



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
La République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique  
جامعة محمد العيد بن باديس - مستغانم  
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2 ...../IP/2020

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : Industries Pétrochimiques**

### THEME:

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE  
FOURIER FTIR DE L'EVOLUTION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE D'UN  
CHARBON ACTIF AU COURS DE SON TRAITEMENT

**Présenté par :**

**1. KKENNICHE Hassiba**

**Soutenu le 09/07/ 2020 devant le jury composé de :**

Présidente	: Z.MEKIBES	MAA	U - Mostaganem
Examinatrice	: H.DELLALI	MAA	U - Mostaganem
Encadreuse	: N.MOUSSA	MAA	U - Mostaganem

**Année Universitaire : 2019 / 2020**

# SOMMAIRE

---

Remerciement.....	I
Dédicace.....	II
Liste des tableaux .....	III
Liste des figures .....	IV
Liste des abréviations.....	VI
Résumé .....	VIII
Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : charbon actif</b>	
I.1. Introduction .....	3
I.2. Définition.....	3
I.3. Les différentes formes du charbon actif .....	3
I.4. Structure de charbon actif .....	4
I.4.1. La structure physique (surface spécifique) .....	5
I.4.2. La structure chimique (fonctions de surface) .....	5
I.5. Fabrication du charbon actif .....	5
I.6. caractéristiques et propriété du charbon actif .....	7
I.6.1. Le volume poreux et la taille des pores .....	7
I.6.2. La surface spécifique .....	7
I.6.3. La taille des grains .....	7
I.6.4. La dureté .....	7
I.6.5. La densité.....	7
I.6.6. Indice d'iode .....	7
I.6.7. La teneur en cendres .....	7
I.6.8. Les fonctions de surface .....	7
<b>Chapitre II : Adsorption sur charbon actif</b>	
II.1. Introduction .....	9
II.2. Définition .....	9
II.3. Principe .....	9
II.4. Types d'adsorption .....	10
II.4.1. Adsorption physique .....	10
II.4.2. Adsorption chimique .....	11
II.5. Comment l'adsorption a-t-elle lieu.....	11
II.6. Principaux facteurs influençant l'adsorption .....	12
II.6.1. Surface spécifique .....	12
II.6.2. Porosité .....	12
II.6.3. Nature de l'adsorbat .....	12
II.6.4. Polarité .....	12

II.6.5. pH .....	12
II.6.6. Température .....	13
II.7. Types d'adsorbants .....	13
II.8. Application .....	13
<b>Chapitre III : La spectroscopie infrarouge</b>	
III.1. Introduction .....	14
III.2. Spectroscopie infrarouge .....	14
III.3. Les régions de spectre et de l'infrarouge .....	14
III.3.1. L'infrarouge lointain .....	15
III.3.2. L'infrarouge moyen .....	15
III.3.3. Le proche infrarouge .....	15
III.4. Les Modes de vibrations .....	15
III.4.1. Une vibration de valence .....	15
III.4.2. Une vibration de déformation .....	15
III.5. Influence des facteurs sur les fréquences de vibrations .....	16
III.6. Principe de fonctionnement d'un spectromètre IR .....	16
III.7. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FT-IR.....	17
III.7.1. Développement du spectromètre FTIR .....	17
III.7.2. Description d'un spectromètre FT-IR .....	18
III.7.3. Principe de fonctionnement d'un spectromètre FT-IR .....	19
<b>Chapitre IV : Partie expérimentale</b>	
IV.1. Introduction.....	20
IV.2. Méthode d'obtention des spectres des échantillons .....	20
IV.3. But de travail.....	22
IV.4. Etude qualitative .....	22
IV.4.1. Interprétation du Spectre FT-IR De la matière marine naturelle.....	22
IV.4.2. Interprétation du Spectre FT-IR De la matière marine pyrolysée .....	24
IV.4.3. Interprétation du Spectre FT-IR De la matière marine après activation chimique .....	25
IV.4.4. Comparaison des spectres et discussion de l'évolution de la structure au cours de traitement.....	27
IV.5. Etude quantitative.....	28
IV.5.1. Indice phénolique - IP1 .....	28
IV.5.2. Degré de condensation 3 - DCP3 .....	29
IV.5.3. Pi factor 3 - PF3.....	30
IV.5.4. Pi factor 4 - PF4.....	31
IV.5.5. Comparaison de l'évolution des indices.....	32
Conclusion .....	34
Références bibliographiques .....	IX

## **Remerciement**

**Au nom de dieu le tout puissant .Et le salut sur le prophète Mohammed messenger de dieu que la paix soit sur lui.**

**Tout d'abord je remercie le bon dieu de m'avoir donné la volonté pour mener à bien ce travail.**

**Je remercie aussi Mme la présidente "Mme MELJES Zohra" et Melle l'examinatrice "Melle DELLALI Salima" pour l'honneur qui m'ont donnés d'avoir accepté juger mon modeste travail.**

**Mes vifs remerciement s'adresse à mon encadreuse " Melle MOUSSA Nawel "**

**D'avoir accepté de me diriger et pour avoir consacré le maximum de son temps pour me guider efficacement dans mon projet de fin d'étude.**

**Je voudrai aussi remercie respectueusement le chef de département de génie des procédés "Dr BOUKARCHA " et l'ensemble des enseignants(tes) et du staff de l'université de Mostaganem.**

**Mes sincères remerciements vont aussi à mon amie « Melle Nabahet ABDALLAS» qui m'a généreusement aidé pour la réalisation de ce travail.**

**Enfin mes remerciements vont également à tous les personnes qu'ont ouvert les bras et Allah sait qu'ils sont nombreux qu'ils trouvent ici l'expression de nos remerciement les plus s'incères : nos familles surtout nos "parents "et nos ami(e)s.**

# DEDICACE

Je dédie ce mémoire À:

Mes très *chers parents* qui ont toujours été là pour moi,

et qui m'ont donné un Magnifique modèle de labeur et de persévérance.

J'espère qu'ils trouveront dans ce Travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A qui m'ont été le soutien moral pendant ce projet *ma tante lhadja* et *son marie bouziene.*

A mon frère *Mohamed.*

A mes sœurs *Nadia, Fatima, Houria, Nawal.*

Ma copine d'amour *Nabahet et sa famille.*

A mes meilleurs amis *saedoud, fatima, nadjat, wafaa, abdanour, karim, ayoub,*

A tout le groupe de *Hassi r'mel.*

A toute mes familles *mes grands pères* et *encolles*, ma tante *zoulikha.*

À tous *mes enseignants de primaire à l'université.*

## Liste Des Tableaux

---

Tableaux			page
Chap I	Tableau I.1	Les principales formes de charbon actif.	4
Chap IV	Tableau IV.1	Bandes de transmission FT-IR de la matière marine naturelle.	23
	Tableau IV.2	Bandes de transmission FT-IR de la matière marine pyrolysée.	24
	Tableau IV.3	Bandes de transmission FT-IR de la matière marine après activation chimique.	26
	Tableau IV.4	Tableau des absorbances des bandes dans la région 400-4000 $\text{cm}^{-1}$ .	28
	Tableau IV.5	Tableau de calcul de l'indice IP1 pour chaque matière.	29
	Tableau IV.6	Tableau de calcul de l'indice DCP3 pour chaque matière.	30
	Tableau IV.7	Tableau de calcul de l'indice PF3 pour chaque matière.	31
	Tableau IV.8	Tableau de calcul de l'indice PF4 pour chaque matière.	32

## Liste Des Figures

	N°	Figure	page
<b>Chap : I</b>	Figure I.1	Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique à différents dimensions	3
	Figure I.2	charbon actif granulé.	4
	Figure I.3	charbon actif en poudre	4
	Figure I.4	charbon actif extrudé.	4
	Figure I.5	Structure physico-chimique du charbon actif.	5
	Figure I.6	Les étapes principales de fabrication de charbon actif	6
	Figure I.7	Groupelements oxygènes a caractère basique	8
	Figure I.8	Quelques groupements identifiés à la surface du charbon actif.	8
<b>Chap : II</b>	Figure II.1	Schéma de l'adsorption physique	10
	Figure II.2	Etapas décrivant le phénomène d'adsorption (cas de l'eau)	11
	Figure II.3	Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant	12
<b>Chap : III</b>	Figure III.1	Les régions du spectre IR	15
	Figure III.2	Principe de fonctionnement d'un spectromètre IR	17
	Figure III.3	Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR	18
<b>Chap : IV</b>	Figure IV.1	Appareil Shimatzu de FTIR	20
	Figure IV.2	Moule à pastiller liquide	20
	Figure IV.3	La pastilleuse	20
	Figure IV.4	Spectre avant et après traitement	21
	Figure IV.5	Spectre FT-IR de la matière marine naturelle dans la région 400-4000 cm <sup>-1</sup>	22
	Figure IV.6	Spectre FT-IR d'une matière marine pyrolysée dans la région 400-4000 cm <sup>-1</sup> .	24
	Figure IV.7	Spectre FT-IR de la matière marine activée chimiquement par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> dans la région 400-4000 cm <sup>-1</sup>	25
	Figure IV.8	Spectre FT-IR rassemble les trois matières dans la région 400-4000 cm <sup>-1</sup>	27
	Figure IV.9	Graphe de l'évolution de l'indice phénolique au cours de traitement de la matière marine	29

## Liste Des Figures

---

Figure IV.10	Graphe de l'évolution de l'indice de condensation 3 au cours de traitement de la matière marine	30
Figure IV.11	Graphe de l'évolution de l'indice Pi factor 3 au cours de traitement de la matière marine	31
Figure IV.12	Graphe de l'évolution de l'indice Pi factor 4 au cours de traitement de la matière marine	32
Figure IV.13	Graphe rassemble l'évolution de l'indice phénolique et l'indice de condensation au cours de traitement de la matière marine.	33
Figure IV.14	Graphe rassemble l'évolution de l'ensemble des indices au cours de traitement de la matière marine.	33

# Liste Des Nomenclatures

## Liste des symboles

$\nu$	La vibration de valence
T	transmission
$\lambda$	la longueur d'onde
$\delta$	Cisaillement (scissoring)
k	Force de liaison du vibration
-I	Effet inductif
$\rho$	Rotation plane (rocking)
$\omega$	Balancement (wagging)

## Liste des abréviations

CAG	Charbon actif granulaire
CAP	Charbon actif en poudre
PH	Potentiel hydrogène
IR	Infrarouge
RMN	résonance magnétique nucléaire
SM	spectroscopie de masse
RPE	résonance paramagnétique électronique
DTGS	Deuterated Triglycine Sulfate
MCT	de mercure-cadmium
IP1	Indice phénolique
DCP2	Degré de condensation 3
PF3	Pi factor3
PF4	Pi factor4

## Liste des atomes

H	Hydrogène
O	Oxygène
Br	Brome
Cl	Chlorure
C	Carbone
N	Nitrogène

## Liste des molécules

R-OOCH	Acide
R-OH	Phénolique
R-C=O	Carbonyliques
R(C=O-O-O=C)	Anhydrides
R(-O)-(R')	Ether
O=R=O	Quinone
R-C $\equiv$ O-O-R	Pa coniques

## Liste Des Nomenclatures

---

O-H	Phénol
C-H	Alcanes
CH <sub>2</sub>	Alcanes
CH <sub>3</sub>	Alcanes
C-C	Alcanes
C=C	Cycle aromatique
C-N	Amine
C≡N	Nitrile
C=O	Aldéhydes
KBr	Un sel
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Acide Phosphorique

## Résumé

Depuis deux siècles, le charbon actif a été étudié avec détails dans le but d'une meilleure exploitation vu les nombreuses avantages qui le possède sur le plan de fabrication et le plan d'application. L'étude des paramètres physicochimiques de ce dernier commence principalement par l'étude de sa surface chimique qui reflète son comportement lors des phénomènes d'adsorption.

Notre travail consiste à l'identification des groupements incrustés sur la surface du charbon et le développement de cette surface au cours des étapes de fabrication, l'exploitation de la FTIR qui est considérée généralement comme une méthode qualitative, nous a permis de bien étudier l'évolution de la structure chimique du charbon sur le plan qualitatif ainsi que sur le plan quantitatif.

**Mots clés:** *Charbon actif, Adsorption; FTIR; Fonction chimique.*

### ملخص

على مدى قرنين ، تمت دراسة الكربون المنشط بالتفصيل بهدف استغلال أفضل في ضوء المزايا العديدة التي يتمتع بها من حيث التصنيع والتطبيق. تبدأ دراسة المميزات الفيزيائية الكيميائية لهذا الأخير بشكل أساسي من خلال دراسة سطحه الكيميائي الذي يعكس سلوكه أثناء ظواهر الامتزاز.

يتمثل عملنا في تحديد المجموعات الكيميائية المضمنة على سطح الفحم وتطور هذا السطح خلال مراحل التصنيع ، وقد سمح لنا استغلال FTIR الذي يعتبر عموماً طريقة نوعية ، بدراسة جيدة لتطور التركيب الكيميائي للفحم من حيث النوعية والكمية.

**الكلمات الرئيسية :** الكربون المنشط ، الامتزاز . FTIR ؛ الوظيفة الكيميائية.

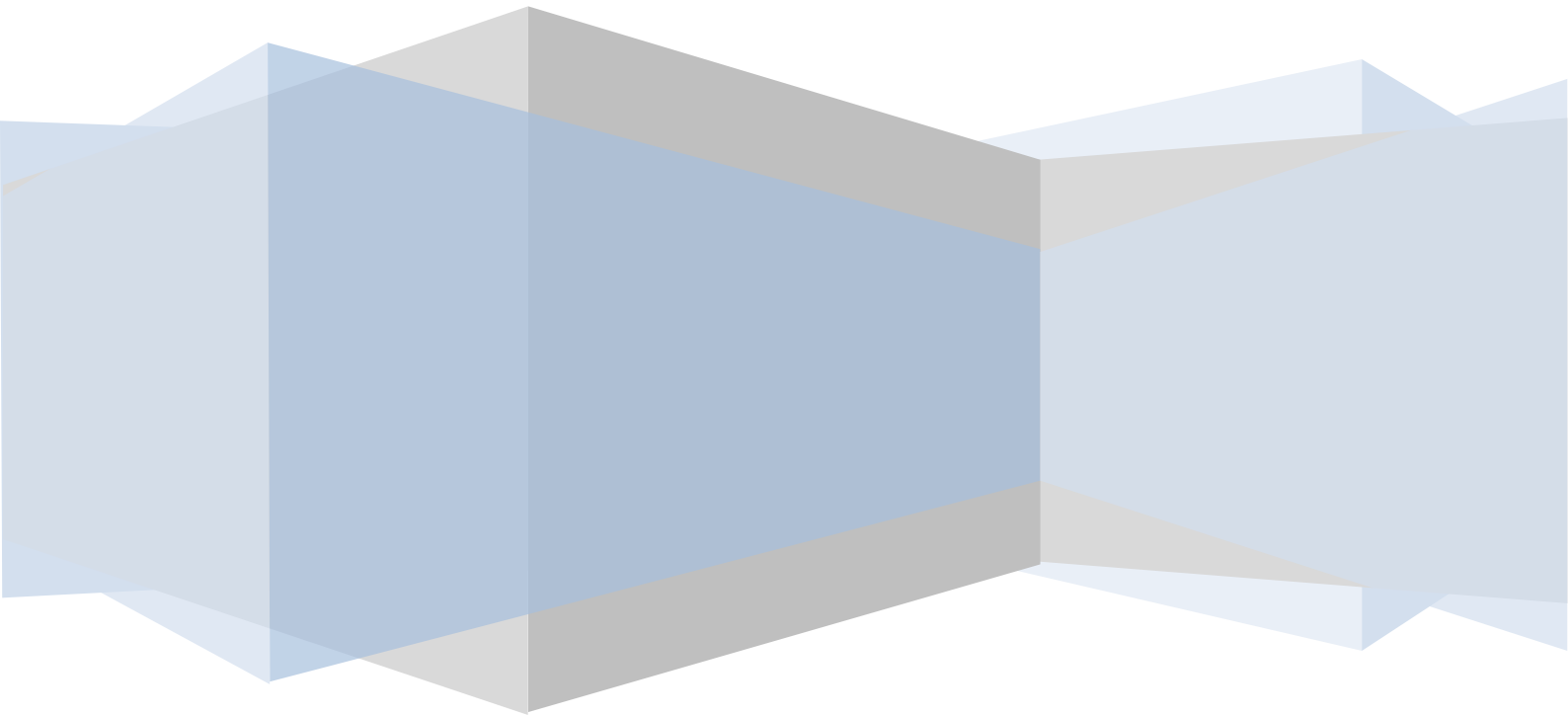
## Summary

For two centuries, activated carbon has been studied in detail with the aim of better exploitation in view of the many advantages that it has in terms of manufacturing and application. The study of the physicochemical parameters of the latter begins mainly by the study of its chemical surface which reflects its behavior during adsorption phenomena.

Our work consists in the identification of the groups embedded on the surface of the carbon and the development of this surface during the stages of treatment, the exploitation of the FTIR which is generally considered as a qualitative method, has allowed her us to study well the evolution of the chemical structure of carbon both qualitatively and quantitatively.

**Keywords:** *Activated carbon, Adsorption; FTIR; Chemical function.*

# Introduction Générale



# Introduction Générale

---

L'accroissement de la consommation d'eau a rendu nécessaire l'utilisation plus massive des eaux de surface directement disponible pour la production d'eau potable et des eaux industriels. Compte tenu de la qualité variable de cette matière et de la prise en compte d'autres paramètres comme la concentration en matières organiques, la réduction de la micropollution organique a constitué durant ces trente dernières années un autre objectif de l'application du charbon actif. [36]

Les méthodes de traitement des eaux industrielles sont nombreuses et variées. Mais l'une des techniques les plus efficaces reste l'adsorption de polluants par des matériaux poreux. Le charbon actif est le plus utilisé dans l'adsorption des matières organiques et des métaux dissouts dans l'eau ainsi que pour l'élimination des odeurs. [37]

En outre, ce dernier a un très grand intérêt industriel vu son utilisation, son efficacité, son coût et principalement sa possibilité d'être fabriqué d'une très large gamme de matières premières (matière végétale, matière marine, déchets,...).

Pour la caractérisation d'un charbon actif on utilise plusieurs techniques telle que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ; qui est une technique d'analyse physico-chimique ; qualitative et quantitative ; elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et la nature chimique de matériau ; cette dernière était développée à partir de l'équipement IR classique.

L'objectif de ce travail est d'étudier la surface du charbon actif afin d'identifier les fonctions incrustées et développées lors du procédé de fabrication et qui sont responsables du phénomène d'adsorption qui se déroule à la surface poreuse de ce dernier.

Ce travail est composé de deux parties. La première partie est une synthèse bibliographique comportant trois (03) chapitres :

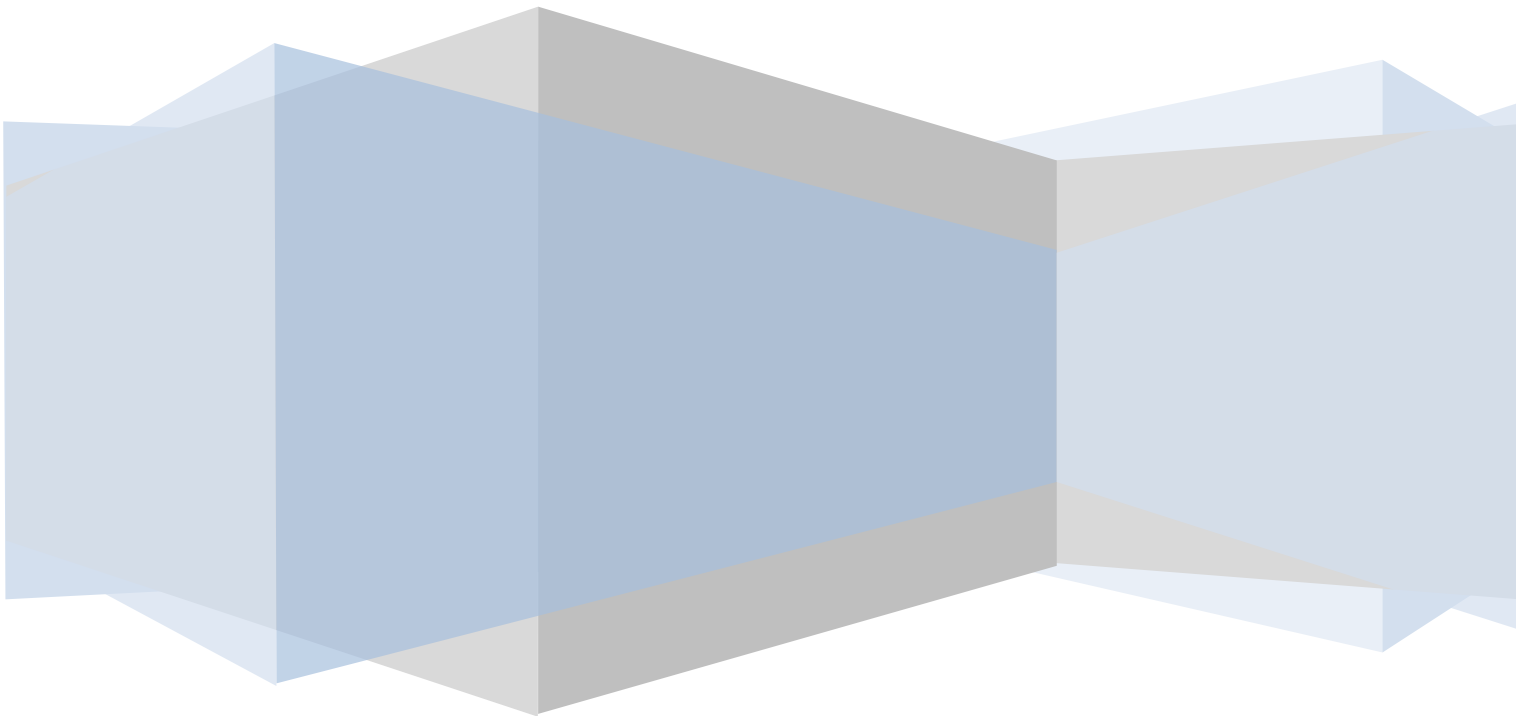
- Le charbon actif (chapitre I).
- L'adsorption sur charbon actif (chapitre II).
- La spectroscopie infrarouge (chapitre III).

# Introduction Générale

---

La deuxième partie (chapitre IV) consiste à l'étude par FTIR de l'évolution de la surface d'un charbon actif fabriqué à partir d'une matière marine au cours de son traitement par l'identification des fonctions développées et la variation de la concentration de certains groupements chimiques.

# Chapitre I : Charbon Actif



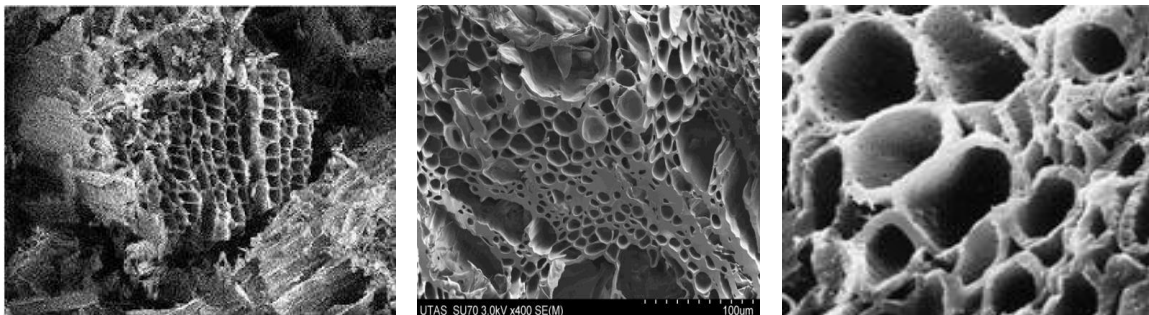
# Chapitre I : Charbon Actif

## I.1. Introduction

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'agence de protection environnementale comme une des meilleures technologies de « control environnemental » [1]. Aujourd'hui, la production mondiale annuelle en charbons actifs atteint 420 000 tonnes. Le faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent leur place sur le marché des adsorbants. [3]

## I.2. Définition

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  d'où sa grande capacité d'adsorption[5]. Il possède une grande surface spécifique et une grande force d'adsorption physique et un important volume d'adsorption de tous les matériaux naturels ou synthétiques connus. [4]



**Figure I.1** : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique à différentes dimensions. [2]




## I.3. Les différentes formes du charbon actif

Il existe trois formes principales de charbon actif :

- Charbon Actif Granulaire (CAG) ;
- Le Charbon Actif en Poudre (CAP) ;
- Le Charbon Actif Extrudé.

# Chapitre I : Charbon Actif

**Tableau I.1** : Les principales formes de charbon actif

<p><b>Charbon Actif Granulaire (CAG)</b> ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0,2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.</p>	 <p><b>Figure I.2</b> : charbon actif granulé.</p>
<p><b>Le Charbon Actif en Poudre (CAP)</b> pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm (US Mesh 80). Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux</p>	 <p><b>Figure I.3</b> : charbon actif en poudre.</p>
<p><b>Le Charbon Actif Extrudé</b> de formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Le charbon Actif extrudé est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.</p>	 <p><b>Figure I.4</b> : charbon actif extrudé.</p>

## I.4. Structure de charbon actif

### I.4.1. La structure physique (surface spécifique)

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers (2). Cette structure poreuse bien développée est formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres. [4]

Du fait de l'activation, elle est constituée de nombreux pores de taille variable qui permettent de développer une surface interne très grande. La surface spécifique, exprimée en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , et la distribution des diamètres des pores constituent ainsi deux paramètres clés du charbon. [6]

# Chapitre I : Charbon Actif

## I.4.2. La structure chimique (fonctions de surface)

De nombreux hétéroatomes (oxygène notamment) sont présents sur le squelette carboné du charbon et sont à l'origine de groupements fonctionnels formés lors de l'activation. L'activation chimique tend à augmenter le nombre de fonctions acides[7]. Ces groupements fonctionnels et des impuretés (métaux et alcalins principalement) renforcent les propriétés absorbantes du matériau et constituent des sites d'adsorption pour les composés polaires.[6]

Le chercheur Boehm a classé les fonctions de surface acides en 4 catégories, qui sont :

- Groupe I : fonctions acides relativement fortes (acides carboxyliques).
- Groupe II : fonctions lactones.
- Groupe III : fonctions phénoliques.
- Groupe IV : fonctions carbonyles. [8]

Comme l'illustre la figure suivante, c'est la combinaison des propriétés de la porosité et des fonctions de surface qui va avoir une influence sur l'adsorption, plus ou moins sélective, des composés organiques.[6]

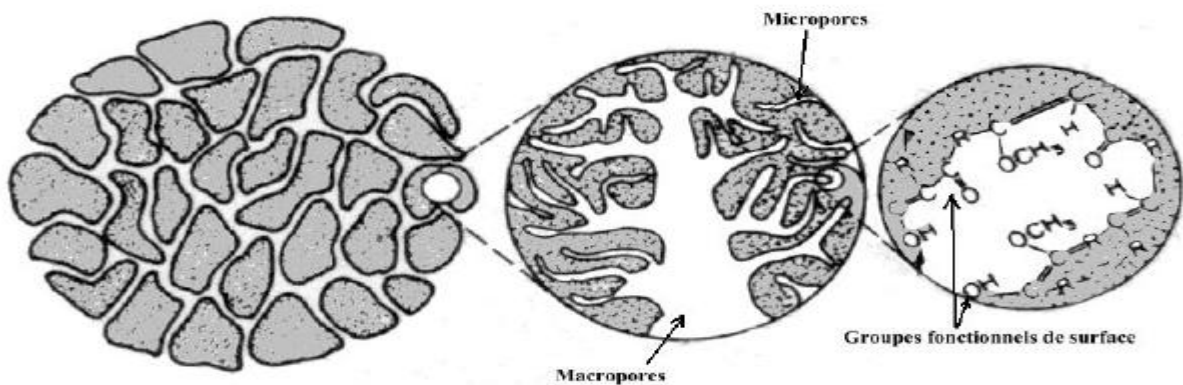


Figure I.5 : Structure physico-chimique du charbon actif. [9]

## I.5. Fabrication du charbon actif

La fabrication du charbon actif s'effectue soit par activation physique ou bien par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, il y a généralement une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait selon deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique.

# Chapitre I : Charbon Actif

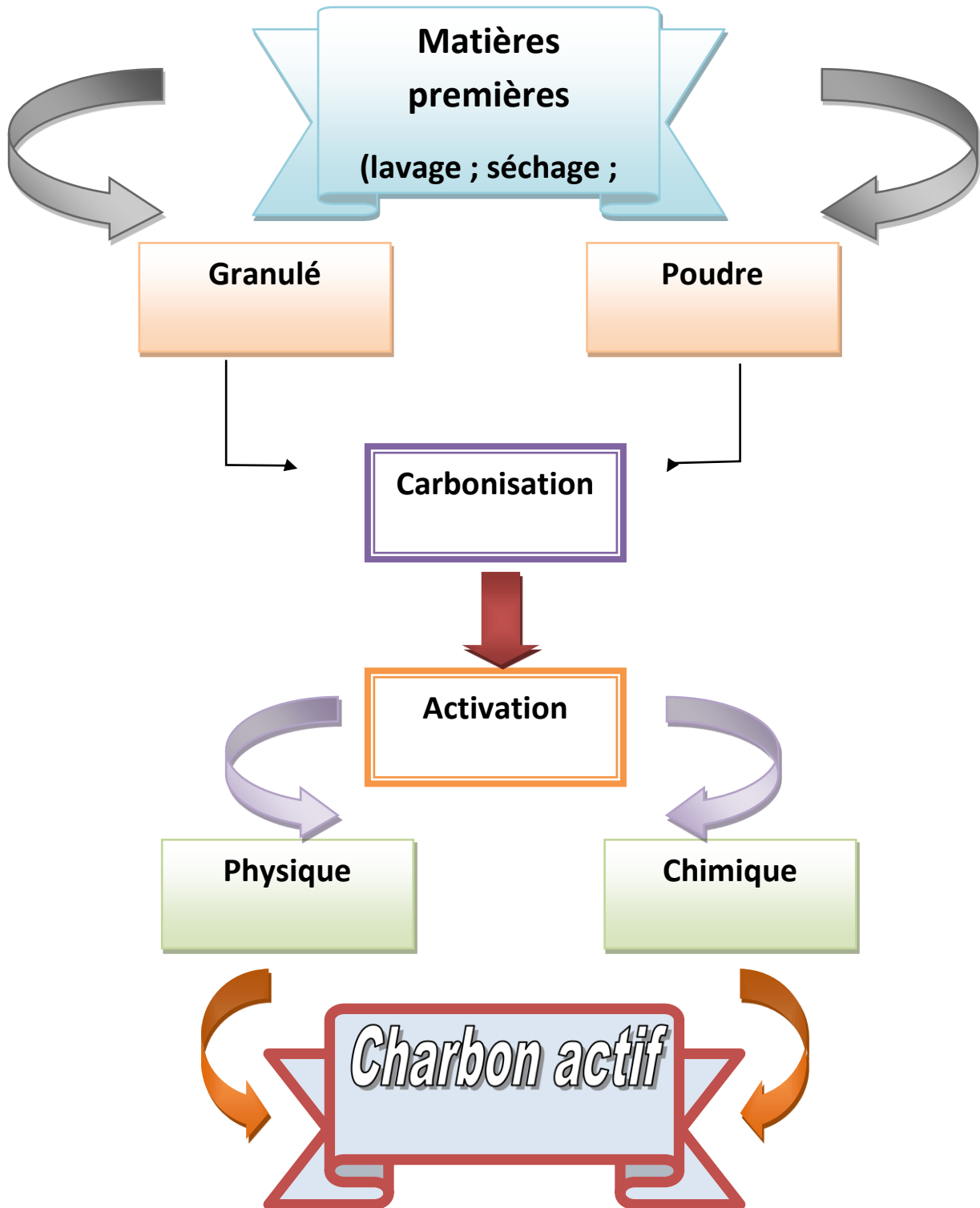


Figure I.6 : Les étapes principales de fabrication de charbon actif.

# Chapitre I : Charbon Actif

---

## I.6. Caractéristiques et propriété du charbon actif

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif et de déterminer ses conditions d'utilisation. Ils sont détaillés ci-dessous.

**I.6.1. Le volume poreux et la taille des pores :** Selon la classification IUPAC, les tailles de pores sont réparties en 3 classes: Micropore  $< 1\text{nm}$ , Mesopore :  $1 - 25 \text{ nm}$ , Macropore  $> 25\text{nm}$ ).

**I.6.2. La surface spécifique :** Elle correspond à la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de  $500$  à  $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ce sont essentiellement les micropores et mésopores qui créent de la surface. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface.

**I.6.3. La taille des grains :** Elle conditionne la vitesse d'adsorption et la perte de charge à travers le lit.

**I.6.4. La dureté :** Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage.

**I.6.5. La densité :** Plus le charbon est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif.

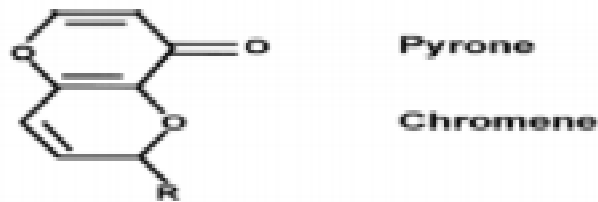
**I.6.6. Indice d'iode :** La performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores.

**I.6.7. La teneur en cendres :** La teneur en cendres du charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10%. [11]

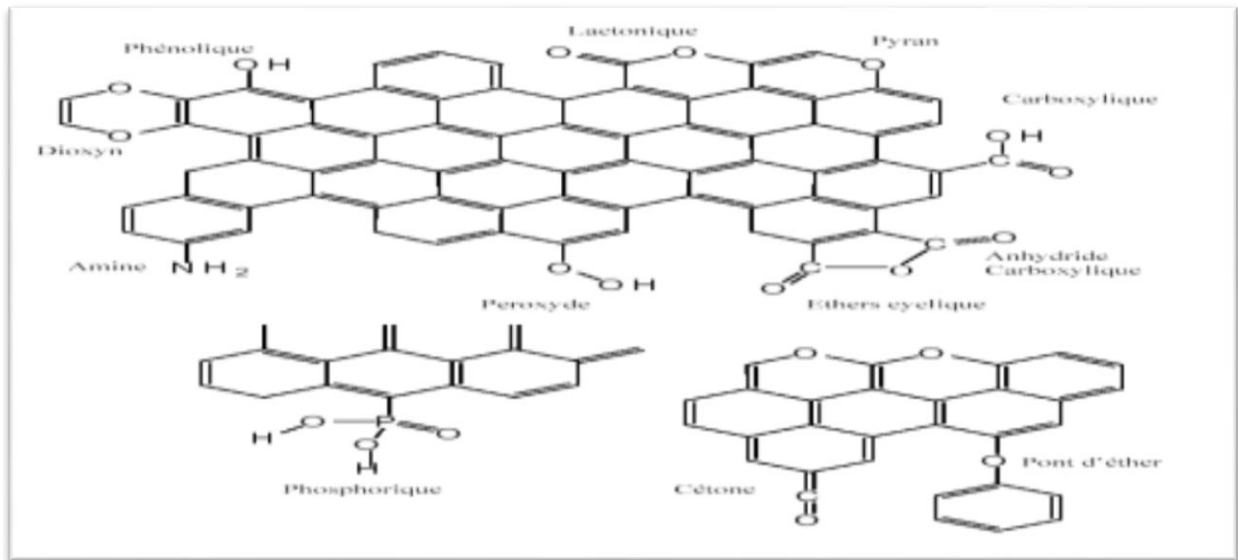
**I.6.8. Les fonctions de surface :** La surface d'un charbon actif contient principalement des sites oxygénés et éventuellement quelques sites aminés. Cependant, il est possible de créer spécifiquement des sites d'autres natures grâce à des traitements chimiques. Quand l'opération d'activation se fait 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 [12 ; 13]. Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques ( $\text{Ph-COOH}$ ), phénoliques ( $\text{PhOH}$ ), carbonyliques ( $\text{Ph-C=O}$ ), anhydrides ( $\text{Ph-(C=O-O-O=C)}$ ), éther ( $\text{Ph(-O)Ph'}$ ), quinone ( $\text{O=Ph=O}$ ) et

# Chapitre I : Charbon Actif

laconiques (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 à des groupements oxygènes de surface (certains éthers et carbonyles, tels que pyrone et chromene, mais plutôt en général à la présence de régions riches en électrons  $\pi$  à l'intérieur des couches de graphène [14]. Ces sites riches en électrons joueraient le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons. [15]



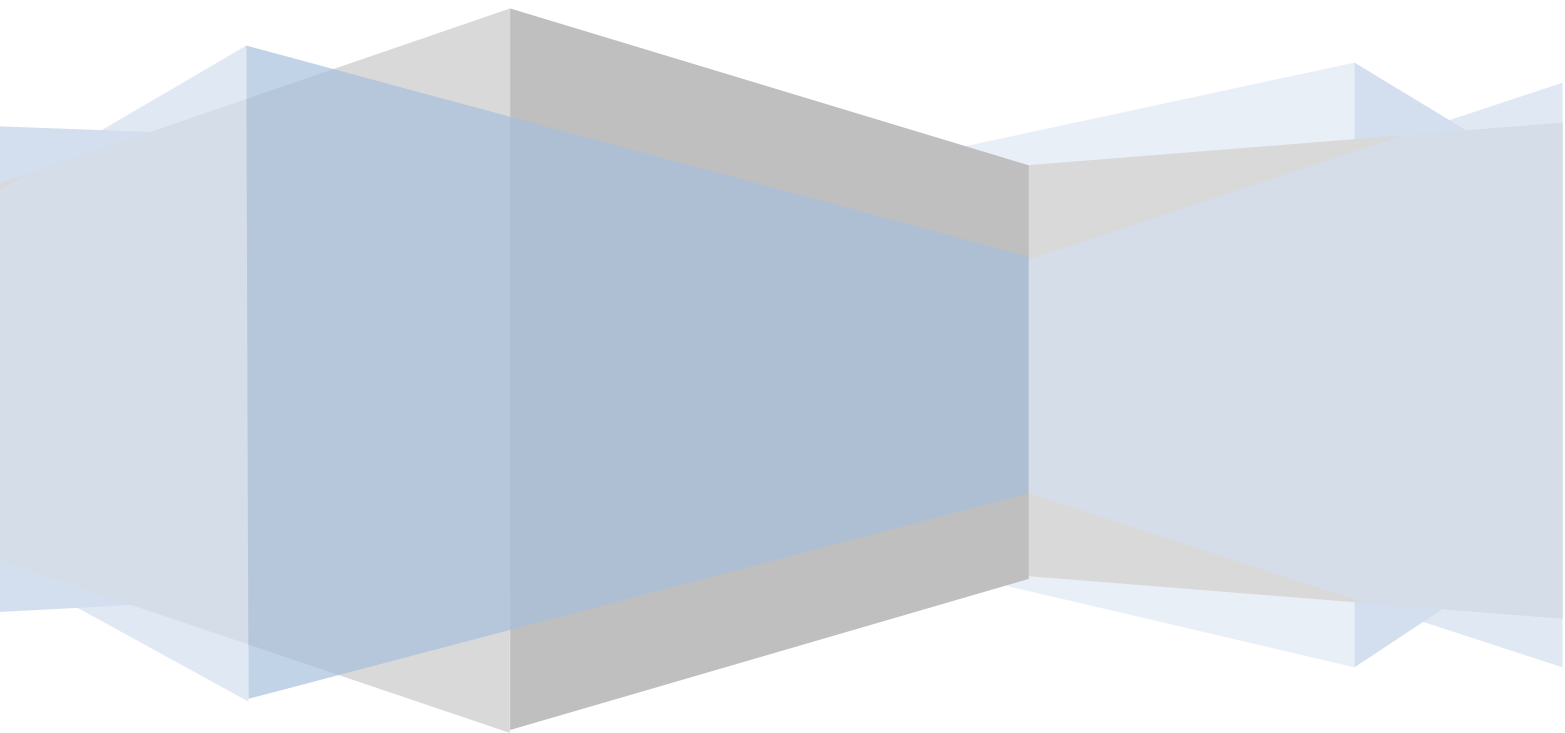
**Figure I.7** : Groupements oxygènes a caractère basique. [16]



**Figure I.8** Quelques groupements identifiés à la surface du charbon actif [17].

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.

# **Chapitre II : Adsorption sur charbon actif**



# Chapitre II : Adsorption sur charbon actif

---

## II.1 Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

## II.2 Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

Au cours de ce processus, il y aura un transfert de matière de la phase vers la surface solide. Le solide acquiert des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation). [18]

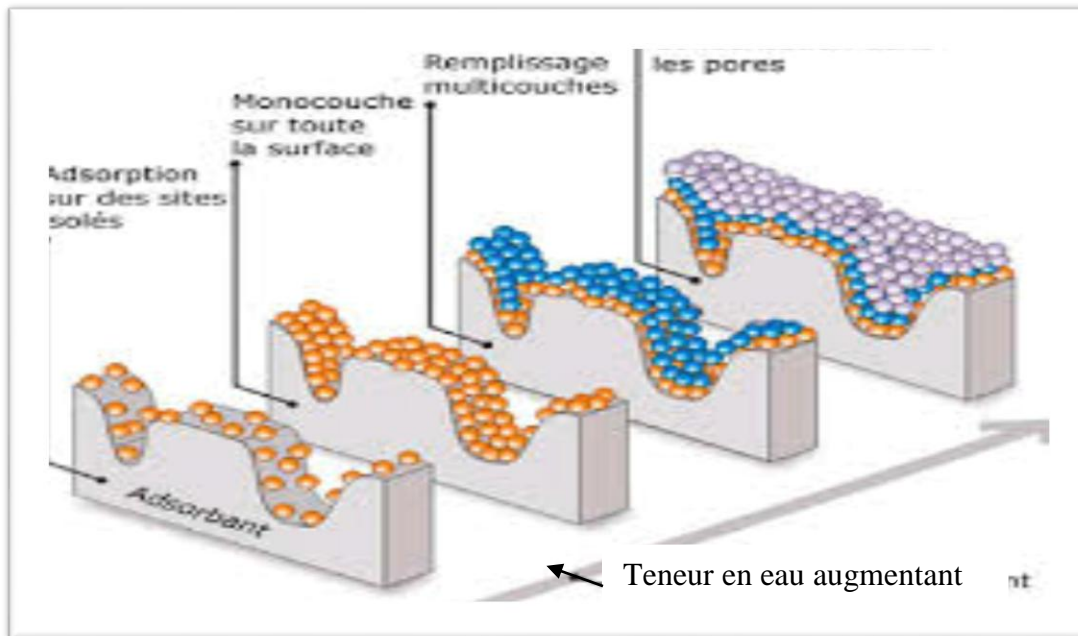
## II.3 Principe

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 qui se déroule comme suit [19] :

- 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.

## Chapitre II : Adsorption sur charbon actif

- 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. [19]



**Figure II.1** : Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.[33]

### II.4 Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer les 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 [21] :

- L'adsorption physique (adsorption de Van der Waals).
- L'adsorption chimique (chimiesorption ou encore adsorption activée) [20].

#### II.6.1 Adsorption physique

Appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison (inférieure à  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et elle correspond à l'établissement de liaisons de type Van der Waals. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est

## Chapitre II : Adsorption sur charbon actif

court et la surface adsorbante et elle peut être recouverte de multiples couches moléculaires de le produit adsorbé.

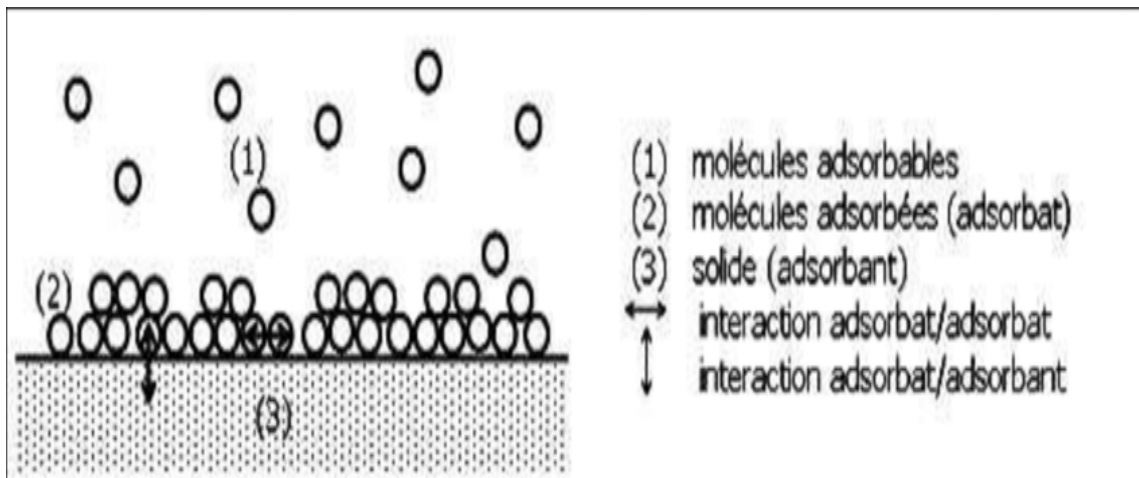


Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique. [5]

### II.6.2 Adsorption chimique

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 40 kJ mol<sup>-1</sup>) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la prolongation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [33].

### II.5 Comment l'adsorption a-t-elle lieu

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (figure.):

- Etape1: Transfert de la particule → Très rapide.
- Etape2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide → Rapide.
- Etape3: Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration → Lente.
- Etape 4: Adsorption dans un micropore → Très rapide.

## Chapitre II : Adsorption sur charbon actif

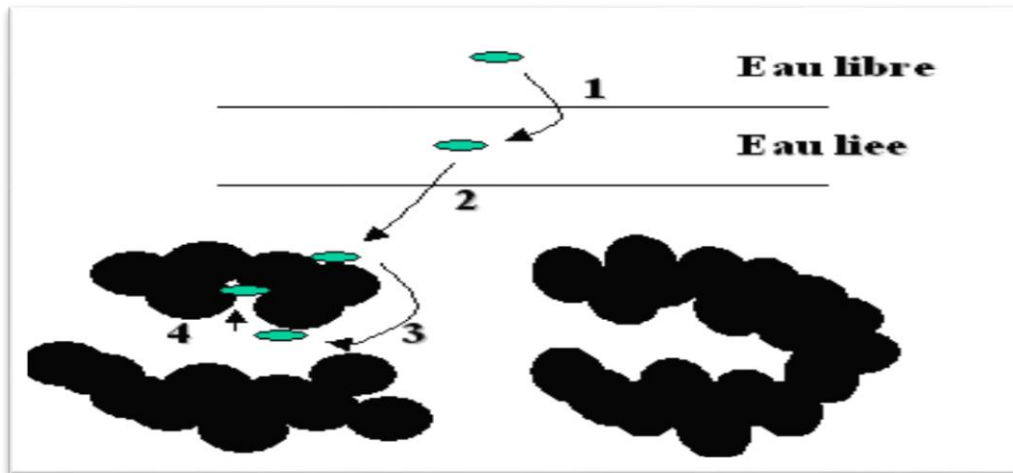


Figure II.3 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption (cas de l'eau). [6]

### II.6 Principaux facteurs influençant l'adsorption

#### II.6.3 Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle [22]. La dépendance de l'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. [23]

#### II.6.4 Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des microporeux. [24]

#### II.6.5 Nature de l'adsorbat

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

#### II.6.6 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...). [25]

#### II.6.7 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 [26].

# Chapitre II : Adsorption sur charbon actif

---

## II.6.8 Température

L'adsorption est un phénomène exothermique. [26]

## II.7 Types d'adsorbants

A. Charbons actifs

B. Adsorbants minéraux

1. L'argile
2. La zéolithe
3. L'alumine activée
4. Le gel de silice

C. Adsorbants à base de polymère

## II.8 Application

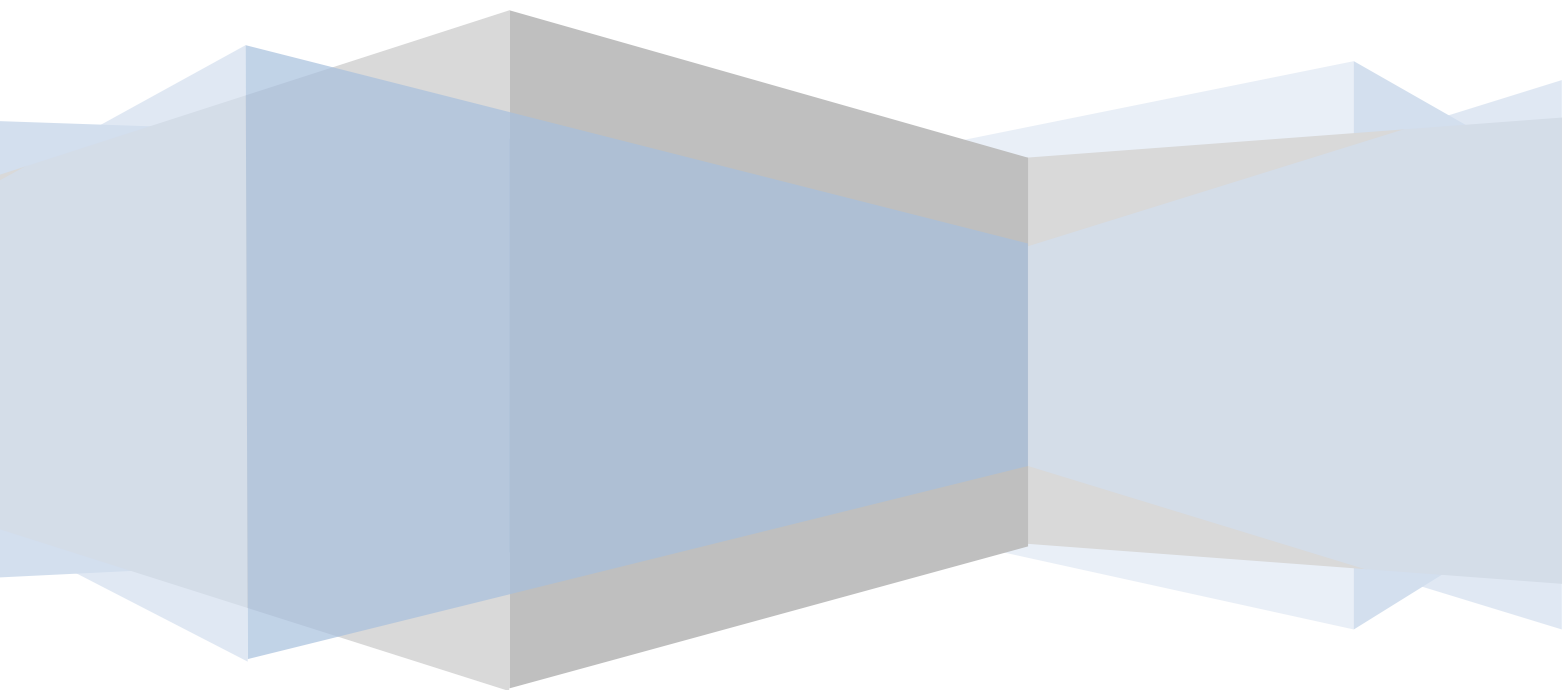
Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange

Parmi les applications, on cite :

- a) Le séchage, purification et désodorisation des gaz
- b) Le raffinage des produits pétroliers
- c) La catalyse de contact;
- d) La déshumidification et la désodorisation de l'air
- e) La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
- f) La décoloration des liquides.

# **Chapitre III : La Spectroscopie Infrarouge**



# Chapitre III : La Spectroscopie Infrarouge

---

## 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, ...) [35]

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. [34]

## III.2 Spectroscopie 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. [33]

## III.3 Les régions de spectre et 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.

## Chapitre III : La Spectroscopie Infrarouge

**III.3.1. 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.

**III.3.2. 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.

**III.3.3. 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. [27]

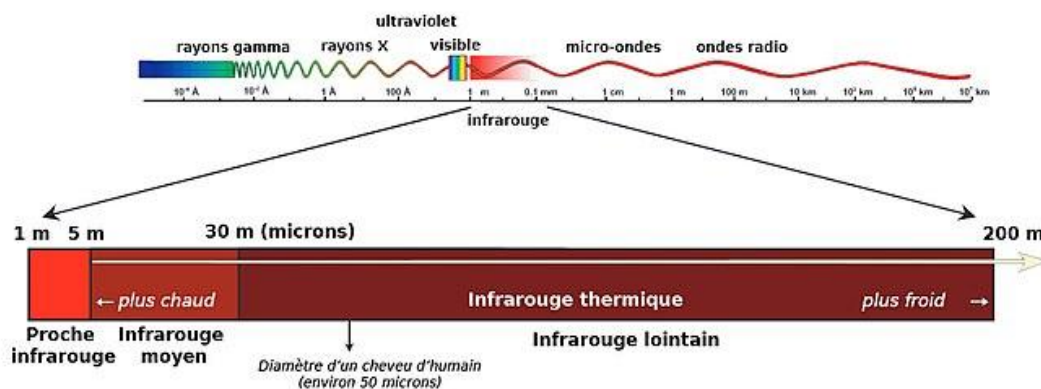


Figure III.1 : Les régions du spectre IR. [33]

### III.4 Les Modes de vibrations

Modes de vibrations moléculaires L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations vibration de valence ou d'élongation vibration de déformation angulaire

**III.4.1 Une vibration de valence** (d'allongement ou d'élongation) est un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique. Les vibrations de valence sont représentées par « v ». Ces vibrations se situent dans la région du spectre allant de 4000 à 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**III.4.2 Une vibration de déformation** est un mouvement des atomes en dehors de l'axe de la liaison. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Elles peuvent se réaliser dans le plan ou perpendiculairement au plan. Les vibrations de

## Chapitre III : La Spectroscopie Infrarouge

---

déformation sont représentées par «  $\delta$  » et sont d'intensité plus faible que celle des vibrations de valence. [33]

### III.5 Influence des facteurs sur les fréquences de vibrations

La force de liaison  $k$  du vibreur, donc sa fréquence de vibration, peut être influencée par les  $\epsilon$  des vibreurs voisins

- a) Effet inductif attracteur (-I) du chlore
- b) Conjugaison avec le cycle aromatique
- c) Gene stérique
- d) Liaison hydrogène intramoléculaire très stable
- e) Effet mécanique du cycle qui provoque la rigidification de vibreur C=O.

### III.6 Principe de fonctionnement d'un spectromètre IR

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.

L'utilisation d'une référence permet :

- d'éviter les fluctuations de sortie de source qui peuvent affecter les données. Ces fluctuations ont des origines diverses, comme le vieillissement.
- d'éviter la prise en compte des effets de solvant (la référence est habituellement le solvant pur correspondant à celui dans lequel l'échantillon est dissous). [33]

# Chapitre III : La Spectroscopie Infrarouge

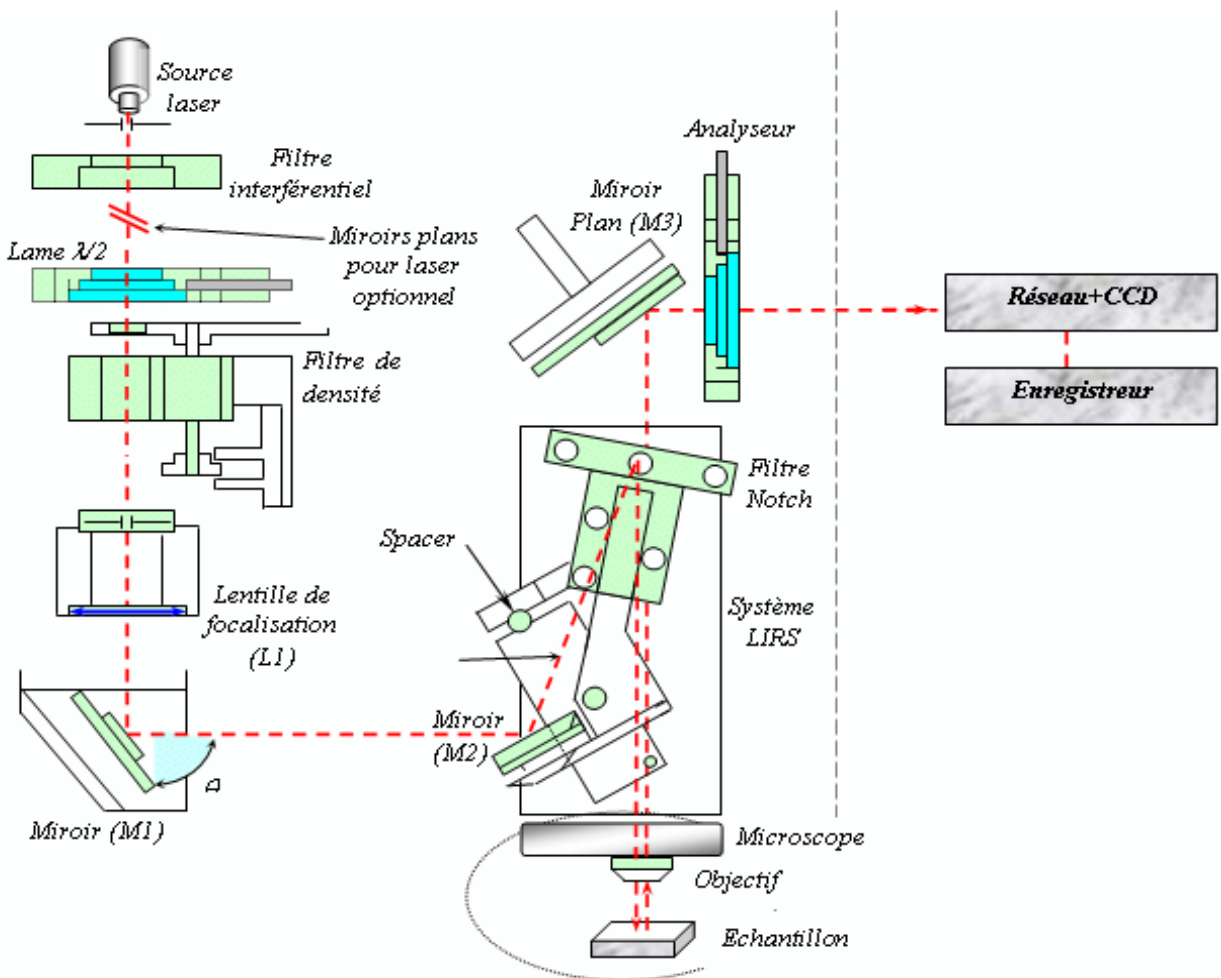


Figure III.2 Principe de fonctionnement d'un spectromètre IR. [33]

## III.7 Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FT-IR

### III.7.1. Développement du spectromètre FTIR

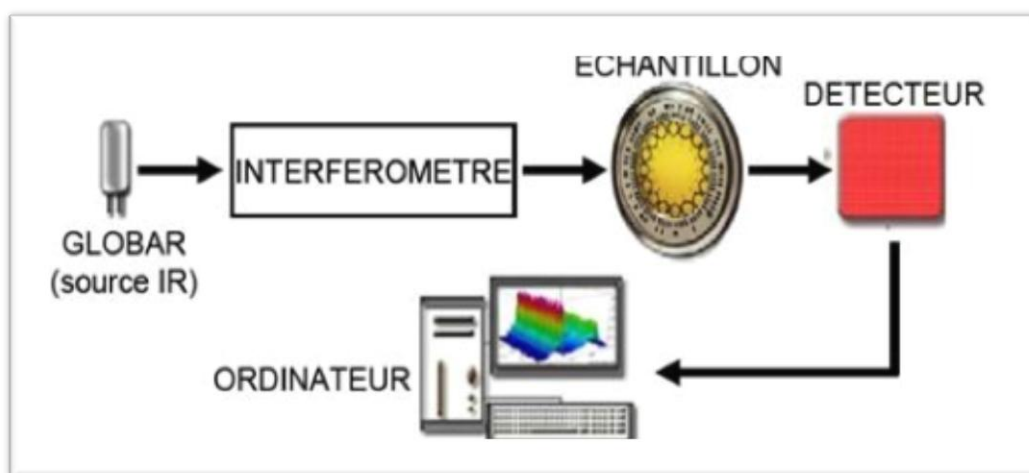
Le premier spectrophotomètre à bas-coût capable d'enregistrer un spectre infrarouge fut l'Infracord de Perkin Elmer produit en 1957 [30]. Il était capable de couvrir un spectre allant de 2,5 à 15  $\mu\text{m}$ . La limite basse concernant la longueur d'onde a été choisie pour englober la fréquence de vibration connue la plus élevée du point de vue de la vibration moléculaire. La limite haute fut imposée par le fait que l'élément dispersif était un prisme constitué d'un monocristal de sel gemme (chlorure de sodium) qui devient opaque pour des longueurs d'onde de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$  ou plus grandes ; ce domaine spectral fut d'ailleurs surnommé à ce titre « domaine sel gemme ». Plus tard, des instruments utilisant des prismes en bromure de potassium permirent d'atteindre 25  $\mu\text{m}$  ( $400\text{ cm}^{-1}$ ), et ceux

## Chapitre III : La Spectroscopie Infrarouge

en iodure de césium « infrarouge lointain »  $50\ \mu\text{m}$  ( $200\ \text{cm}^{-1}$ ), fusionnant ensuite pour les très grandes longueurs d'onde avec le domaine micro-onde. Les mesures dans l'infrarouge lointain ont nécessité le développement de réseaux de diffraction de bonne qualité pour remplacer les prismes en tant qu'éléments dispersifs puisque les cristaux salins sont opaques dans ce domaine.

Les spectrophotomètres infrarouges lointains étaient encombrants, lents et chers. Les avantages de l'interféromètre de Michelson étaient connus, mais des difficultés techniques devaient être surmontées avant de pouvoir fabriquer un instrument à usage commercial. De plus, un ordinateur puissant était nécessaire pour effectuer les calculs de transformation de Fourier, ce qui ne fut en pratique possible qu'à l'avènement des mini-ordinateurs, comme le PDP-8 (disponible en 1965). Digilab fut le premier à proposer le premier spectromètre FTIR commercial, le modèle *FTS-14*, en 1969. [31]

### III.7.2. Description d'un spectromètre FT-IR



**Figure III.3** Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

Un spectromètre à transformée de Fourier comporte essentiellement cinq parties (Figure III.3) :

- Une source lumineuse.
- Un dispositif permettant de générer les interférences (l'interféromètre).
- Un compartiment d'échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires dépendant du mode des mesures et de la nature de l'échantillon.
- Un détecteur ou capteur photosensible : les détecteurs les plus utilisés sont : les détecteurs (DTGS) et les détecteurs (MCT) à l'azote liquide.

## Chapitre III : La Spectroscopie Infrarouge

---

- Le convertisseur qui transforme le signal analogique en un signal numérique.

### III.7.3.Principe de fonctionnement d'un spectromètre FT-IR

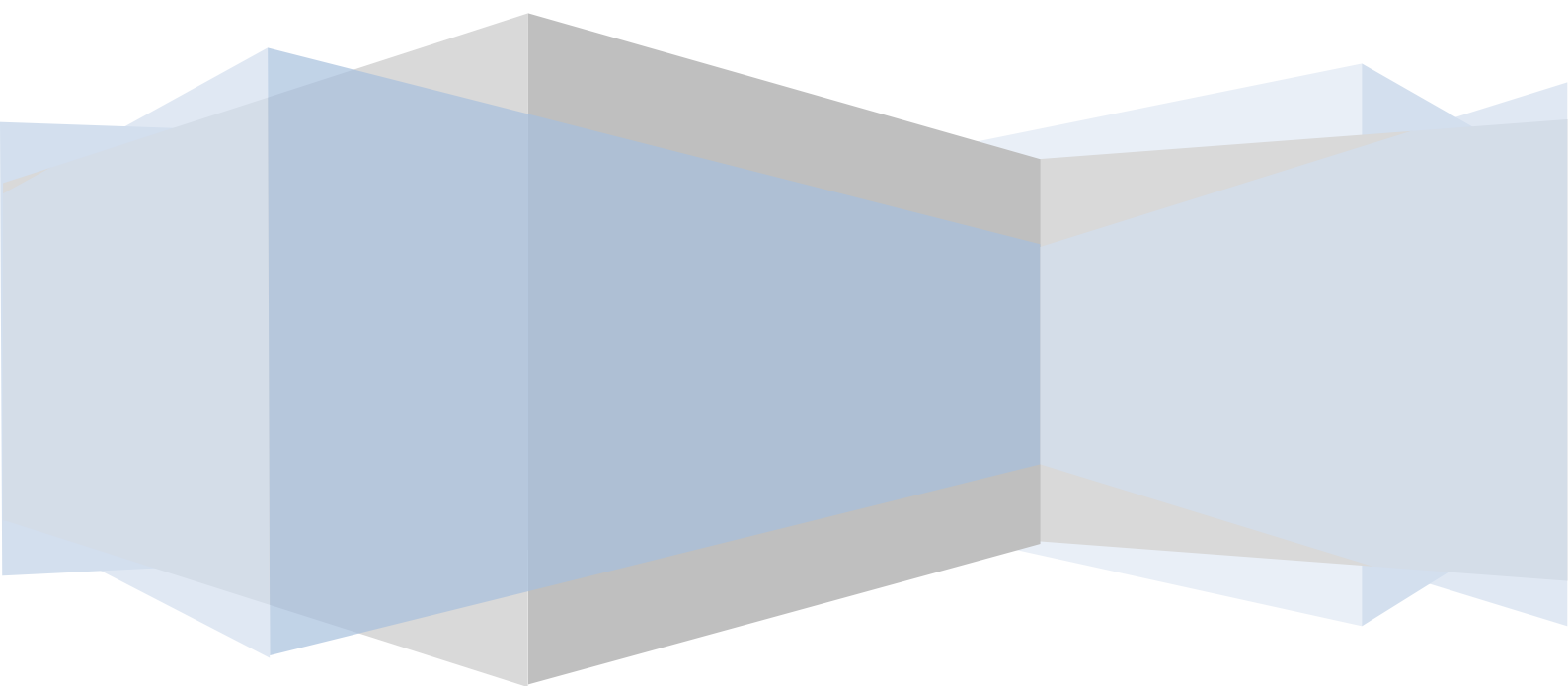
Le but de toute spectroscopie d'absorption est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon, en fonction de la longueur d'onde. La technique la plus simple pour le faire est la « spectroscopie dispersive », c'est-à-dire illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde donnée, mesurer combien de lumière est absorbée, puis répéter l'opération pour différentes longueurs d'onde.

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde.

Le faisceau décrit ci-dessus est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer. La lumière passe par un interféromètre de Michelson — un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans une certaine configuration, dont l'un est déplacé par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière. Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre, par interférences. Différentes longueurs d'onde sont ainsi modulées à des vitesses différentes, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent.

Comme mentionné précédemment, un traitement par ordinateur est nécessaire pour convertir les données brutes en données directement exploitables. Ce procédé requiert un algorithme commun, la transformation de Fourier, qui donne son nom à cette technique.[29]

# **Chapitre IV: Partie Expérimentale**



# Chapitre IV : Partie expérimentale

## IV.1 Introduction

La fabrication des charbons actifs passe par plusieurs étapes : l'activation physique, l'activation chimique ou succession des deux phases. Au cours de ces traitements, la matière première subie des déformations dans la structure, ces traitements ont comme but principale l'amélioration des paramètres physico-chimiques du charbon pour avoir une grande efficacité lors des applications industrielles.

Notre travail qui fait partie d'un travail d'un groupe des chercheurs au niveau de laboratoire SEA2M de l'université de Mostaganem, consiste à l'étude qualitative et quantitative par FTIR de l'évolution de la structure fonctionnelle d'un charbon actif fabriqué à partir d'une matière marine au cours de son traitement.

## IV.2 Méthode d'obtention des spectres des échantillons

Le spectromètre FTIR utilisé pour cette étude est la « IRPrestige-21 SHIMADZU FOURIER INFRARED SPECTROPHOTOMETERRE ». L'FTIR est couplé à différents modules :

- Un compartiment échantillon qui peut recevoir les accessoires de chaque mode de FTIR ;
- Un ordinateur, en interface avec le spectromètre IRTF, permet la commande des mesures et le traitement numériques des spectres. [3]



**Figure IV.1** : Appareil Shimadzu de FTIR. [3]



**Figure IV.2** :Moule à pastiller liquide.[3]



**Figure IV.3** : la pastilleuse.

## Chapitre IV : Partie expérimentale

Les échantillons de charbons et le solvant (KBr) sont laissés dans l'étuve pendant 1 heure avant utilisation, et ce pour permettre leur séchage. [3]

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 minutieux dans un mortier lisse en agate. En suit, le mélange 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. 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 disques). Après la récupération des pastilles, elles sont placées avec précaution dans les portes échantillons et insérées dans la roue pour être analysé dans l'appareil. [3]

Après 15 scans, le spectre brut est obtenu dans la région de la moyenne infrarouge (de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). La qualité de ce spectre donne la nécessité de certaines opérations de traitement et de correction comme :

- **La correction atmosphérique** : Les bandes d'absorptions résiduelles du gaz carbonique atmosphérique situées entre 2386 et 2284  $\text{cm}^{-1}$  sont éliminées de tous les spectres. [3]
- **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 œuvre. 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. [3]
- **Lissage** : Elle consiste à l'élimination du bruit de fond présent dans le spectre.

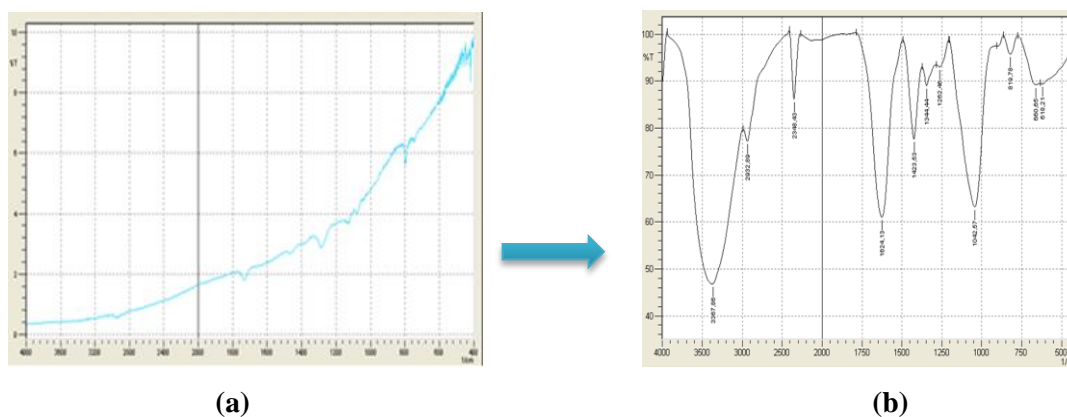


Figure IV.4 Spectre avant et après traitement

(a : spectre avant traitement, b : spectre après traitement). [7]

# Chapitre IV : Partie expérimentale

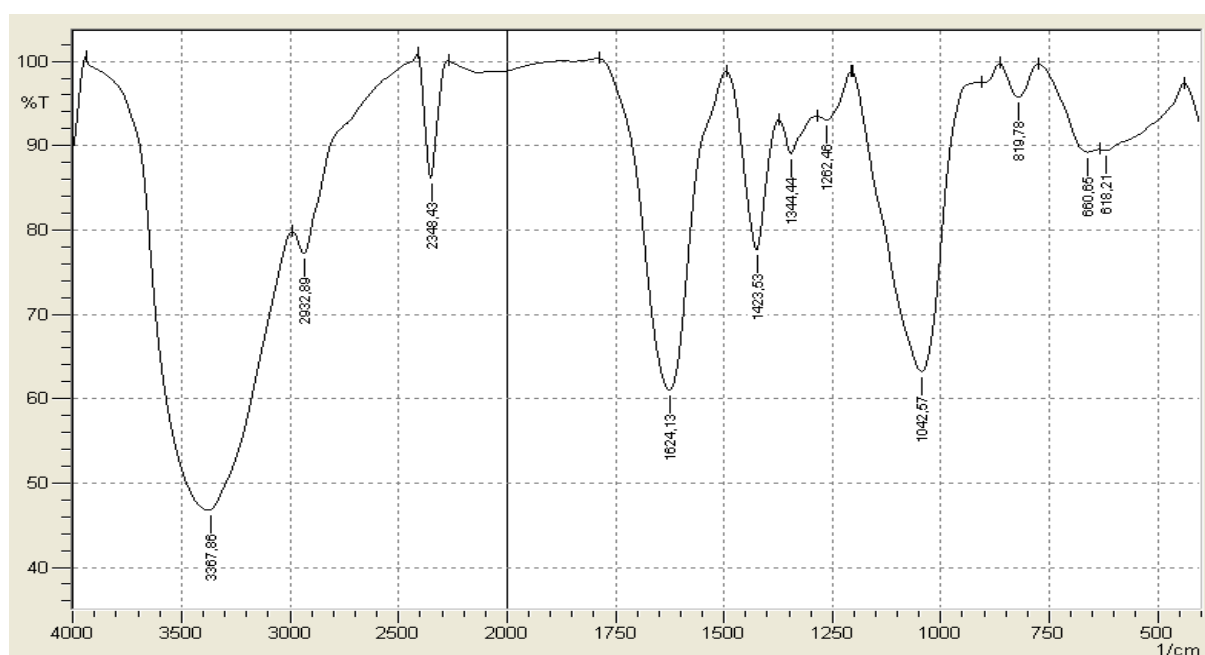
## IV.3 But de travail

Ce travail consiste à étudier l'évolution de la structure chimique d'un charbon actif préparé à partir d'une matière marine au cours de son traitement physique et chimique par un agent acide. Cette étude se fait par l'exploitation de la méthode de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sur le plan qualitatif ainsi que sur le plan quantitatif. L'étude consiste à :

- L'identification des groupements chimique dans chaque échantillon ;
- La discussion de l'évolution de la structure chimique au cours des étapes de traitement ;
- La détermination des indices chimiques dans chaque matière et son évolution entre les trois matières.

## IV.4 Etude qualitative

### IV.4.1. Interprétation du Spectre FT-IR De la matière marine naturelle



**Figure IV.5** : Spectre FT-IR de la matière marine naturelle dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

## Chapitre IV : Partie expérimentale

**Tableau IV.1** : Bandes de transmission FT-IR de la matière marine naturelle

Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> )	Nature de la bande	Assignement
3367 (st.)	Forte ; large	$\nu$ (O-H) Associe polymère élongation ou phénol
2932 (m)	faible	$\nu$ (C-H) des alcanes des groupements CH <sub>3</sub> & CH <sub>2</sub>
2348 (w)	moyenne	$\nu$ (C≡C) des alcyne (un alcyne di-substitué) et/ou $\nu$ (C≡N) d'un nitrile
1624 (st.)	Moyenne-forte	$\nu$ (> C = C<) cycle aromatique, $\nu$ (N-H) de groupe NH <sub>2</sub>
1423 (m to st.)	Forte	$\delta$ (C-H) déformation dans le plan
1344 (w)	Forte	$\delta$ (O-H) et/ou $\nu$ (C-N) d'une amine aromatique
1262 (w)	Forte	$\nu$ (C-N) élongation
1042 (st.)	Forte	$\nu$ (C-N) amine aliphatique $\delta$ (= C-H) du cycle aromatique
819 (w)	faible	$\nu$ (C-Cl) $\omega$ (=C-H) correspondant a 2H adjacent.
Entre 700-600 (m)	Large forme patate	=C-H déformation hors le plan 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	$\equiv$ C-H déformation hors le plan et/ou de (=C-H) de phenol.

## Chapitre IV : Partie expérimentale

### ➤ Interprétation

Dans ce spectre, on trouve la présence de la molécule de phénol avec une bande de fréquence de vibration vers  $3367\text{ cm}^{-1}$  large et forte et autres pics correspondants aux groupements C-H des alcanes situés dans la partie  $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  ;

Plus loin et vers  $2348\text{ cm}^{-1}$ , on trouve un autre pic étroit dus à la vibration de la liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  des alcynes ou même de la liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  des nitriles ; la partie inférieure contient la vibration d'élongation de  $\text{C}=\text{C}$  des cycles aromatiques et plein de pics d'intensité variable correspondants aux vibrations de déformation des groupements cités ci-dessus.

Il faut noter aussi que selon l'emplacement de pic de déformation de la liaison  $=\text{C}-\text{H}$  des aromatiques, ces cycles contiennent 2H adjacents.

#### IV.4.2. Interprétation du Spectre FT-IR De la matière marine pyrolysée

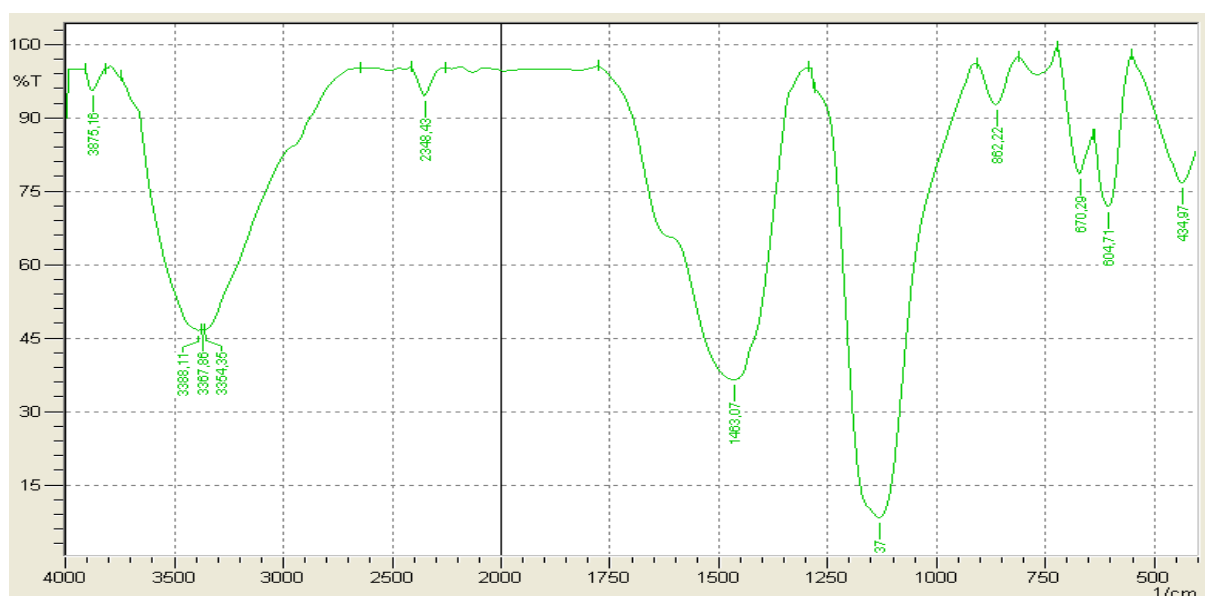


Figure IV.6 : Spectre FT-IR d'une matière marine pyrolysée dans la région  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

Tableau IV.2 : Bandes de transmission FT-IR de la matière marine pyrolysée.

Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nature de la bande	Assignement
3366 (m)	Forte ; large	$\nu$ (O-H) d'un alcool lié ou un phénol.
2950 (w)	Moyen à faible	$\nu$ (C-H) des alcanes des groupements $\text{CH}_3$ & $\text{CH}_2$
2347 (w)	Faible et étroit	$\nu$ ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) des alcynes (un alcyne di-substitué) et/ou $\nu$ ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) d'un nitrile

## Chapitre IV : Partie expérimentale

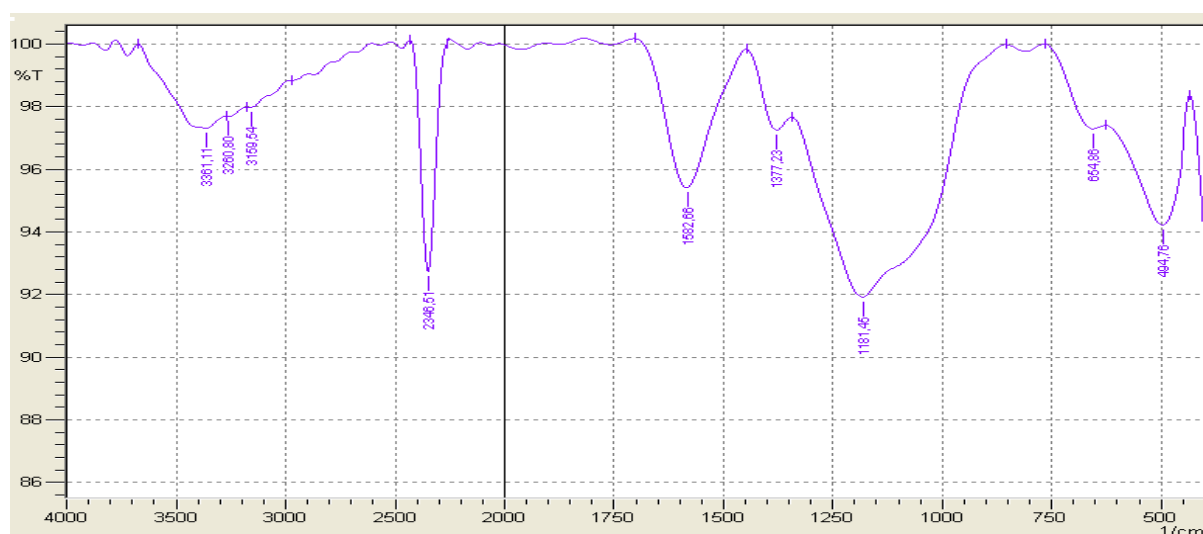
1625 (m)	Moyenne à Forte	$\nu$ ( $>C=C<$ ) cycle aromatique, $\delta$ (N-H) de groupe $NH_2$
1463 (st.)	Moyenne à forte	$\delta$ (C-H) déformation dans le plan $\nu$ (C-C)
1129 (v st.)	Forte	$\square$ (C-O) élongation du phénol ou éther,
862 (w)	Moyenne ; Forte	$\square$ (=C-H) des cycles aromatiques de 1H tourné de 2 groupes.
670 et 604 (m)	Forte	$\square\square\square$ (C-Cl) $\square\square$ (C-H) des ( $-CH_2$ ), $\square$ ( $C_{sp}-H$ ).

### ➤ Interprétation

Le spectre de cette matière pyrolysée illustre les points suivants :

- Présence des phénols et ou des alcools liés représentés par plusieurs pics et bandes de vibrations d'élongation et de déformation de ces groupements.
- Présence des alcanes, pic noyé dans la bande large des phénols, vers  $2950\text{ cm}^{-1}$ ,
- Des alcynes de faible intensité vers  $2347\text{ cm}^{-1}$
- Ainsi que les groupements aromatiques représentés par différents pics exemple la vibration d'élongation de la double liaison  $C=C$  dans la partie  $1625\text{ cm}^{-1}$  ; Mais cette fois-ci, ces cycles ont 1H entouré de deux radicales.

### IV.4.3. Interprétation du Spectre FT-IR De la matière marine après activation chimique



**Figure IV.7** : Spectre FT-IR de la matière marine activée chimiquement par  $H_3PO_4$  dans la région  $400-4000\text{ cm}^{-1}$

## Chapitre IV : Partie expérimentale

**Tableau IV.3 :** Bandes de transmission FT-IR de la matière marine après activation chimique.

Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nature de la bande	Assignement	
3690-3252 (m)	Forte et large	un phénol ou amine :	
		3690	1 <sup>ère</sup> pic des phénols, 1 <sup>ère</sup> pic d'amine primaire.
		3353	<input type="checkbox"/> (O-H) phénols, 2 <sup>ème</sup> pic des amines primaires.
		3260 et 3159	<input type="checkbox"/> ( $\equiv\text{C-H}$ ) alcynes vrai, <input type="checkbox"/> ( $=\text{C-H}$ ) des alcènes ou des aromatiques.
2950-2870 (w)	Des épaulements	<input type="checkbox"/> <sub>as</sub> ( $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), <input type="checkbox"/> <sub>a</sub> ( $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ) alcanes non ramifiés,	
2347 (st.)	Forte	<input type="checkbox"/> ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) des alcyne (un alcyne di-substitué) et/ou <input type="checkbox"/> ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) d'un nitrile	
1582 (m)	forte	<input type="checkbox"/> ( $\text{C}=\text{C}$ ) de cycle aromatique, <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> ( $\text{C-N}=\text{O}$ ) des groupements nitro.	
1181 (st.)	Large et intense	<input type="checkbox"/> ( $\text{C-O}$ ) des phénols ou éther aromatique, <input type="checkbox"/> ( $\text{C-C}$ )	
780 (vw)	Très faible	<input type="checkbox"/> ( $\text{C-H}$ ) des cycles aromatiques avec 3H adjacent. <input type="checkbox"/> ( $=\text{C-H}$ )	
654 – 494 (m)	Forte	C-Br éloration. <input type="checkbox"/> ( $\text{N-H}$ ) bande patate des amines primaire, <input type="checkbox"/> ( $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$ ) (pic superposer).	

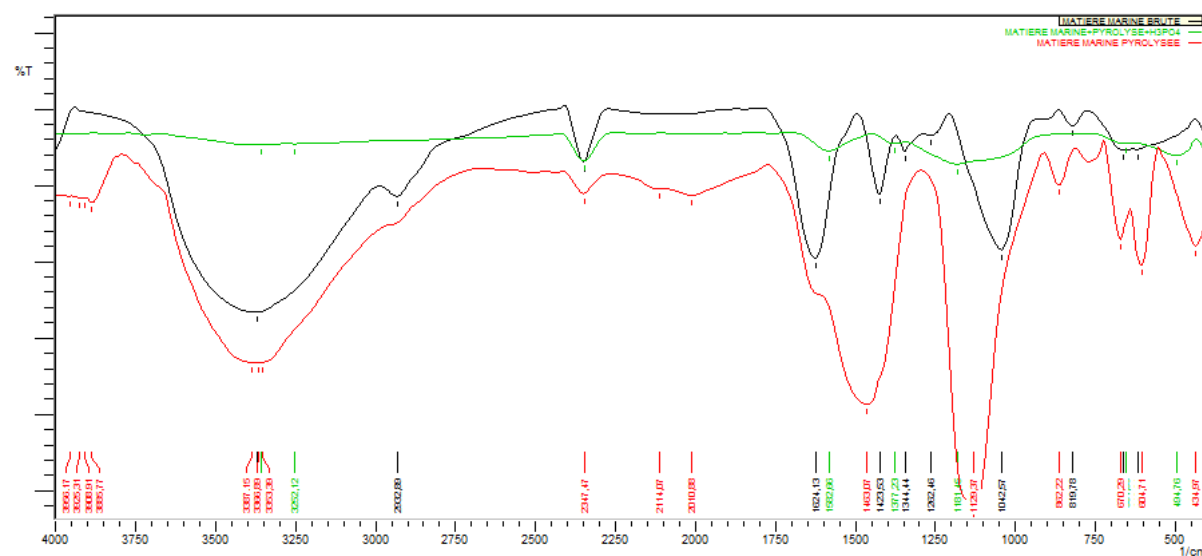
### ➤ Interprétation

De l'allure de ce spectre, nous avons pu déterminer la présence des amines primaires avec les phénols dans la région  $3690\text{-}3252\text{ cm}^{-1}$  où on trouve une bande patate avec des épaulements ; cette partie inclue aussi les pics des alcanes

## Chapitre IV : Partie expérimentale

Les alcynes sont aussi présents et avec un pic étroit et fort vers  $2347\text{ cm}^{-1}$ . Les groupements aromatiques sont toujours présents mais avec 3H adjacents. En outre, on trouve les groupements nitro et nitrile.

### IV.4.4. Comparaison des spectres et discussion de l'évolution de la structure au cours de traitement



**Figure IV.8** : Spectre FT-IR rassemble les trois matières dans la région  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

Les analyses par spectroscopie transformée de Fourier infrarouge ont été réalisées à l'attribution des bandes infrarouges et se servant des tables disponibles dans la littérature [38 ; 39] :

Avant tout développement du sujet, il faut noter que l'allure du spectre de la matière marine présente le plus grande transmittance par rapport les deux autres.

Dans l'intervalle  $[3000,3750]$ , les trois spectres présentent une bande large. Pour la matière marine à son état brut et son état pyrolysé, cette bande est de forme gaussienne et elle est due fortement à la vibration des groupements phénoliques et/ou alcooliques ; Néanmoins, la bande présente dans le spectre de la matière activée chimiquement est de forme plate et peut inclure en plus de la vibration des groupements phénoliques, la vibration des groupements aminés.

De ce fait, la pyrolyse fait concentrer les groupements phénoliques mais l'activation chimique diminue la présence de ces groupements et donne lieu aux groupements aminés.

Dans l'intervalle  $[2000,2500]$  : dans les trois spectres on trouve le pic des triples liaisons des alcynes et/ou des nitriles, mais à concentrations variables. Bien que la pyrolyse diminue la concentration de ces groupements dans la matière, l'activation chimique rend cette concentration à son niveau.

## Chapitre IV : Partie expérimentale

Dans l'intervalle [2000 ; 1000], les pics des vibrations des cycles aromatiques comme les harmonies des cycles ainsi que la vibration de C=C sont bien claires pour les trois spectres ainsi que la déformation de C-H des alcanes, bien que la différence dans l'intensité qui reflète la concentration de ces groupements dans le produit.

Dans l'intervalle [500 ; 1000] il existe plusieurs bandes moyenne successives dans les trois spectres. Cependant, l'objet le plus important est dans la substitution des cycles aromatiques ou phénoliques. La matière première est initialement a de 2H adjacents ; Après pyrolyse, la substitution n'est plus la même dont chaque H soit entouré de 2 groupes. L'activation chimique a aussi un effet sur ces groupements, ou les cycles deviennent avec 3H adjacentes.

### IV.5 Étude quantitative

Tableau IV.4 : Tableau des absorbances des bandes dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

matière marine est naturelle			matière marine pyrolysée			matière marine activée chimiquement par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
Peak	T%	Abs	Peak	T%	Abs	Peak	T%	Abs
494,76	94,217	0,026	434,97	76,786	0,115	494,76	94,217	0,026
654,86	97,298	0,012	604,71	71,854	0,144	654,86	97,298	0,012
780	99,78	0,001	670,29	78,6	0,105	780	99,78	0,001
1181,45	91,926	0,037	862,22	92,766	0,033	1181,45	91,926	0,037
1377,23	97,257	0,012	1129,37	8,365	1,078	1377,23	97,257	0,012
1582,66	95,413	0,02	1463,07	35,393	0,451	1582,66	95,413	0,02
2347,47	92,771	0,033	1611,31	64,003	0,196	2347,47	92,771	0,033
2941,67	98,161	0,008	2114,07	91,671	0,038	2941,67	98,161	0,008
3252,12	97,223	0,012	2347,47	90,527	0,043	3252,12	97,223	0,012
3355,32	96,962	0,013	2939,71	82,558	0,083	3355,32	96,962	0,013
			3366,89	46,205	0,335			

#### IV.5.1. Indice phénolique - IP1

##### a. Définition

L'indice phénolique représente la présence des groupements phénoliques dans la matière et qui est une fonction acide (**14**), il est donné par la formule suivante :

##### b. Formule

$$IP1 = \text{Abs (Elongation (O-H)}_{\text{Ph}}) / \text{Abs (Elongation (C-H)}_{\text{al}})$$

## Chapitre IV : Partie expérimentale

### c. Tableau de calcul

Tableau IV.5 : Tableau de calcul de l'indice IP1 pour chaque matière.

Matière Marine Naturelle	Matière Marine Pyrolysée	Matière Marine Activée Chimiquement Par $H_3PO_4$
$0,33/0,112=$ 2,95	$0,335/0,083=$ 4,04	$0,012/0,008=$ 1,05

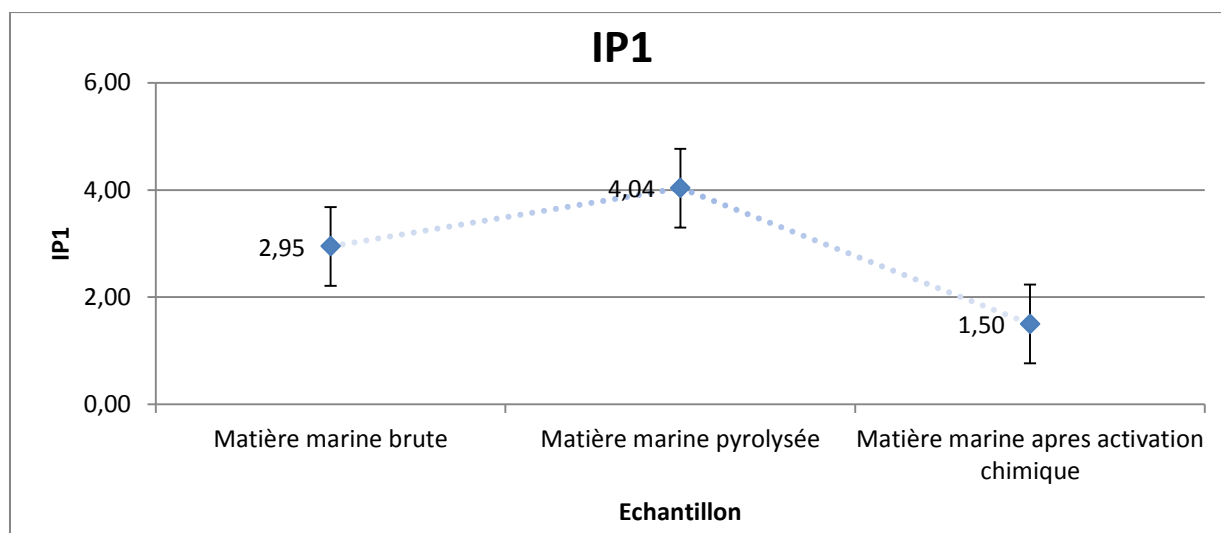


Figure IV.9 : Graphe de l'évolution de l'indice phénolique au cours de traitement de la matière marine

### d. Interprétation

D'après les calculs et le graphe ci-dessus, on trouve que l'indice phénolique augmente après pyrolyse mais il diminue brusquement après activation chimique (moins que celle de la matière première), ces résultats sont déjà remarqués dans les spectres et confirmés par le calcul de l'indice IP1. Vu que la fonction phénol est une fonction acide, on peut conclure aussi que la pyrolyse a rendu la surface plus acide cependant l'activation chimique a diminué cette acidité de surface, et comme signalé avant dans la partie interprétation des spectres que l'activation chimique fait apparaître des fonctions aminés qui sont des fonctions basiques.

### IV.5.2. Degré de condensation 3 - DCP3

#### a. Définition

Le degré de condensation représente la présence des radicaux sur les fonctions cycliques et la condensation de ces derniers. Sa formule est comme suit :

#### b. Formule

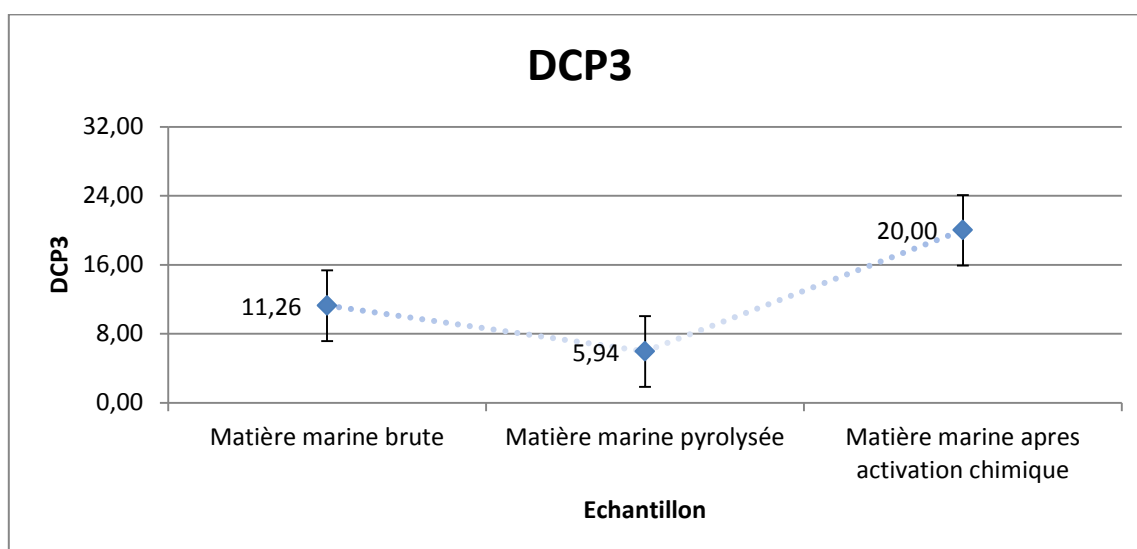
$$DCP3 = \frac{\text{Abs (Elongation (C=C))}}{\text{Abs(Déformation hors plan (C-H)_{ar})}}$$

## Chapitre IV : Partie expérimentale

### c. Tableau de calcul

**Tableau IV.6 :** Tableau de calcul de l'indice DCP3 pour chaque matière.

Matière Marine Naturelle	Matière Marine Pyrolysée	Matière Marine Activée Chimiquement Par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
$0,214/0,019=$ 11,26	$0,196/0,033=$ 5,94	$0,02/0,001=$ 20



**Figure IV.10** : Graphe de l'évolution de l'indice de condensation 3 au cours de traitement de la matière marine

### d. Interprétation

D'après le graphe et les calculs, on remarque que l'indice de condensation a bien diminué après pyrolyse mais il a augmenté brusquement après activation chimique, ce qui signifie qu'il y a un détachement des radicaux après pyrolyse et condensation et entassement après activation chimique.

### IV.5.3. Pi factor 3 - PF3

#### a. Définition

Le PF3 représente la présence des groupements non saturés de triples liaisons dans la matière. Ces triples liaisons ont des liaisons faibles de type  $\Pi$ , donc la création des liaisons avec d'autres groupements lors du procédé d'adsorption est facile. Le PF3 est calculé comme suit :

#### b. Formule

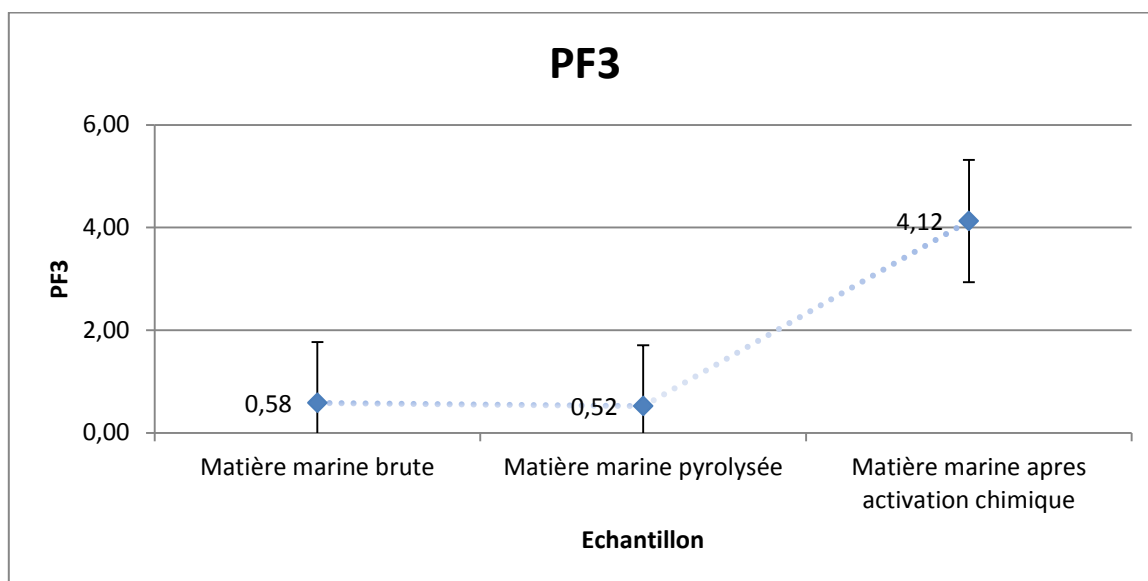
$$PF3 = \text{Abs (Elongation (C}\equiv\text{C))} / \text{Abs (Elongation (C-H)}_{al})$$

## Chapitre IV : Partie expérimentale

### c. Tableau de calcul

**Tableau IV.7 :** Tableau de calcul de l'indice PF3 pour chaque matière.

Matière Marine Naturelle	Matière Marine Pyrolysée	Matière Marine Activée Chimiquement Par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
$0,065/0,112=$ 0,58	$0,043/0,083=$ 0,052	$0,033/0,008=$ 4,125



**Figure IV.11 :** Graphe de l'évolution de l'indice Pi factor 3 au cours de traitement de la matière marine

### d. Interprétation

D'après la détermination de l'indice PF3, on remarque qu'il y a une stabilité dans la présence des triples liaisons après pyrolyse. Toutefois, l'activation chimique fait intensifier ces groupements, ce qui signifie l'accroissement de la concentration des liaisons faibles dans la matière.

#### IV.5.4. Pi factor 4 - PF4

##### a. Définition

Le PF4 représente la présence des groupements non saturés (de triples liaisons ainsi que de doubles liaisons) dans la matière. Ces fonctions non saturées sont caractérisées par la présence des liaisons faibles qui jouent un rôle important dans l'adsorption. Le calcul de cet indice se fait d'après la formule suivante :

##### b. Formule

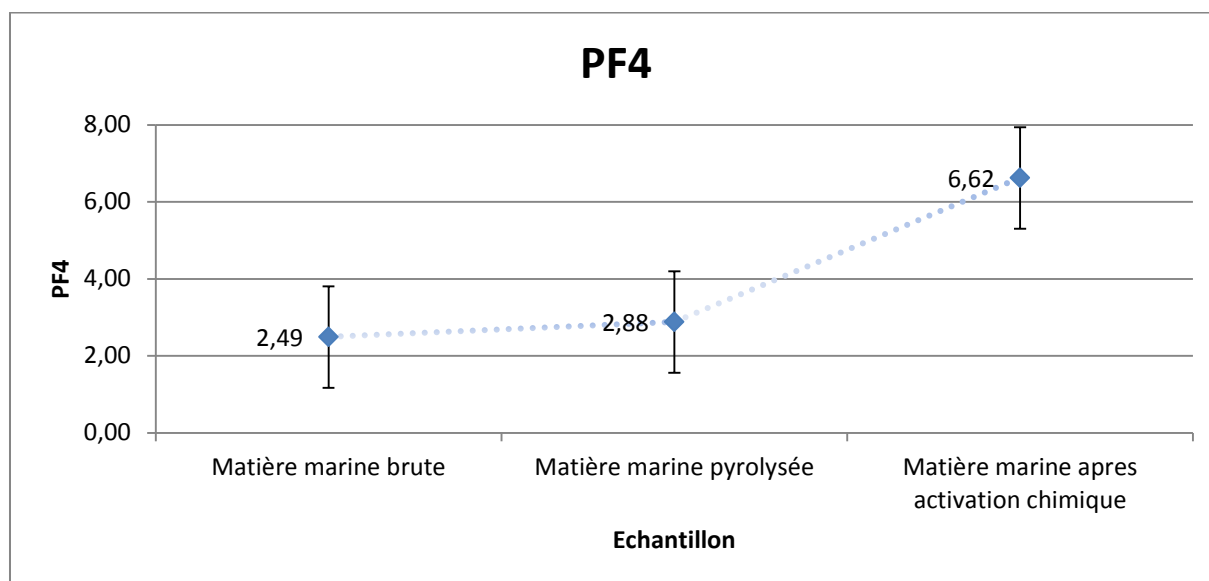
$$PF4 = \frac{\text{Abs (Elongation (C}\equiv\text{C))} + \text{Abs (Elongation (C=C))}}{\text{Abs (Elongation (C-H)}_{\text{al}})}$$

## Chapitre IV : Partie expérimentale

### d. Tableau de calcul

**Tableau IV.8** : Tableau de calcul de l'indice PF4 pour chaque matière.

Matière Marine Naturelle	Matière Marine Pyrolysée	Matière Marine Activée Chimiquement Par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
$(0,065+0,214)/0,112=$ 2,49	$(0,043+0,196)/0,83=$ 2,88	$(0,033+0,02)/0,008=$ 6,63



**Figure IV.12** : Graphe de l'évolution de l'indice Pi factor 4 au cours de traitement de la matière marine

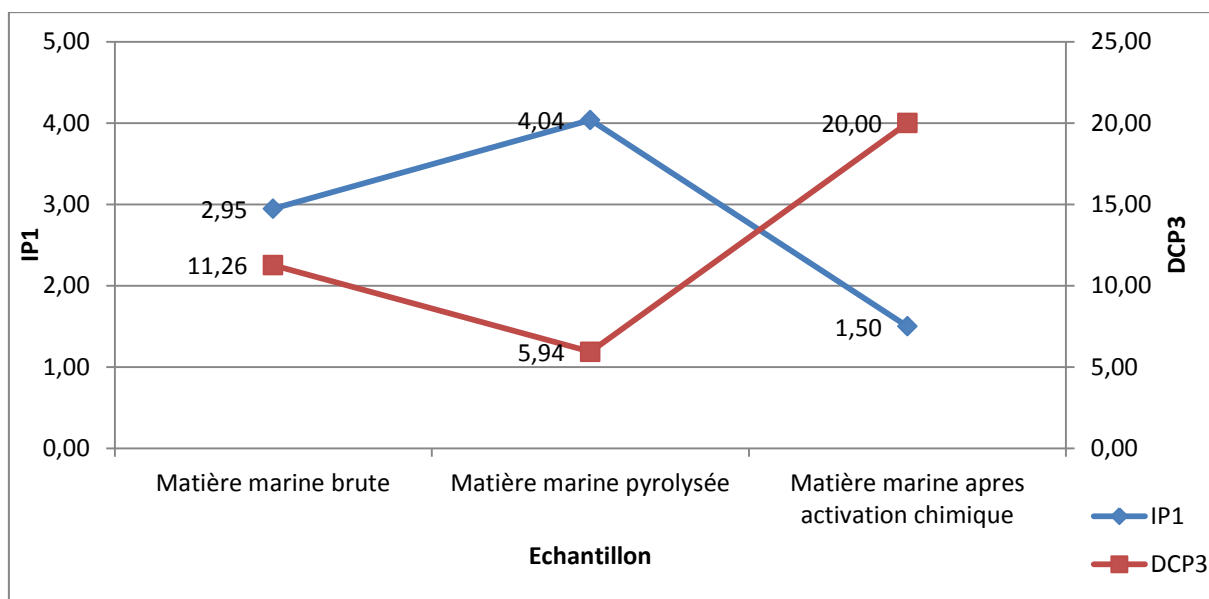
### e. Interprétation

Les résultats obtenus montrent une légère évolution de l'indice après pyrolyse mais une forte augmentation après activation chimique. De ce fait, l'activation chimique fait concentrer les groupements non saturés dans la matière.

#### IV.5.5. Comparaison de l'évolution des indices

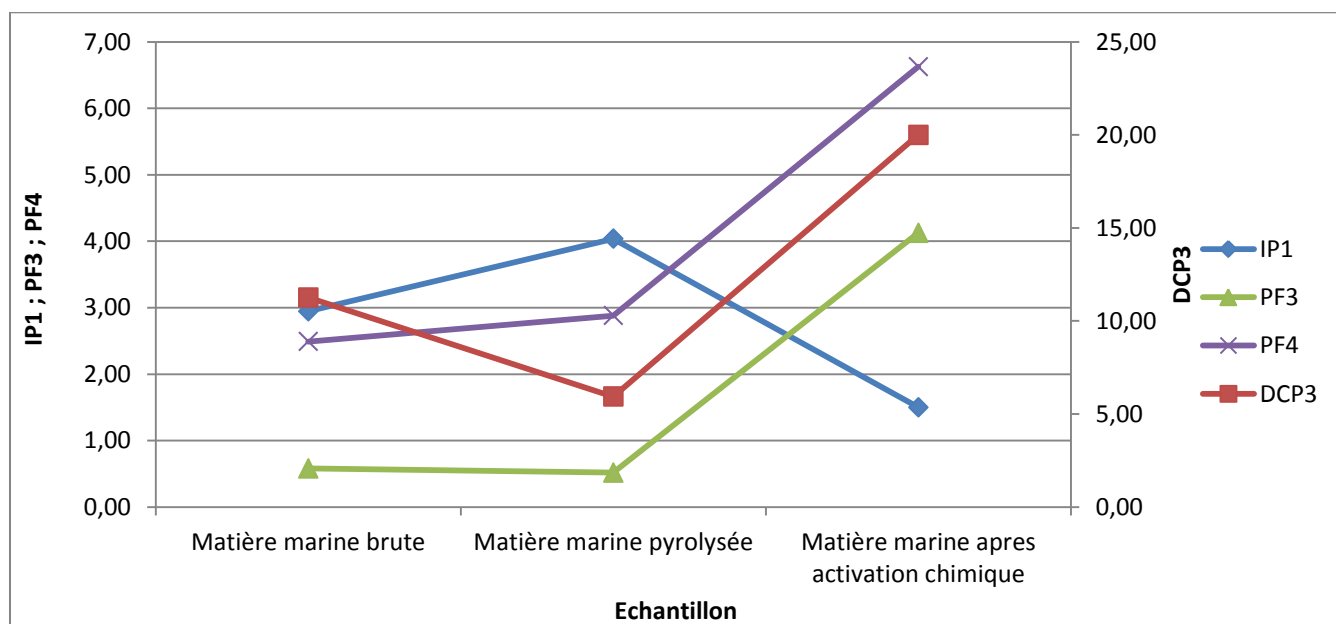
Le graphe ci-après illustre l'évolution de l'indice phénolique avec l'indice de condensation, il montre que lorsque l'indice phénolique l'indice de condensation évolues inversement, quand la concentration des fonctions phénoliques augmente la condensation des radicaux dans la matière diminue, et inversement.

## Chapitre IV : Partie expérimentale



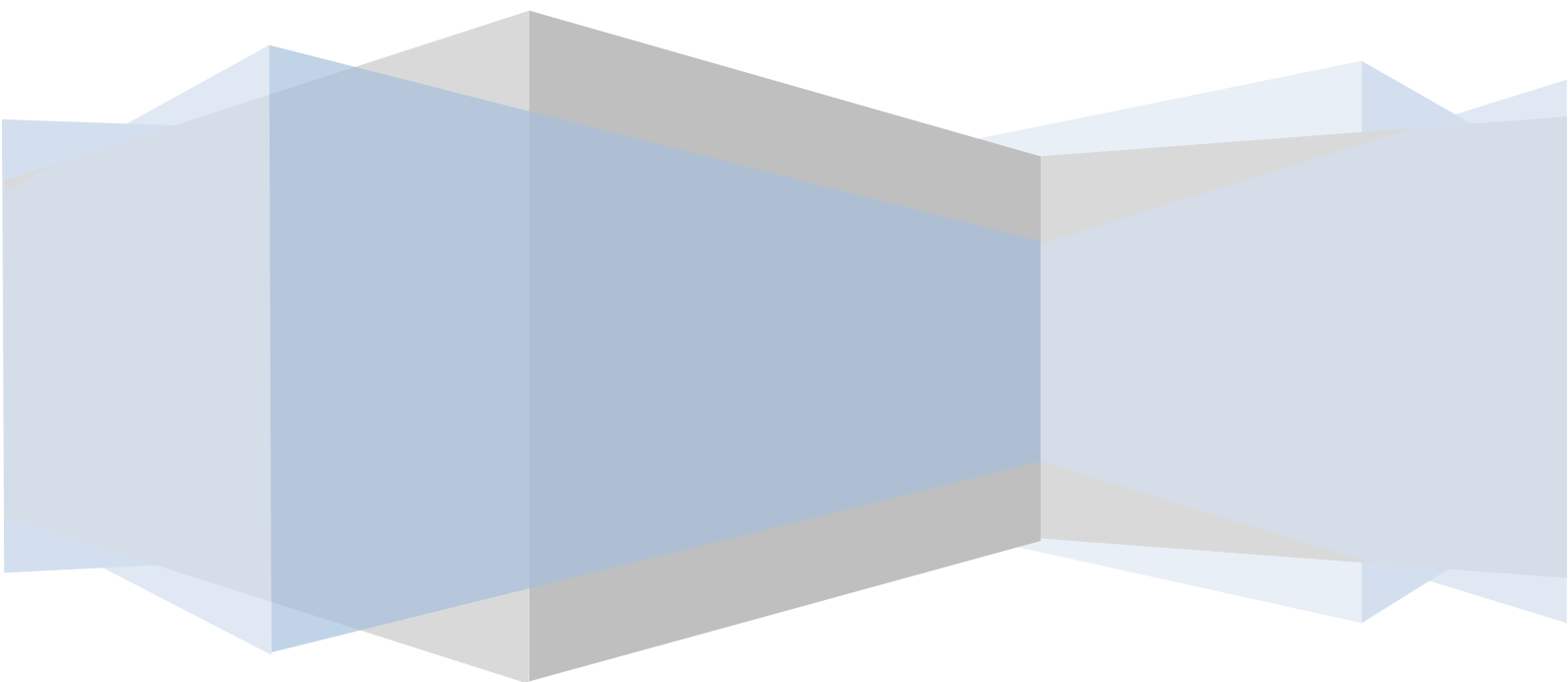
**Figure IV.13** : Graphe rassemble l'évolution de l'indice phénolique et l'indice de condensation au cours de traitement de la matière marine.

En outre, lorsque l'indice de condensation augmente, il est suivi par une augmentation des groupements non saturés (soit les triples liaisons que les doubles liaisons).



**Figure IV.14** : Graphe rassemble l'évolution de l'ensemble des indices au cours de traitement de la matière marine.

# Conclusion Générale



## Conclusion Générale

---

A l'heure où les pays du monde sont conscients de la nécessité de protection de la qualité de l'environnement, de plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement, socialement et environne mentalement rentables.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte, d'une part parce qu'elle prétend dépolluer des eaux contaminées et d'autre part parce qu'elle permet de valoriser des matières et des déchets abondamment disponibles dans notre pays.

A la fin de ce travail, on rappelle qu'on avait comme objectif l'étude qualitative et quantitative de l'évolution de la surface actif du charbon au cours de son traitement tout en exploitant une méthode spectrale qui est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Cette étude nous a permis d'extraire les points suivants :

- Le traitement de la matière par pyrolyse a concentré les fonctions phénoliques
- La matière marine contient principalement des fonctions phénoliques, des alcanes des alcènes ;
- Après pyrolyse, les mêmes fonctions ont été toujours présent mais avec une intensité plus forte
- Le traitement chimique a donné lieu à l'apparitions des fonctions aminés mais il a diminué la présence des fonctions phénoliques ;
- La différence a été aussi dans la substitution des fonctions cycliques, ou on trouve des changements dans la substitution des radicaux liés à ces cycles,
- D'après le classement de Boehm et après l'interprétation des spectres, le charbon actif pyrolyse s'inscrire dans le Groupe III.

La détermination des indices chimiques, nous a permis aussi de sortir des points importants qui aident dans la prédiction du comportement du charbon lors de phénomène d'adsorption, ces points sont comme suit :

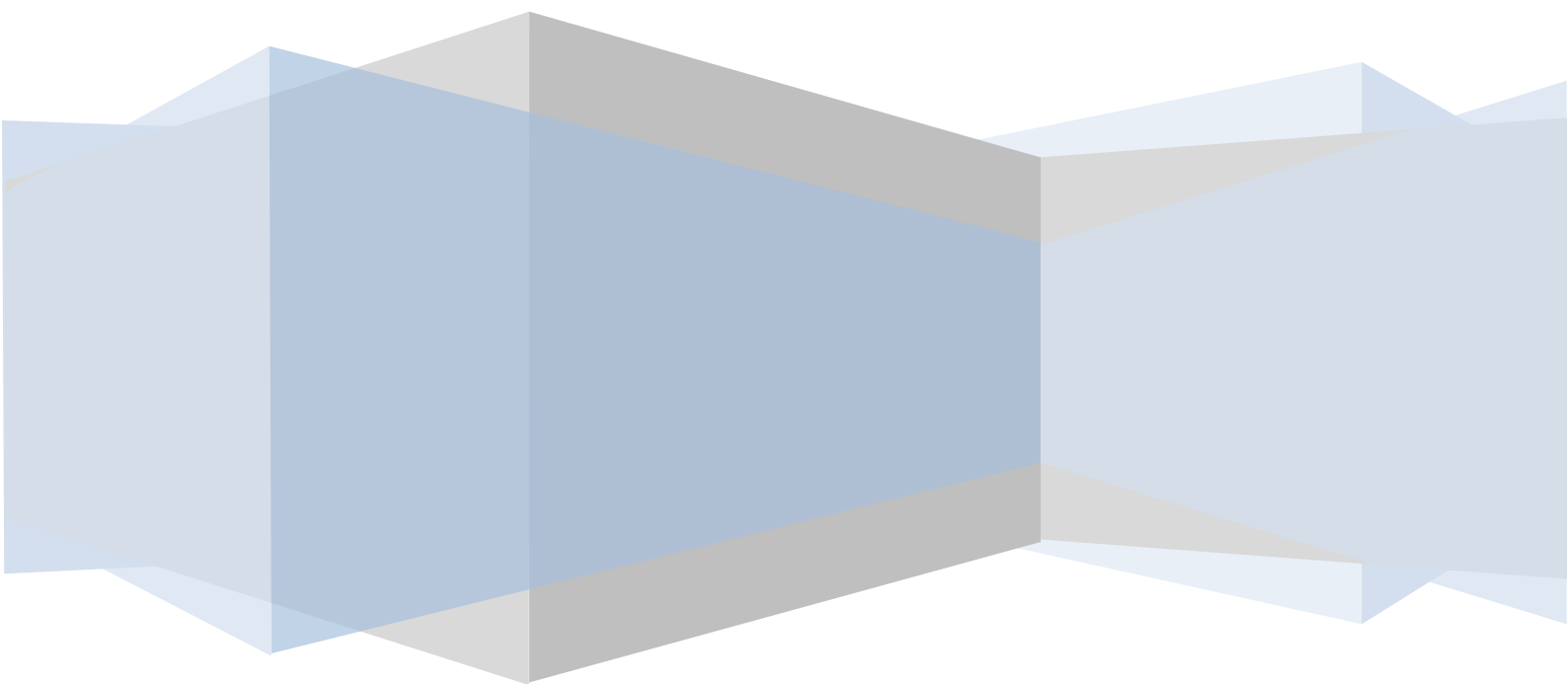
- L'indice phénolique diminue après pyrolyse, mais il augmente plus que initialement après traitement chimique, donc on peut dire que l'acidité de surface actif due à la présence des fonctions phénolique a augmenté par le traitement chimique ;

## Conclusion Générale

---

- On outre, le degré de condensation évolue inversement à l'indice de phénolique ; tandis que cet indice donne la concentration des radicaux sur les fonctions cycliques ;
- Les indices Pi Factor-3 et Pi-Factor-4 qui donnent la concentration de la surface actif avec les groupements non saturés, ont faiblement changés après pyrolyse ; Tandis que après activation chimique ont brusquement évolués. En conséquence, le charbon actif activé chimiquement à forte concentration en liaisons faibles qui joue un rôle important dans la physisorption.

# Références Bibliographiques



## Références Bibliographiques

---

- [1] M.Clausse, Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat, IFFI-CNAM, 2003.
- [2] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2010.
- [3] N.Moussa Et M.Belhakem, "Etude par FTIR des phénomènes d'adsorption", thèse magistère, Mostaganem, 2012.
- [4] L. Meljac, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne, 2004.
- [5] I.Guerradi Et A. Hechachna, L'utilisation industrielle du charbon actif, Thèse de License, Université Amar Telidji Laghouat, 2013.
- [6] S.BAUP, Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle, Thèse de Doctorat, Université De Poitiers, 2000.
- [7] M.Mazet, B.Farkhani Et M. Baudu, Influence of Heat or Chemical Treatment of Activated Carbon onto Adsorption of Organic Compounds, Water Research, 1994.
- [8] H.P.Boehm, Functional Groups on the Surfaces of Solids, Angewandte Chemie (International Edition), 5(6), 533-544, 1966.
- [9] W.J.WEBER, Evolution of a Technology, Journal of Environmental Engineering, 110(5), 899-917, 1984.
- [10] H.Guedidi Ben Slama, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques 2015.
- [11] LU, Etude comparative sur les charbons actifs, Jinyan synthese technique ,2005.
- [12] G. L. McConnachie, A.M. Warhurst, S.J. Pollard, V. Chipofya, WEDC Conference, 22nd New Delhi.
- [13] B. R. Puri, Edited by Philip L. Walker Jr., Chemistry and Physics of Carbon volume 6.
- [14] Lopez-Ramon et coll.Fonctions de surface du charbon actif.
- [15] Moreno-Castilla.Fonctions de surface du charbon actif.

## Références Bibliographiques

---

- [16] Rodriguez-Reinoso et coll. , Groupements oxygenes a caractere basique.
- [17] M.HEMATI, L'adsorption industrielle, INP. ENSIACET. A7, cours in p encaset.
- [18] dispersion, floculation ; Des jardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Ariaset coll., 2002
- [19] N.Moussa, "Etude par FTIR des phénomènes d'adsorption", thèse magistère, Mostaganem, 2012.
- [20] M. HEMATI, L'adsorption industrielle, Cours.
- [21] N.Sedira, "de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes " .
- [22] F. Edeline, Ed. Cebedoc Sprl, L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux, Liège.
- [23] W. J. Masschelein, Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Ed. CEBEDOC Sprl, Liège
- [24] R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen- Jimenez, C. Moreno-Castilla, Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones, , Microporous and Mesoporous Materials, Vol.92, pp. 64-70
- [25] N. Naib, Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes
- [26] 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..
- [27] Inventaire Forestier National (France), n°25, 2010.
- [28] R.M.Silverstein, G.C.Bastler, T.C.Morill, Identification Spectrométrique De Composés Organiques.
- [29] B.Benstali Méthodes et techniques d'analyse physique.
- [30] The Infracord double-beam spectrophotometer , Clinical Science, vol. 16, no 2, 1957.
- [31] Peter R. Griffiths, James A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, lire en ligne [archive], 2e éd., p. 100, Wiley-Interscience, 2007.

## Références Bibliographiques

---

- [32] Méthodes spectroscopique de caractérisation des composes organiques.
- [33] <http://www.lenntech.fr/adsorption.htm>
- [34] Méthodes spectroscopiques, Chimie SPE PC1 – Poincare, p3.
- [35] Techniques d'Echantillonnage pour Analyse IR, eurolabo.
- [36] N. Bouziane ; « Elimination Du 2-Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique Et Par Adsorption Sur La Bentonite Et Le Charbon Actif En Poudre » ; Magister En Chimie ; Institut National des hydrocarbures (INH), Boumerdes ; 2007
- [37] S.Ouikene & N.Chemur ; « Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive » ; Magister En Chimie ; Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou ; 2015.
- [38] J.M.Chalmers and P.R.Griffiths, "Vibrational spectroscopy, INTRODUCTION TO THE THEORY AND PRACTICE OF VIBRATIONAL SPECTROSCOPY", Handbook, VOLUME 1, 2000.
- [39] B.Stuart, "Infrared spectroscopy, fundamentals and applications", John Wiley & Sons, Ltd ISBNs: 0-470-85427-8 (HB); 0-470-85428-6 (PB), 2004.