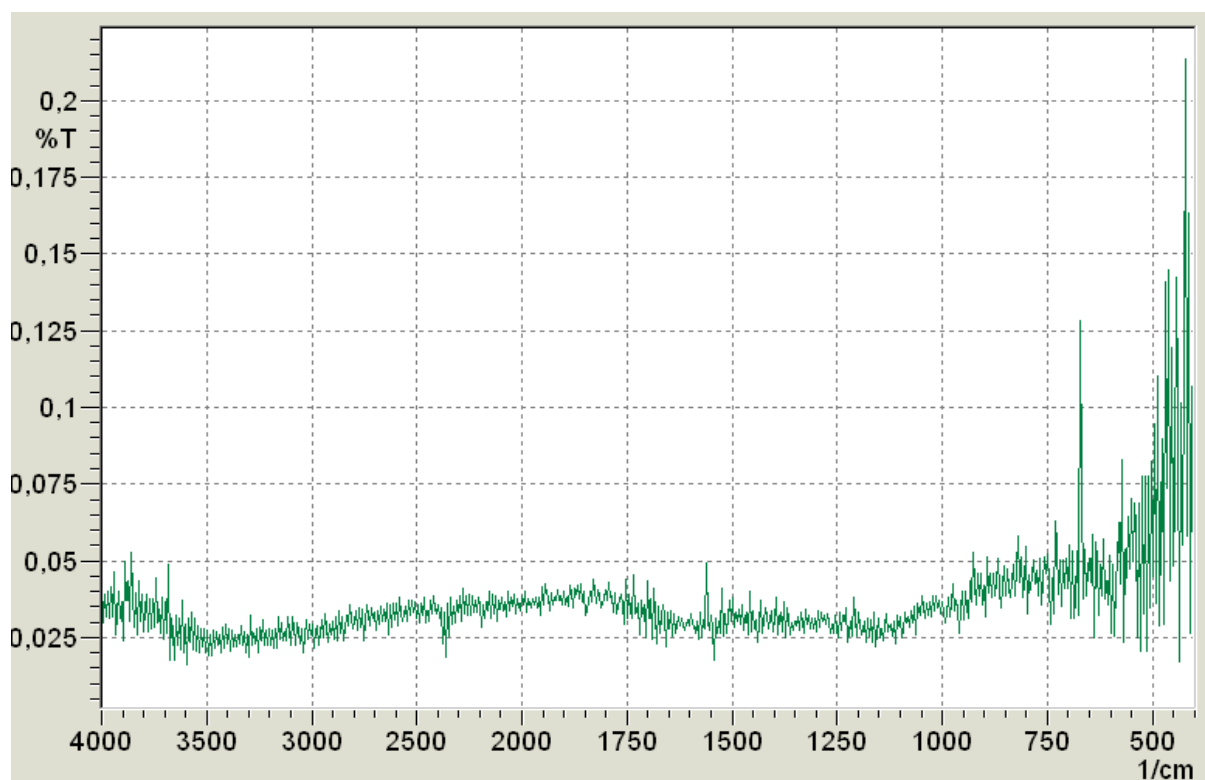


Figure 86- spectre FTIR à transmission/absorption dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  d'un échantillon de charbon actif.

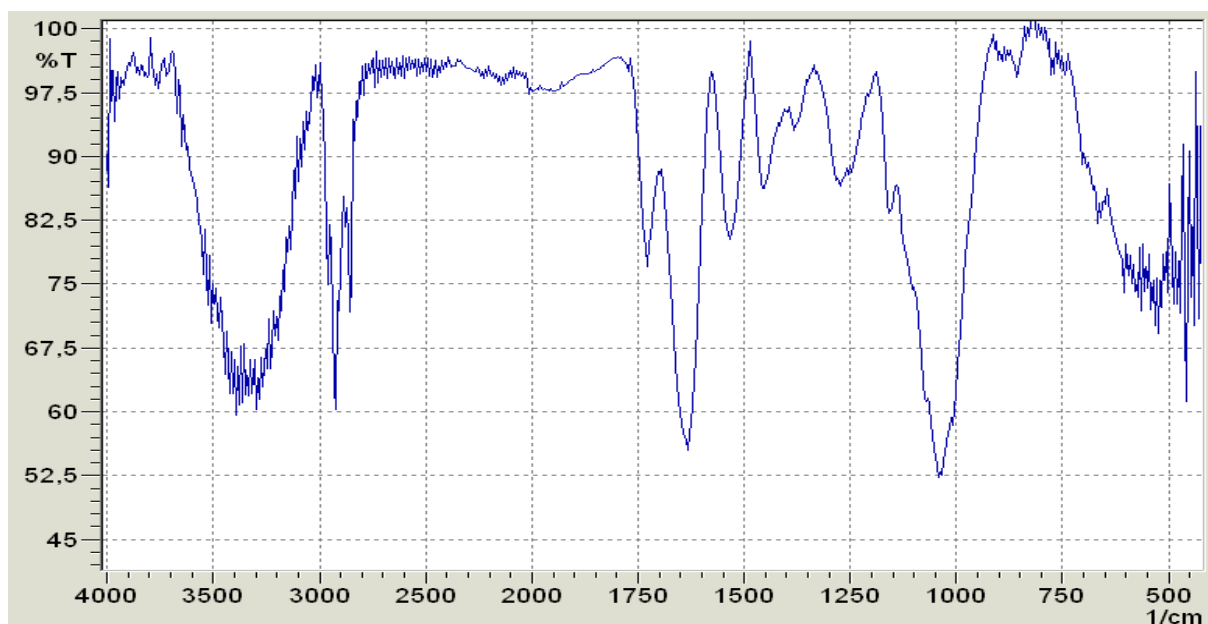


Figure 87- spectre FTIR-ATR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  du même échantillon.

- Les bandes du spectre de transmission sont plus intenses que celles du spectre de l'ATR dans la majorité des régions du spectre.

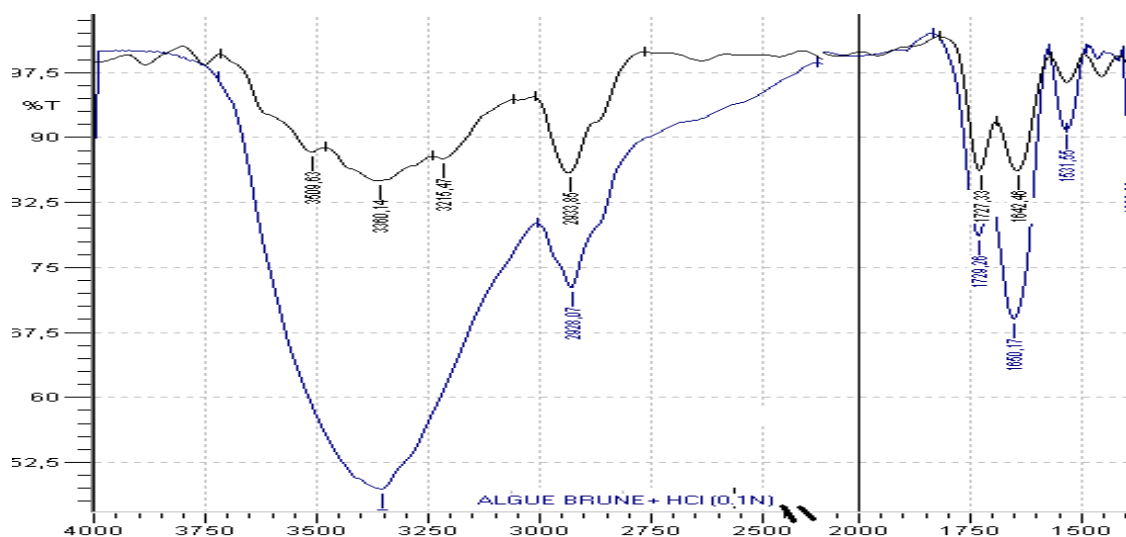


Figure 88- spectres FT-IR dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  d'un échantillon de charbon actif par transmission et ATR.

L'intensité des bandes dépend des caractéristiques intrinsèques de la molécule, de sa concentration dans l'échantillon et du chemin optique (103). Les différences dans l'intensité des bandes dans les spectres de la figure 88 sont dues à la modification du trajet suivi par les rayons IR, dans la technique de transmission les rayons sont perpendiculaires à la pastille et

subissent peu de réflexions donc ils traversent la totalité de l'épaisseur de l'échantillon ce qui donne un trajet long. Par contre, dans la technique ATR le faisceau de lumière ne pénètre que faiblement dans l'échantillon à une profondeur de quelque dixième de micromètre et il subit une réflexion multiple (onde évanescente).

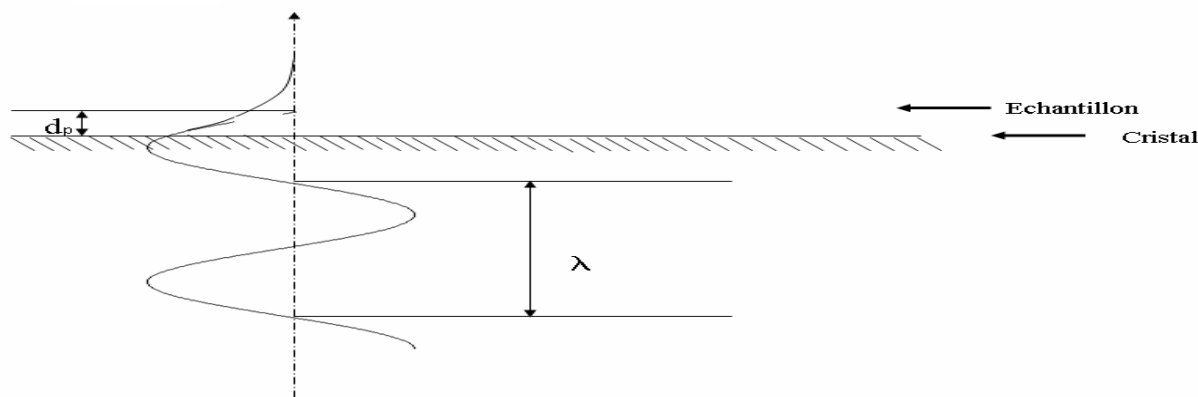


Figure 89- Principe de la Réflexion Totale Atténuée : onde évanescente (103).

En analysant les spectres de la figure 90, nous constatons :

- Une bande large et forte dans la région  $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ , qui englobe toutes les vibrations de type C-H, dans le spectre FT-IR en transmission.
- Par contre dans le spectre FT-IR en réflexion totale atténuée(ATR), cette bande est séparée en plusieurs bandes qui caractérisent les vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ .

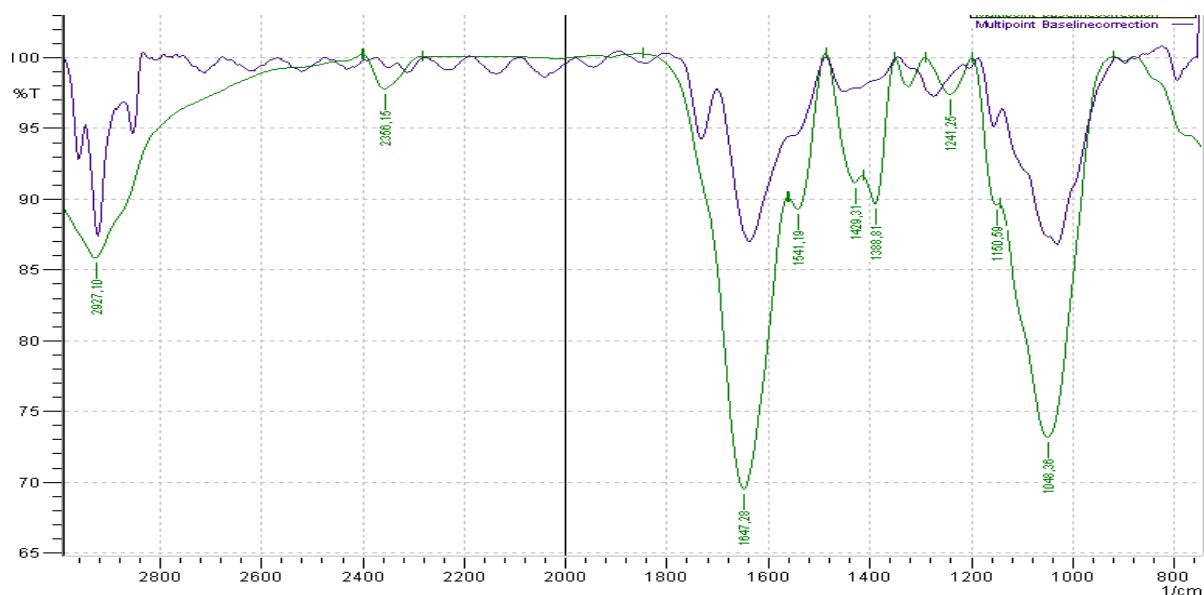


Figure 90- spectres FT-IR dans la région  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  illustrant la différence des bandes dans les deux techniques.

Nous remarquons cette différence dans plusieurs parties du spectre, dans la figure 92 la région du spectre 3000-3500 illustre cette différence. En effet le spectre FTIR de transmission montre une seule bande pour la vibration d'élongation OH, par contre dans le spectre ATR /IR, il y'a apparition de bandes associées aux vibrations d'élongations des groupements =C-H et  $\equiv$ C-H.

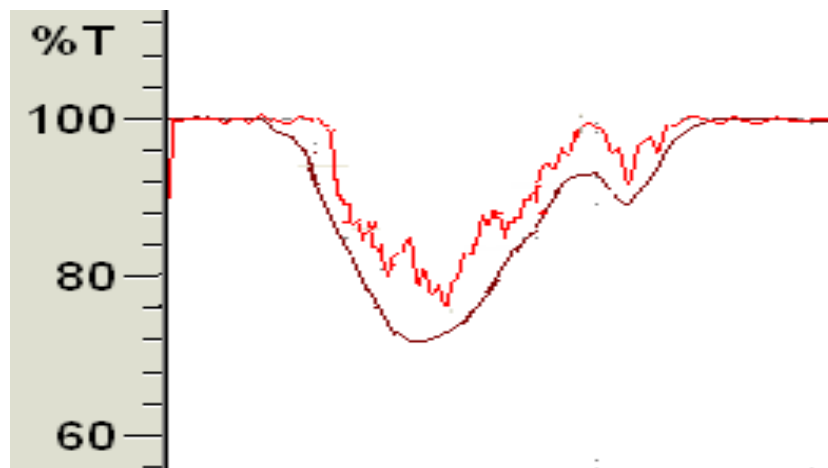


Figure 91- partie du spectre FTIR en transmission et ATR d'un même charbon.

Cet avantage est due au chemin optique du rayonnement, dans la technique ATR, l'onde évanescente est inclinée d'un angle  $\theta$ , ce qui permet une interaction multidirectionnelle avec les molécules de l'échantillon.

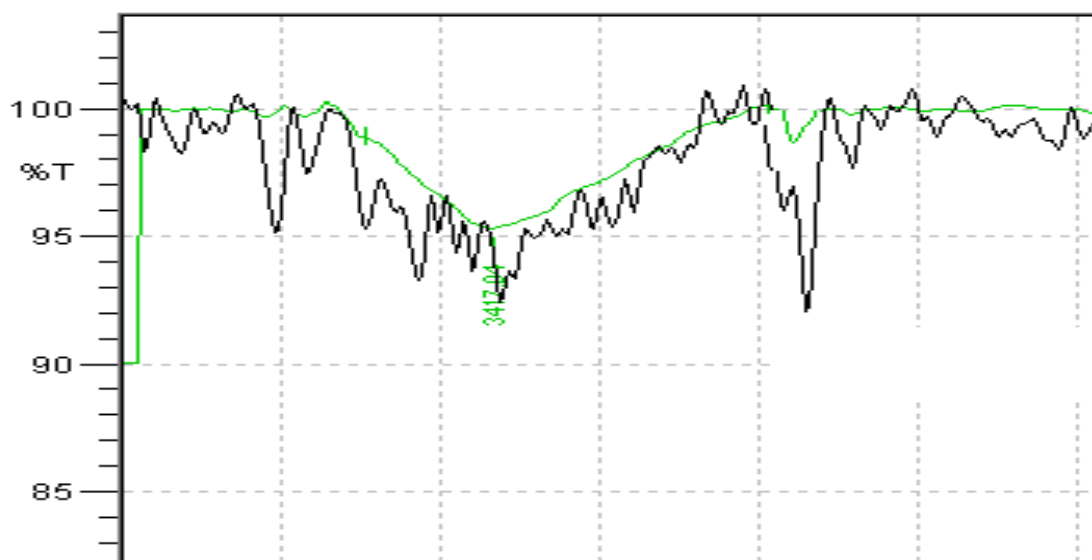


Figure 92- Spectre d'un échantillon analysé par FTIR à transmission et ATR.

Dans les ATR/ FT-IR les bandes associées aux vibrations d'élongation de la liaison C-H sont plus intense.

La forme du spectre, qui présente parfois une sinusoïde, est due à l'interférence du rayonnement IR, qui interagit avec le cristal. En effet, certaines régions du cristal ne contiennent pas d'échantillon, ceci est due au protocole de préparation de l'échantillon.

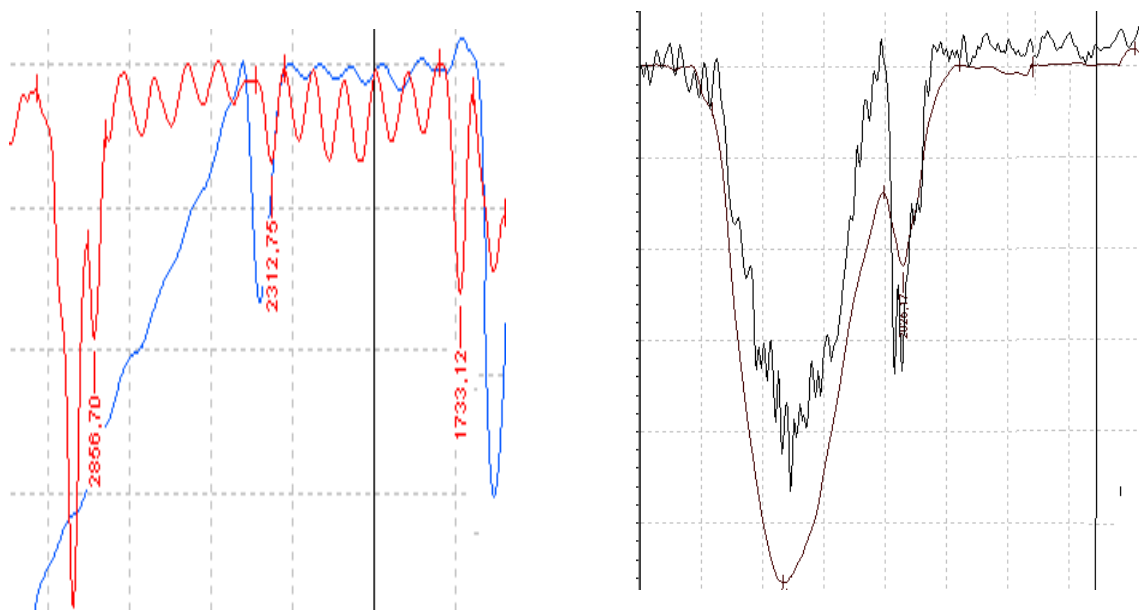


Figure 93- Spectres FT-IR illustrant la différence du bruit entre les deux techniques.

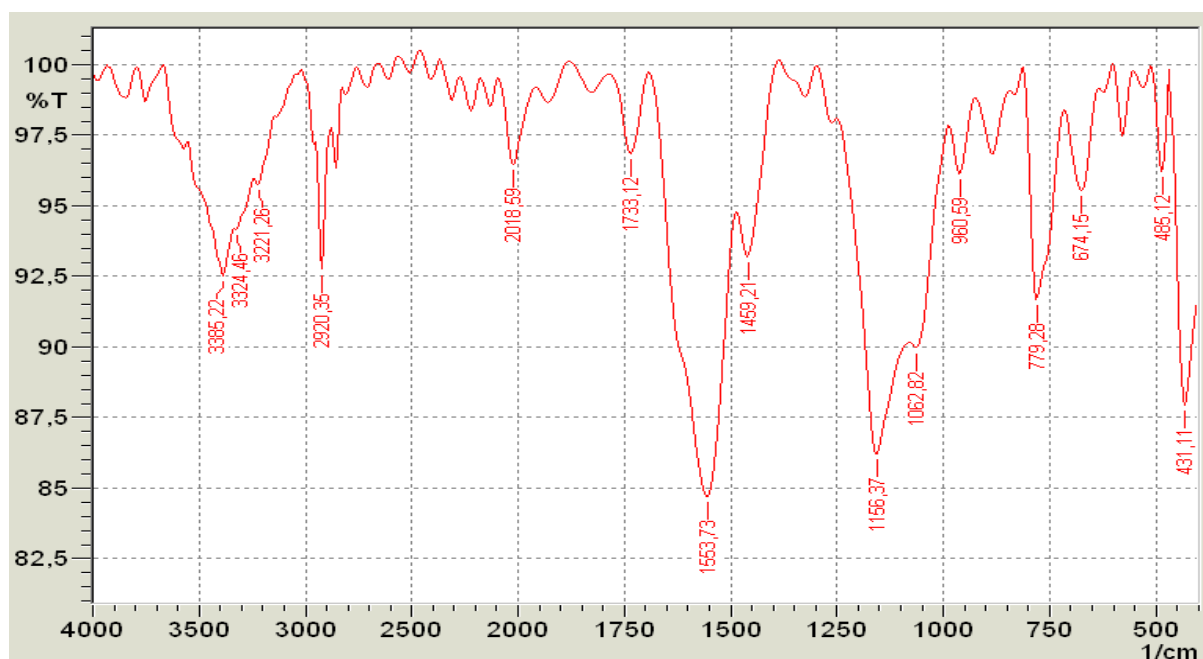


Figure 94- spectre FTIR-ATR dans la région 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

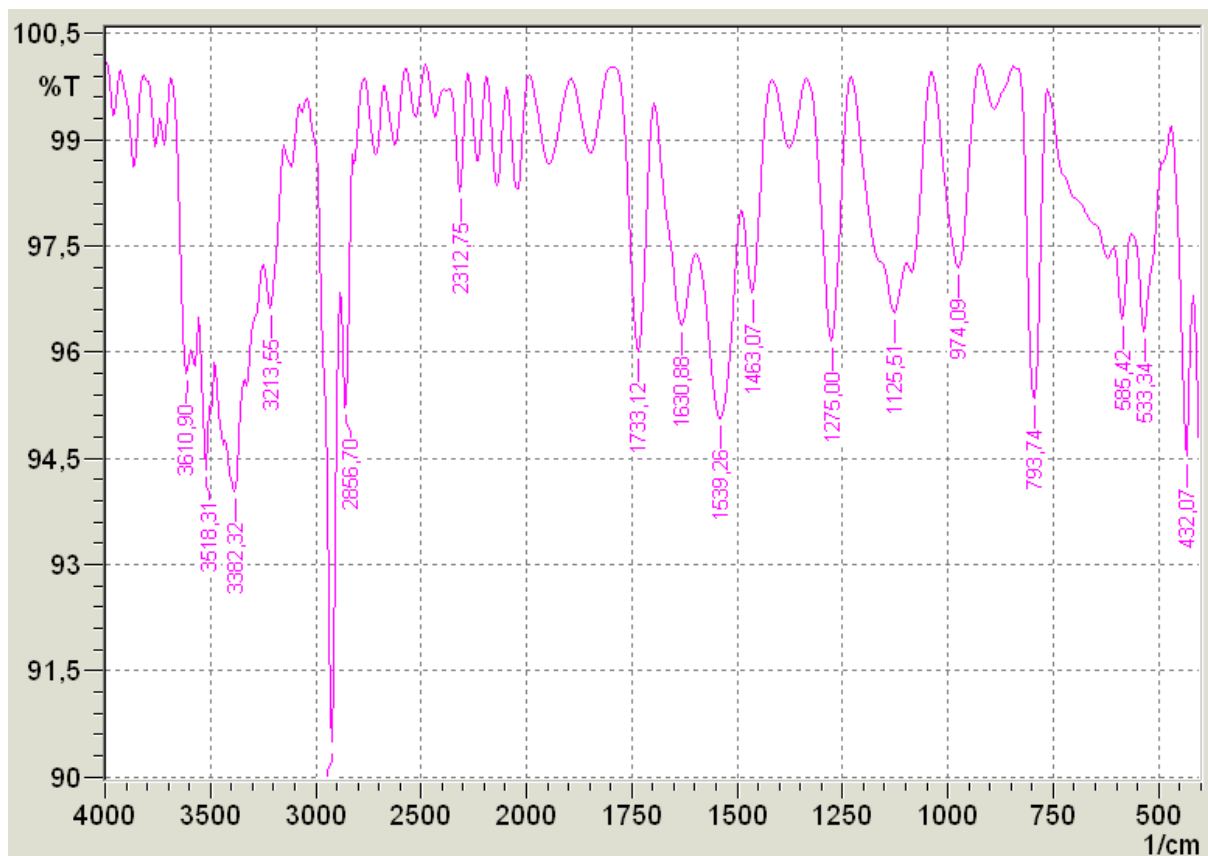


Figure 95- spectre FTIR-ATR dans la région 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

---

# *C Conclusion G Générale*

---

Ce travail a pour objectif l'étude des phénomènes d'adsorption sur des charbons actifs par spectroscopie FTIR par transmission et réflexion totale atténuée.

- Les charbons obtenus à partir de la biomasse végétale subissent des activations chimiques et physiques et sont ensuite utilisés pour le traitement des eaux.

- Dans ce travail nous avons mesuré de spectres FT-IR et ATR dans le but de suivre le comportement des charbons traités directement par l'analyse des spectres infrarouge mesurés.

- L'analyse des spectres IR mesurés pour les charbons en prenant en considération la nature et la concentration de l'agent d'activation montre :

- 1- une influence certaine sur le déplacement des bandes spectrales et leurs intensités.

- 2- Le traitement des charbons par  $H_3PO_4$ , HCl et  $CaCl_2$  modifie la surface des charbons par la disparition de certains groupements fonctionnels et l'apparition de nouveaux.

- 3- Les variations dans la nature des spectres sont plus remarquées dans le cas de l'algue verte.

- Les spectres infrarouges par réflexion totale atténuée ATR donne plus d'informations qualitatives sur les groupements fonctionnels et particulièrement pour les charbons.

- La sensibilité et la technique de la réflexion multiple la rende plus efficace pour détecter les vibrations qu'on ne détecte pas par les techniques classiques. exp : les vibrations d'élongations asymétriques et symétriques des groupements  $CH_2$  et  $CH_3$ .

- Les corrections spectrales dans le cas de l'ATR sont minimales.

- L'analyse en spectroscopie de transmission/Absorption est limitée par l'épaisseur de l'échantillon et sa nature. Dans notre travail, il s'agit de charbon et dans ce cas l'intensité lumineuse est totalement absorbé. Nous avons démontré que :

- Les systèmes ATR classiques, que nous utilisons dans notre travail permettent une multi réflexion à l'interface cristal/échantillon dans le but d'augmenter le signal à la détection. Ces systèmes sont particulièrement efficaces pour l'étude des charbons.

---

**R**éférences **B**ibliographies

---

- (1) Céline Paris , thèse de doctorat, Université de Paris IV 2004 .
- (2) Adsorption Selection, Adsorption Research. K. S. Knaebel, Dublin, Ohio 43016.
- (3) Chim. Sci. Mat. A. Boukerroui. M. S. Ouali, Ann. 25 : 583 – 590.
- (4) Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons, application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon. D. Charrière. Thèse du doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- (5) Utilisation du charbon actif dans le traitement de l'eau, E. Windle Taylor, 1st symposium de l'IWSA Bruxelles.
- (6) Carbon link. Harbour, conferences, Congres et salons internationaux.
- (7) Carbon, D. L. Castello, M. A. L. Rodenas, D. C. Amoros, A. L. Solano.
- (8) Carbon, A. Bagreev, J. A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T. J. Bandoz.
- (9) Analytical and Applied Pyrolysis (Journal), J. Barkauskas, S. Tautkus, A. Kareiva.
- (10) Carbon J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A. P. Watkinson.
- (11) Chemical Engineering, Brazilian Journal, E. F. Jaguaribe, L. L. Medeiros, M. C. S. Barreto, L. P. Araujo.
- (12) Hazardous Materials (Journal), K. Legrouri, E. Khouya, M. Ezzine, H. Hannache, R. Denoyel, R. Pallier, R. Naslain.
- (13) Analytical and Applied Pyrolysis (Journal) , E. Iniesta, F. Sánchez, A. N. García, A. Marcilla.
- (14) Fuel Processing Technology T. T. Al-Khalid, N. M. Haimour, S. A. Sayed, B. A. Akash.
- (15) Analytical and Applied Pyrolysis (Journal), A. H. El-Sheikh, A. P. Newman, H. K. Al-Daffae, S. Phull, N. Cresswell.
- (16) Analytical and Applied Pyrolysis (Journal), F. S. García, A. M. Alonso, J. M. D. Tascón.
- (17) Información tecnológica, E. M. Quijano, J. R. Lopez, 10, N° 3.
- (18) Microporous and Mesoporous Materials B. S. Girgis, A. A. El-Hendawy.
- (19) Analytical and Applied Pyrolysis (Journal), M. C. Baquero, L. Giraldo, J. C. Moreno, F. S. García, A. M. Alonso, J. M. D. Tascón.
- (20) Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects. A. M. Youssef, N. R. E. Radwan, I. A. Gawad, G. A. A. Singer,
- (21) WEDC Conference, G. L. McConnachie, A.M. Warhurst, S.J. Pollard, V. Chipofya, 22nd New Delhi.

- (22) Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Catherine AYRAL. These du doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- (23) Active Carbon R. C. Bansal, J. B. Donnet, H. F. Stoeckli, New York: Dekker.
- (24) Chemistry and Physics of Carbon B. R. Puri, Edited by Philip L. Walker Jr., volume 6.
- (25) Groupements oxygenes a caractere basique. Rodriguez-Reinoso et coll.
- (26) Fonctions de surface du charbon actif. Lopez-Ramon et coll.
- (27) Fonctions de surface du charbon actif. Moreno-Castilla.
- (28) La masse volumique particulaire. Mahajan et Walker.
- (29) International Union of Pure and Applied Chemistry.
- (30) Chemistry and physics of carbon, M. M. Dubinin, Ed. P. L. Jr Walker, New York.
- (31) Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique. A. Elabed. Université Mohamed V – Agdal faculté des sciences.
- (32) Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, Sarah Khirani. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse.
- (33) Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Marc Clause. Thèse de doctorat.
- (34) Haguenoer J.M, Furon D, toxicologie et hygiène industrielles, tome X, paris, 1983.
- (35) Budavari, S. Merck index. White house Station, NJ: Merck.
- (36) Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et moux, E. Fernandez, I.Ph.D.Thèse, Institut De Chimie, Université De Granada.
- (37) Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass, E. Soltes and T. Elder. CRC press, Boca Raton, FL, (1981).
- (38) Molecular Cell Biology, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D. Baltimore. Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company.
- (39) Entropie, Rouzaud, J.-N., Bensaid, F. & Oberlin, A. 113-114, 33-42.
- (40) Les carbones Pacault, A. Masson et Cie, Paris.
- (41) Active Carbon Bansal, R. C., Donnet, J.-B. & Stoeckli, F. (Marcel Dekker, New-York).
- (42) Carbon H. Teng, S. C. W. 38,817-824.
- (43) Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse From Sugar Cane : Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated

- Carbons, Blanco Castro, J., Bonelli, P.R., Cerella, E.G. and Cukierman, A.I, Industrial and Engineering Chemistry Research, 39, 4166-4172.
- (44) Water in porous carbons. Colloids and Surfaces, John K. Brennan , Teresa J. Bandosz, Kendall T. Thomson , Keith E. Gubbins. A: Physicochemical and Engineering Aspects 187–188,539–568.
- (45) L'adsorption industrielle, INP. ENSIACET. A7, M. HEMATI cours in p encaset.
- (46) Caractérisation thermodynamique de surfaces. KUCHTA. cour-adsor-IV.
- (47) Méthode de caractérisation du charbon actif. mini projet de pg.
- (48) Adsorption, condensation capillaire. KUCHTA. cour-adsor-IV.
- (49) Type d'adsorption ; L'ADSORPTION INDUSTRIELLE. M.H.Cours
- (50) L'adsorption industrielle, M. HEMATI Cours.
- (51) Elimination du Phénol et du Vert de Malachite par la sciure de bois activée. A. Djourdem.
- (52) Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier
- (53) Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, A. Elabed, thèse de doctorat.
- (54) Propriété intellectuelle réservée, Encyclopedia Universalis France S.A.
- (55) Adsorption, L. Robert. Technique de l'ingénieur, Génie des procédés, Opération unitaire, J 2730.
- (56) C.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces, vol 2, édition OPU 1992.
- (57) Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération, M. JELLY, LURGI, information chimie n° 166.
- (58) Adsorption, surface area and porosity, S. T. Gregg et K. W. Sing. 2nd Ed. Academic press, London.
- (59) Adsorption. l'adsorption physique. Wiedl Ann, H. Kayser, 451.
- (60) Physik Chem J. W. McBain. Z, 38, 4.
- (62) Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, Mechrafi E. Thèse de Doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc.
- (63) Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau, M. Mekaoui. Thèse de Doctorat d'état.
- (64) L'adsorption industrielle, INP. ENSIACET. A7, mehrdji hemati.

- (65) L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux, F. Edeline, Ed. Cebedoc Sprl, Liège.
- (66) processus unitaires du traitement de l'eau potable, W. J. Masschelein, "" Ed. CEBEDOC Sprl, Liège.
- (67) Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones, R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen- Jimenez, C. Moreno-Castilla, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.92, pp. 64-70.
- (68) Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, N. Naib, Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.
- (70) Fourier Transforms for Chemists. Part I. Introduction to the Fourier Transform L. Glasser, *J. Chem. Ed.*, 64, p. A228-A233. L.Glasser, Fourier Transforms for Chemists. Part II. Fourier Transforms in Chemistry and Spectroscopy - *J. Chem. Ed.*, 64, p. A260-A271..
- (71) Méthodes spectroscopiques, Chimie SPE PC1 – Poincare, p3.
- (72) Methodes spectroscopiques d'analyses et de caracterisation, Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, p 4-5.
- (73) Determination of fat in live farmed Atlantic salmon using non-invasive NIR techniques, C. Solberg, E.Saugen, L. P.Swenson, L.Bruun, T.Isaksson, Department of Fisheries and Natural Science, Bodo Regional University, N-8049 Bodo, Norway ; *Journal of the Science of Food and Agriculture*.
- (74) Infrared characterization for microelectronics, W.S. Lau, World Scientific.
- (75) Inventaire Forestier National (France), n°25, 2010.
- (76) SPECTROSCOPIE INFRAROUGE, Richard Giasson ; CHM 1312.
- (77) Identification Spectrométrie De Composés Organiques, R.M.SILVERSTEIN, G.C.BASTLER, T.C.MORILL.
- (78) 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.
- (79) The Fundamental Rotational-Vibrational Band of CO and NO, H.H.R.Schor et E.L. Teixeira - *J. Chem. Ed.*
- (80) Spectroscopie infrarouge. Dubourg Patrick.

- (81) SPECTROSCOPIES INFRAROUGES ET RAMAN. R. POILBLANC et F. CRASINIER, 18-19-20.
- (82) Spectroscopie infrarouge. exposé de C.A.D.D. O. DOUINET ; M. RECHACHE.
- (83) ANALYSE CHIMIQUE ; Méthodes et techniques instrumentales modernes. 6e édition. F. Rouessac et A. Rouessac avec la collaboration de Daniel Cruché, 177-204.
- (84) Méthodes et techniques d'analyse physique. Baghdad BENSTALI.
- (85) SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF), biophy research.
- (86) l'Infra-Rouge à Transformée de Fourier ou IRTF (site web).
- (87) Instrumental Methods of Analysis, H. H. Willard, L. L. Merritt Jr., J. A. Dean et F. A. Settle Jr, Wadworth Publishing Co, 198 et 200.
- (88) Travaux pratique de spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (SIRTF).jlb.
- (89) Spectroscopie de vibration. partie 2.pdf.
- (90) Méthodes spectroscopique de caractérisation des composés organiques.
- (91) Site web: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie>
- (92) Techniques d'Echantillonnage pour Analyse IR, eurolabo.
- (93) l'étude de l'élimination de la Safranine par des adsorbants. S.BEBGOUA. mémoire du doctorat.
- (94) l'étude de l'élimination d'un colorant par des charbons commerciaux modifiés. Z. MEKIBES. Mémoire de magistère.
- (95) Etude in situ, par spectroscopie infrarouge en mode ATR, des premières étapes de la formation d'un biofilm de *Pseudomonas fluorescens* et de sa réponse aux variations de la quantité de carbone organique dissous : application à la détection précoce du changement de la qualité microbiologique d'une eau de distribution. A. DELILLE. Thèse de doctorat.
- (96) Détermination structurale de biomolécules polaires isolées d'organismes marins de la cote sénégalaise. MOUSSOUKHOY. Thèse de doctorat.
- (97) Consultation de la base de données IR par fréquences et par groupes. Département de chimie. Univ toulouse.
- (98) Organic Laboratory Techniques, Brooks/Cole. R.J. Fessenden, J.S. Fessenden.
- (99) Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th ed. K. Nakamoto, Wiley, New York.
- (100) Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy. R.W. Hannah, J.S. Swinehart.
- (101) Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation. Site web.

- (102) Instruction manual, IRPrestige-21, user's system guide. SHIMADZU Corporation.  
Koyoto Japan.
- (103) Etude des huiles par la plusieurs méthodes dans l'infrarouge à transformée de  
FOURIER, thèse de doctorat.

---

# Résumé

---

### Résumé

Au laboratoire SEA2M, nous développons des charbons à partir de la biomasse végétale dans le traitement des eaux. La connaissance des caractéristiques physico-chimiques des matériaux est nécessaire pour la compréhension des phénomènes d'adsorption. Dans ce travail, nous utilisons une technique spectrale (spectroscopie FT-IR et ATR) peu coûteuse et accessible pour la caractérisation des charbons.

Le but de notre travail est d'utiliser la spectroscopie FT-IR de transmission pour l'étude des surfaces de certains charbons. Pour la première fois, nous utilisons la spectroscopie ATR-IR (la réflexion totale atténuée infra-rouge) pour mesurer les spectres IR des charbons.

### صخلم

في مخبر

SEA2M طورنا بعض الفحم المستخرجة من المادة الحية النباتية و المستعملة لمعالجة المياه. معرفة الخصائص الفيزيوكيميائية للمواد مهمة لفهم ظواهر الادمصاص في هذا العمل استعملنا تقنية طيفية (طيف FTIR و ATR) غير مكلفة لتمييز الفحم.

هدف عملنا هو استعمال الطيف RITF للإشعاعية لدراسة بعض الفحم و لأول مرة استعملنا الطيف RI-RTA (الانعكاس الكلي المخفف ما فوق الحمراء) لدراسة اطياف RI للفحوم.

### Abstract

In our laboratory SEA2M, we develop activated carbon obtained from biomasse in water treatment. The behavior of activated carbon is studied using FT-IR transmission spectroscopy. The aim of this work is to introduce this spectroscopic technic and for the first time we use infra red attenuated total reflexion spectroscopy (IR-ATR) to characterise the activated carbon.