REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

MINISTEREDE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'étude présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science et Technologie

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Présenté Par :Dirigé par : Dr. Lotfi BAAMEUR

CHENINE Selma

BENRABIA Wassila

Thème:

Identification des fonctions de surface d'un charbon actif TE80 en vue de préparation d'un capteur électrochimique

Soutenu publiquement le 23/06/2022

Devant le jury composé de:

Pr. Sekirifa Mohamed Lamin	**Président**	**UKM Ouargla**
Dr. Siboukeur Hicham	**Examine**	**UKM Ouargla**
Dr. Baameur Lotfi	**Encadreur**	**UKM Ouargla**

Année Universitaire:2021/2022

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Laboratoire de Bio géochimie des Milieux Désertiques de la faculté des Sciences de la Matière sous la direction du Docteur Lotfi Baameur

Je tiens àremercier en premier lieu Mon encadreur de m'avoir proposé ce projet de fin d'étude et de le mener à terme.

Je remercie tout particulièrement les laborantines de leur soutien incessant durant ma présence au laboratoire.

Je remercie Mr Benkhalfa Hakim de nous avoir facilité l'accès et le travail au sein du CRAPC (centre de recherche scientifique et technique en analyse physico chimique)

Je remercie tous les membres du jury d'avoir accepté évaluer ce travail. Mes remerciements sont adressés enfin à tous les membres du laboratoire en particulier Messieurs les professeurs Hadj Mahammed Mahfoud et HamdiAissa d'avoir mis à notre disposition tous les moyens disponibles nécessaires à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Dieu soit loué, qui nous a permis de généraliser cette étape de notre cheminement académique avec ce mémoire, fruit d'efforts et de réussite par sa grâce, dédié aux honorables parents, que Dieu les préserve - et les perpétue comme une lumière pour mon chemin pour toute l'honorable famille ***(la famille Chanine)*** *et la* ***(famille BENRABIA)*** *qui m'ont soutenu et sont toujours des frères et sœurs à mes compagnons de route qui partagent ses moments avec moi, que Dieu les bénisse et leur accorde paix :* ***Amina, Shahrazad, Nasirah, Siham, Ferdous,Ibtissam****, A tous ceux qui ont eu un impact sur ma vie, et à ceux que mon cœur aime et dont la plume a oublié.*

Résumé

الملخص

يهدف هذا العمل في مرحلة أولى إلى تحديد المجموعات الوظيفية السطحية للفحم المنشط TE080 وذلك بتطبيق طريقة بوام٠ثم دراسة إمكانية تشكيل إلكترود في مرحلة ثانية وذلك من خلال مزج الفحم المنشط مع زيت البارا فين والايونات المعدنية واستعمالها كراصد كهرو كيميائي

الكلمات المفتاحية: فحم المنشط، راصد كهرو كيميائي، طرق التحليل الكهروكيميائي٠

Résumé

Ce travail a pour objectif la détermination dans un premier temps des groupements fonctionnels surfaciques du charbon actif TEO8O et ce par l'application de la méthode de Boehm. L'étude dans un deuxième temps de la possibilité d'élaboration d'une électrode modifiée en préparant un mélange contenant du charbon actif , de l'huile de paraffine et l'espèce électro-active . L'électrode obtenue sera ensuite utilisée comme capteur électrochimique.

Mots clés : charbon actif, méthodes électrochimiques d'analyse, capteur électrochimiques

Abstract.

The objective of this work is to determine the surface functional groups of TEO8O activated carbon by applying the Boehm method. The Study of the possibility of elaborating a modified electrode by mixing activated carbon, oil and the electroactive species in known proportions. The resulting electrode would be used as electrochemical sensor.

Keywords : activated carbon , analytical elechemical methods electrochemical sensors.

Liste de figures

Figure 1.1 : charbons actifs contenant des groupements fonctionnels : (A) à base du soufre. (B) à base d'azote…….....…….....……(4)

Figure1.2 : charbons actifs contenant des groupements fonctionnels : (C) à base d'oxygène. (D) à base du phosphore. …….....……(5)

Figure 1.3 : types de charbons actifs …….....…….....……(6)

Figure 1.4 : Schéma générale de différentes procédures d'application de la méthode de Boehm. …….....……)….(10.....

Figure 2.1 : Allure des courbes de polarisation variant selon le signal d'entrée….....(14)

Figure 2.2 : Réponse en courant (d) d'un d'une excitation triangulaire (c)d'un système rédox réversible.. .....…)….(15.....

Figure 2.3 : Réponse en courant d'une excitation cyclique d'un système quasi réversible réversible.. …….....(16)

Figure 2.4 : Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.....(19)

Figure 2.5 : Schéma de principe de l'électrode de référence au calomel saturée .....….....…(16)

Figure 2.6 : Spectre électromagnétique ….....….(17)

Figure 2.7 : Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-vis. ….....….(18)

Figure 2.8 : Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un spectromètre infra rouge. ….....….(20)

Figure 2.9 : images obtenues par MEB montrant l'ordre d'agrandissement….....….(21).

Figure 2.10 : Unités principales d'un MEB ….....….(22).

Figure 2.11 : principe de fonctionnement d'un MEB ….....….(22).

Figure 2.12 : Répartition des différentes fonctions surfacique du charbon actif TEO8O.....(24).

Figure 2.13 : Spectre infra rouge du charbon TE080….....….(24).

Figure 2.14 : Electrode à base du charbon actif (TE080) ….....….(26)

Figure 2.15 : Montage à trois électrodes. ….....…. (27)

Figure 2.16 : courbes de voltametrie cycliques obtenues en milieu aqueux contenant de l'acide chlorhydrique (HCl). . .....…….(28)

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Critères caractérisant les charbons actifs…….....….. (3)

Tableau 1.2 : Techniques de caractérisation des matériaux carbonés…….....….. (9)

Tableau1.3 : Détermination des fonctions acides par la méthode de Boehm.....(10)

Tableau1.4 : Réactions de neutralisation des fonctions de surface avec différentes bases.....(11)

Tableau 2.1 : Principales transitions électroniques…….....(19)

Tableau2.2 bandes de déformation et d'allongement vibrationnel….....…….(20)

caractéristiques des quelques fonctions chimiques…….....(25)

Tableau 2.3 : Composition du milieu réactionnel…….....…..(25)

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Resume

Liste des figures

Liste des Tableaux

Table de Matière

Sommaire

Introduction Générale.....1

CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CHARBONS ACTIFS

I -1GÉNÉRALITÉS…….....…….....3

I-1-1. QU'EST-CE QU'UN CHARBONCTIF…….....……....……3

I-2/PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS…….....……....……7

I-3/ TYPES DE CHARBON ACTIFS…….....……....……7

I-4/ CHIMIE DE SURFACE DES CHARBONS ACTIFS ET LEURS CARACTERISATION.....8

I.4.1 Titrage de Boehm…….....……9

I-5/ RÔLE DE LA CHIMIE DE SURFACE DANS LES APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES DES CHARBONS ACTIFS…….....…13

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Π -1 Rappels sur les techniques d'analyse…….....……...14

Π -1-1 Méthodes Electrochimiques…….....……14

Π -1-1-1 La voltamétrie…….....……14

Π -1-2 Méthodes spectroscopiques…….....……16

Π-1-2-1 Spectrophotométrie UV-vis…….....……..17

Π-1-2-2 Spectroscopie moléculaire infra rouge (IR)…….....……19

Π-1-2-3 Microscopie électronique à balayage (MEB)…….....……20

Π -2 Identification des fonctions de surface…….....……22

Π-2-1 Caractérisation du charbon actif…….....……23

Π-2-2 Préparation de l'électrode modifiée…….....……24

Π-3 Etude du comportement électrochimique des électrodes…….....……26

Conclusion …….....……30

REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUES…….....……31

ANNEXE

Introduction Generale

INTRODUCTION GENERALE

Les propriétés absorbantes d'un charbon actif sont déterminées non seulement par sa structure poreuse mais aussi par sa composition chimique. En l'occurrence, Il s'agit des fonctions de surface. Les premiers travaux en la matière furent réalisés par Boehm et ses collaborateurs dans les années 60. Il mit en évidence les groupements fonctionnels (**a-h**) illustrés sur la figure suivante.

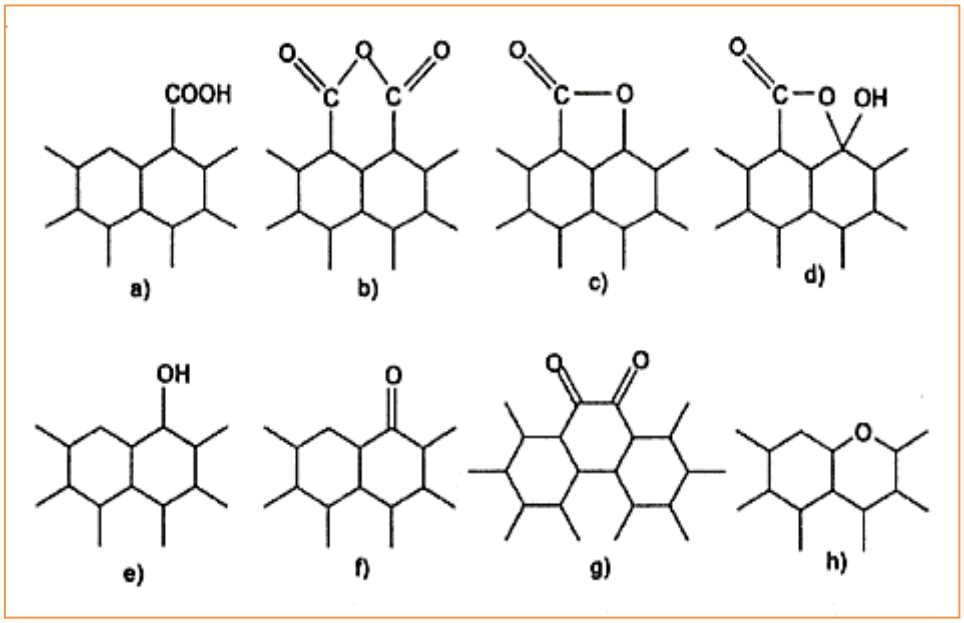


Figure1.1. Structure possibles des fonctions de surfaces identifiées par Boehm [1]

Ces fonctions sont formées par réaction avec l'oxygène pendant les étapes de préparation du charbon. Ils peuvent également résulter de l'interaction avec de nombreux gaz oxydants comme l'ozone, le protoxyde d'azote ou des solutions oxydantes comme l'acide nitrique, l'eau oxygénée… etc. La nature chimique de ces groupes détermine le caractère acido-basique du charbon et est un paramètre clé pour une interaction efficace entre l'adsorbat et l'adsorbant. En milieu aqueux et en fonction du pH, la quantité et le type de ces fonctions sont responsables sur le caractère cationique ou anionique du charbon.

C'est ainsi que pour une valeur de pH bien déterminée , la charge de la surface du charbon est nulle . Le pH correspondant dans ce cas est connu par le potentiel Zéta ($\mathbf{pH_{pzc}}$). L'évaluation de la présence d'une charge positive ou négative sur la surface du charbon est essentiellement basée sur cette variable . Si le $\mathbf{pH < pH_{pzc}}$, la surface du charbon tend à attirer les cations. Par contre, si le $\mathbf{pH > pH_{pzc}}$ la tendance d'attraction est anionique.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail. Il s'agit donc d'identifier dans un premier temps les fonctions de surfaces du charbon commercial (**TE80**) et de tenter dans un deuxième temps d'élaborer un capteur électrochimique. Pour ce faire, nous avons adopté le plan de travail suivant :

- Revu Bibliographique sur les charbons et leurs applications
- Etude expérimentale :
  1. Caractérisation physico-chimique du charbon commercial.
  2. Identification qualitatives et /ou quantitatives des fonctions de surfaces.
  3. Préparation et caractérisation électrochimique du capteur.

Chapitre I :

Revue Bibliographique sur les charbons actifs

I -1GENERALITES

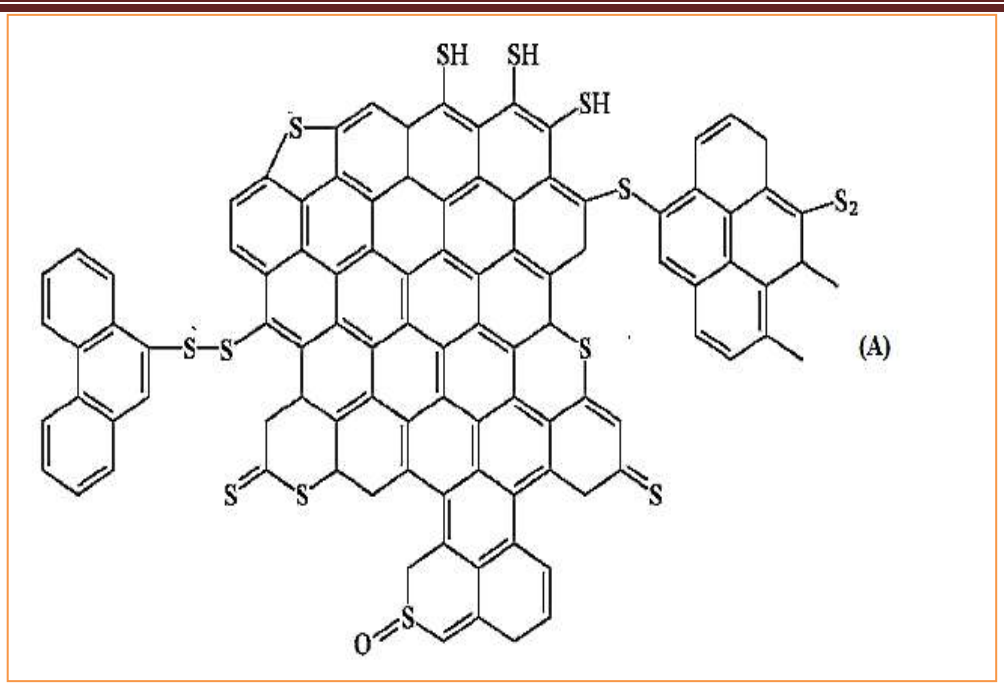
I-1-1 QU'EST-CE QU'UN CHARBON ACTIF.

Le terme charbon actif (**AC**) est couramment utilisé pour décrire les matériaux à base du carbone contenant une structure poreuse interne bien développée. Il est obtenu à partir de matériaux riches en carbone (tel que le bois, le charbon, le coque de noix de coco, etc.) ayant subi une activation physico-chimique. Ceci a pour conséquence l'augmentation de la capacité d'adsorption. Cette caractéristique est définie par un certain nombre de critères dont quelques-uns sont regroupés dans le tableau donné ci-dessous.

Caractéristiques		Unité
Taux d'humidité	définit la teneur en eau du charbon actif	%
Surface spécifique (BET)	définit la surface réelle d'adsorption	m^2/g
Taille des pores	définit la taille des pores du charbon actif	nm
Capacité maximale d'adsorption	La quantité maximale adsorbable par le charbon actif	mg/g
Indice d'iode	définit la microporosité du charbon actif	mg/g
Indice de bleu de méthylène	définit la macroporosité du charbon actif	mg/g
Indice de phenol	L'efficacité du charbon actif sur les molécules aromatiques	mg/g

Tableau1.1 : Critères caractérisant les charbons actifs [2]

Les propriétés absorbantes des charbons actifs sont liées au large spectre de groupes fonctionnels crées à leurs surfaces pendant les processus de carbonisation et d'activation. Il a été constaté que la présence d'hétéroatomes (**O , N , S, P**…etc.) dans la structure du matériau précurseur favorisent la fonctionnalisation de leur surfaces. Quelques exemples de structures de charbon actifs différemment substitués par des groupements fonctionnels sont montrés sur les figures données ci-dessous.



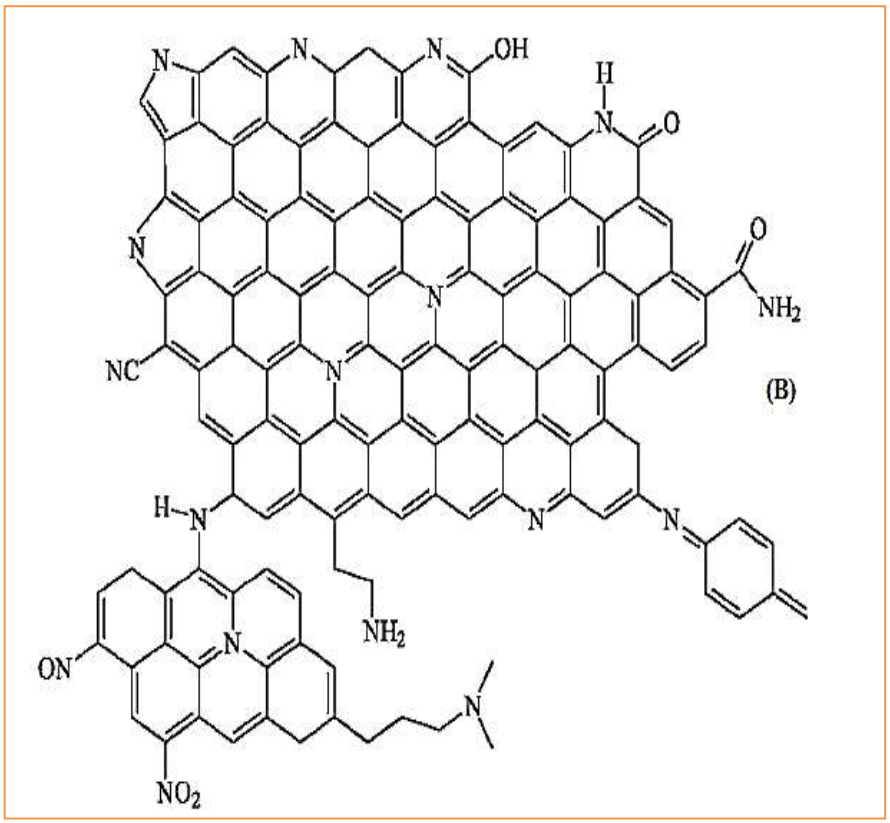
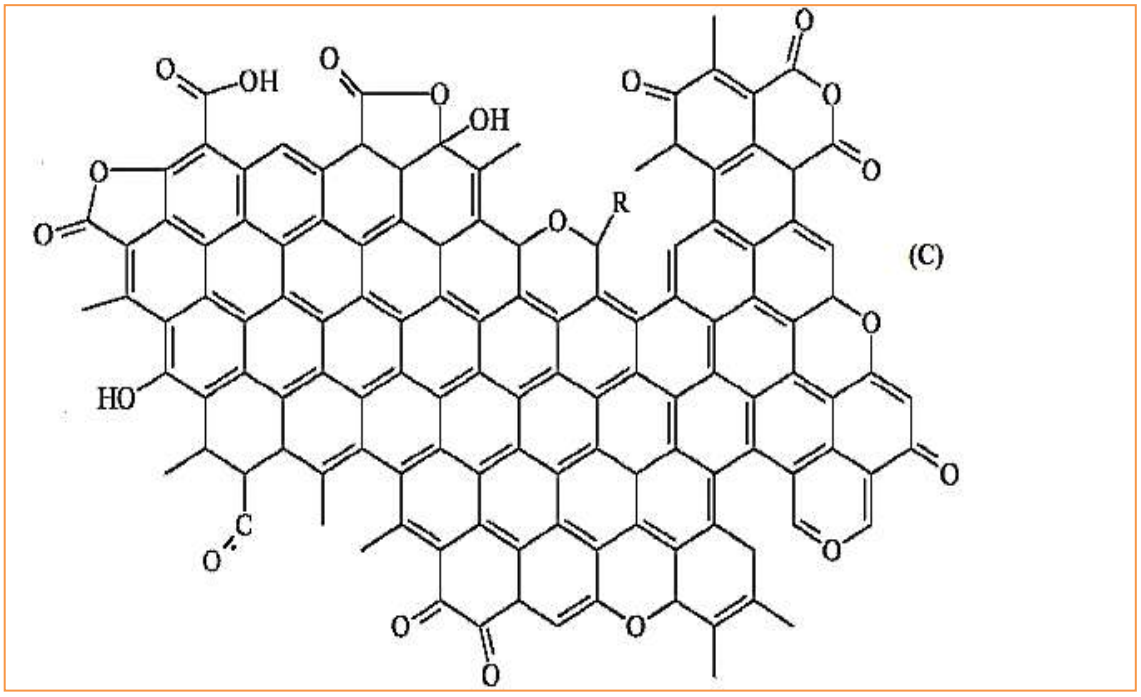


Figure1 .2 : charbons actifs contenant des groupements fonctionnels : (A) à base du soufre. (B) à base d'azote [3].



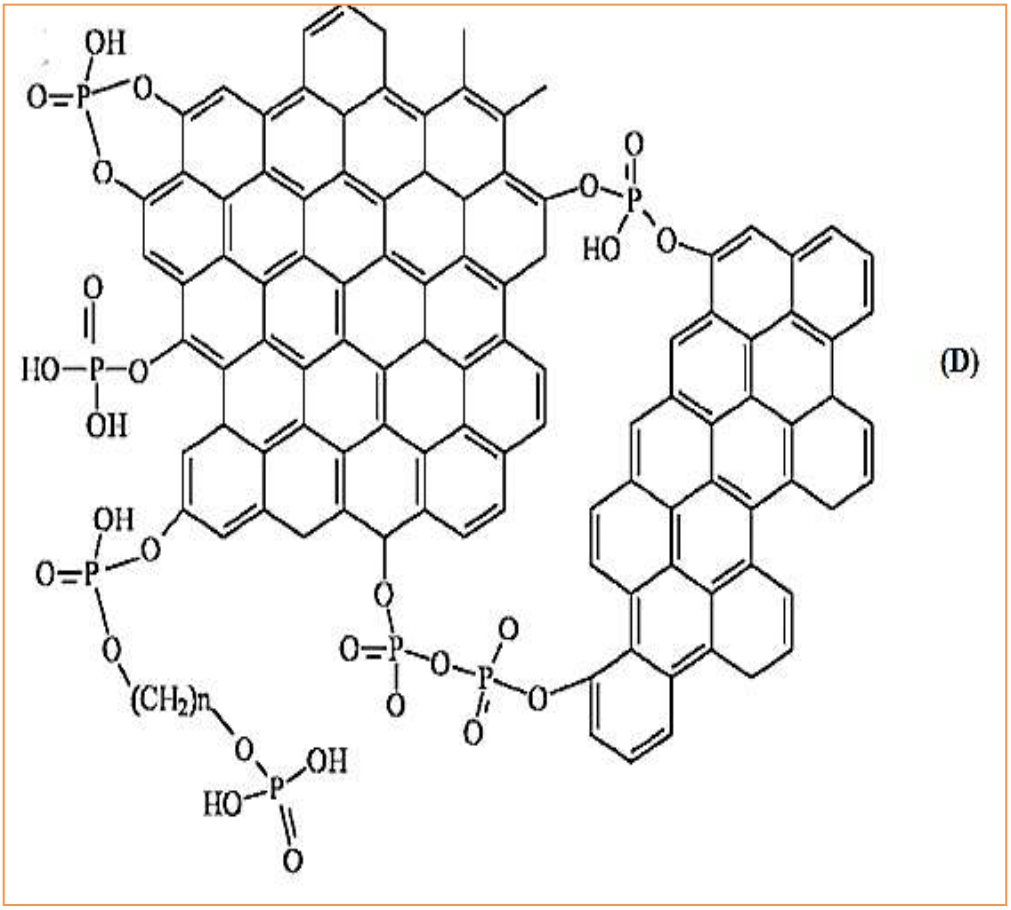


Figure 1.3 : charbons actifs contenant des groupements fonctionnels : (C) à base d'oxygène. (D) à base du phosphore[3].

D'une façon générale et selon l'origine du matériau précurseur les fonctions de surface couramment étudiées dans la littérature sont présentées ci-après :

- **Groupe fonctionnels à base d'oxygène.**

1. Carboxyle
2. Lactone
3. Hydroxyle
4. Carbonyle
5. Quinone
6. Ether
7. Pyrone
8. Anhydride carboxylique
9. Chromène
10. Lactol

- **Groupe fonctionnels à base de soufre.**

1. Sulfide
2. Thiophenol
3. Disulfide
4. Thioquinone
5. Sulfoxide
6. thiolactone

- **Groupe fonctionnels à base d'azote.**

1. Pyrrol
2. Nitrile
3. Amine secondaire
4. Nitro
5. Nitroso
6. Amine tertiaire
7. Pyridine
8. Imine
9. Amide
10. Lactam
11. Pyridone
12. Amine quaternaire.

- **Groupe fonctionnels à base du phosphore.**

1. Pyrophosphate

I-2/PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS.

i. La carbonisation (pyrolyse).

En général, la préparation d'un charbon actif s'effectue en deux étapes. Au cours de la première, le matériau précurseur est carbonisé (ou pyrolysé) sous atmosphère inerte à une température suffisamment élevée (< 800 C°) conduisant à l'élimination de la plupart des éléments non carbonés.

Des sels déshydratants tels que **$CaCI_2$**, **$MgCl_2$** ou **$ZnCl_2$** sont utilisés pour catalyser la carbonisation [4].

ii. L'activation.

Le processus d'activation peut être réalisé selon deux différentes méthodes.

a. Chimique.

Le matériau précurseur est imprégné par un réactif activant et l'ensemble est porté à une température comprise entre 400 et 700C°.Les agents activant les plus utilisés sont l'acide ortho phosphorique (**H_3PO_4**), le chlorure de zinc (**$ZnCl_2$**) ou le chlorure de potassium (**KCl**). A noter que l'activation dans ce cas se fait en une seule étape [5].

b. Physique.

L'activation dans ce cas est réalisée en deux étapes. La première consiste en la soumission du précurseur à une température comprise entre 700 et l000C° sous atmosphère inerte.La matière carbonisée résultante est ensuite gazéifiée partiellement à une température allant de 800 jusqu'à 1100 C° [6].

I-3/ TYPES DE CHARBON ACTIFS.

Les charbons actif existent en deux types : poudre et granulaire.

1.En poudre. le charbon actif Dans ce cas est obtenu soit par pulvérisation ou par broyage. Il est constitué de fines particules dont la taille ne dépasse généralement pas 0,075 mm.

Il existe différentes définitions pour le charbon actif en poudre. Selon la norme **ASTM** (American Society for Testing and Material), les particules de charbon actif dont la taille est inférieure à 0,180 mm sont répertoriées dans la catégorie des poudres. En revanche, selon la norme **CE** (Conseil de la Communauté Européenne) le charbon actif constitué d'au moins 90 % en masse **(% W/W**) de particules ayant une taille inférieure à 0,5 mm est classé comme des poudres.

2.Granulaire.

Le charbon actif granulaire est composé de particules de forme irrégulière, dont la taille varie entre 0,2 et 5 mm. On obtient du charbon actif granulaire en activant le matériau de base directement ou après une étape d'agglomération [7].

I-4/ CHIMIE DE SURFACE DES CHARBONS ACTIFS ET LEURS CARACTERISATION.

La connaissance de la chimie de surface des matériaux carbonés est d'une importance capitale, car les propriétés physicochimiques du carbone sont fortement influencées par la présence d'espèces chimiques à la surface et, par conséquent, la diversité de leurs applications est conditionnée par leurs caractéristiques chimiques.

La caractérisation des surfaces de carbone est couramment réalisée par de nombreuses techniques. Certaines d'entre elles fournissent des informations appropriées sur la composition et la concentration des groupes de surface, tandis que d'autres se concentrent sur la structure cristallographique globale.

Ces techniques, combinées à des analyses chimiques, constituent un outil de recherche puissant pour déterminer la composition et la concentration des fonctionnalités de surface présentes sur les matériaux en carbonés. Le tableau présenté ci-après regroupe les techniques de caractérisation communément utilisées dans ce domaine de recherche [8].

Tableau 1.2 : Techniques de caractérisation des matériaux carbonés

Techniques	Application
Méthode chimique	
Analyse élémentaire	Quantification des hétéroatomes
Titrage de Boehm	Détermination du type et de la quantité des groupes fonctionnels.
Titrage potentiométrique	Description des propriétés acides de surfaces carbonées
pH métrie ,	Détermination de la nature acido-basique des fonctions de surface.
point de charge nulle (**PZC**)	Indicateur de l'état d'oxydation de la surface carbonée.
Méthode spectroscopique	
Spectroscopie infra rouge	Analyse quantitative et qualitative des matériaux carbonés
Spectroscopie photo électronique à rayons X (**XPS**)	Caractérisation des solides et des poudres
spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (**RPE**)	Identification du paramagnétisme des matériaux carbonés

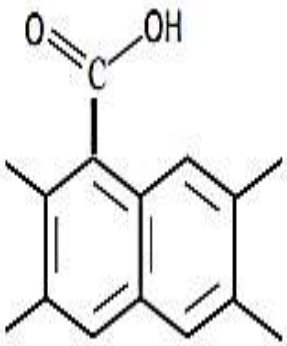
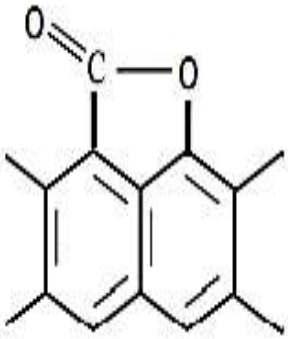
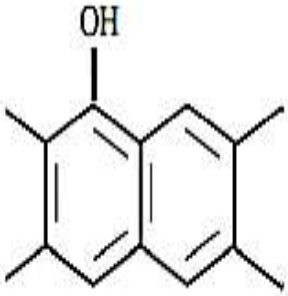
Résonance magnétique nucléaire (RMN)	Etude des arrangements des hétéroatomes
Fluorescence des rayons X (**XRF**)	Détermination qualitative et quantitative des éléments chimiques dont le nombre atomique est supérieur à celui de l'oxygène.
Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (**EDX**)	Détermination des constituent minéraux
Techniques calorimétriques	
Quantification et détermination de la nature des sites hydrophile/hydrophobe par la mesure de la chaleur d'adsorption	
Chromatographie gazeuse inverses (**IGC**)	Evaluation du caractère acido-basique du matériau carboné
Désorption à Température Programmée (**DTP**)	Etude de la stabilité thermique des fonctions de surface.

La technique dont on est intéresse dans cette partie est celle de Boehm.

I.4.1/ Titrage de Boehm.

Cette méthode d'analyse chimique classique est basée sur la neutralisation sélective des groupement fonctionnels en utilisant une série de bases fortes. En pratique , le titrage de Boehm est limité à la détermination des fonctions carboxyliques , lactone et phénol. Les principales réactions mises en jeu sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 1.3 : Détermination des fonctions acides par la méthode de Boehm.

fonction acide	Formule	pK_a	Base utilisée
Carboxylique		5.0–6.4	$NaHCO_3$, Na_2CO_3 et NaOH
Lactonique		6.4–10.3	Na_2CO_3 et NaOH
Phenolic		10.3–13	NaOH seul

Les différentes étapes impliquées dans l'application de cette méthode sont récapitulées dans le tableau suivant .

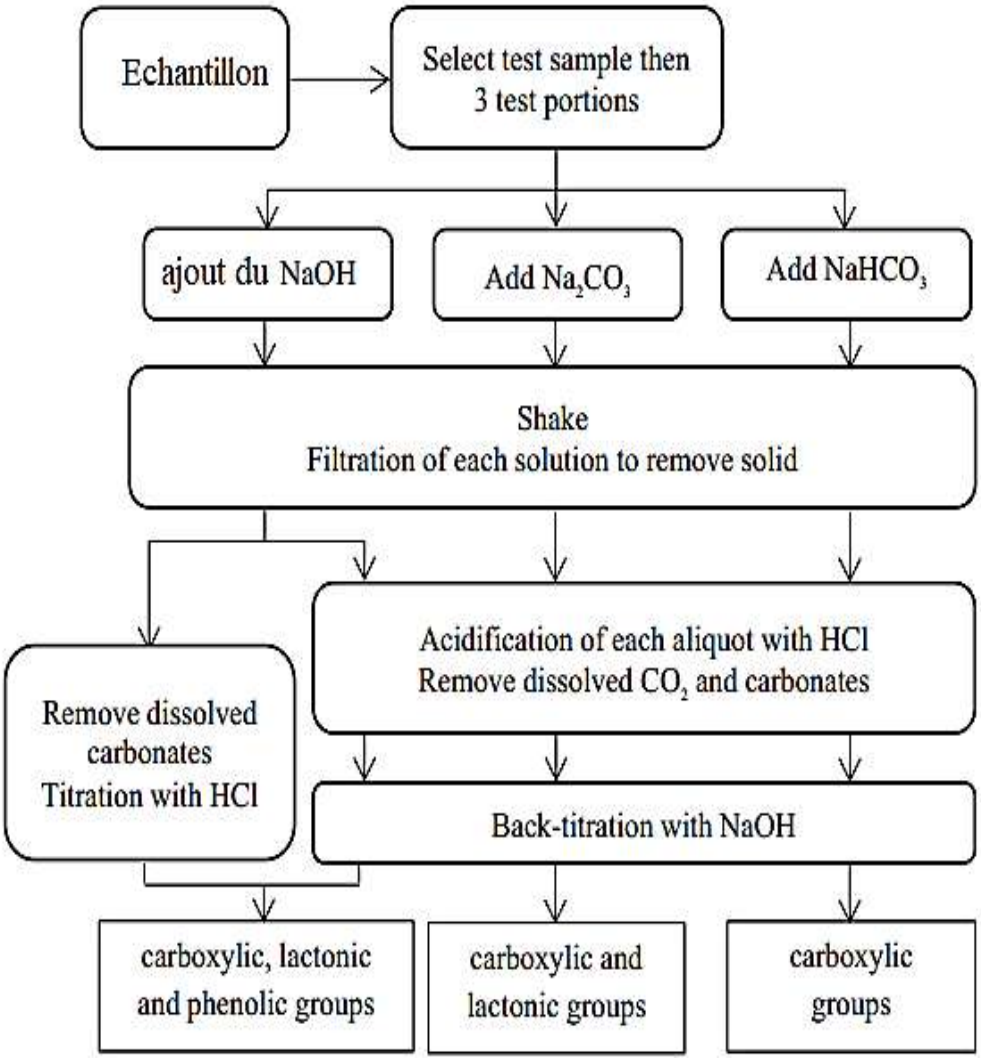
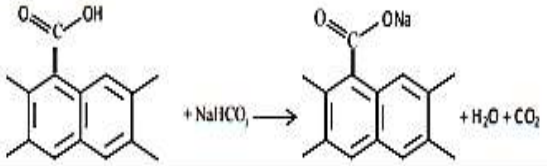
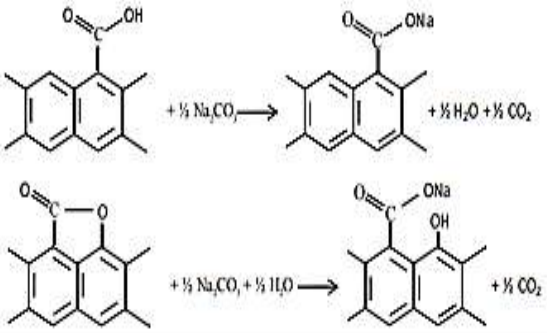
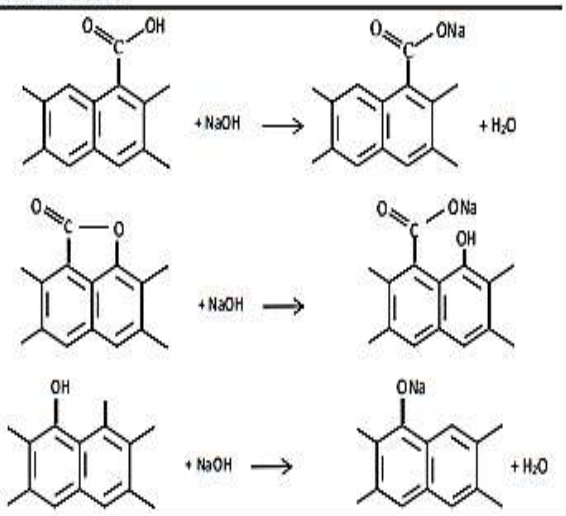


Figure : Schéma générale de différentes procédures d'application de la méthode de Boehm [9].

Comme les fonctions acides sont neutralisées par des bases, la quantité des fonctions acides est calculée en se basant sur les réactions regroupées dans le tableau suivant .

Tableau 1.4 : Réactions de neutralisation acido-basique

	Reactions with the base
$NaHCO_3$	
Na_2CO_3	

	Reactions with the base
NaOH	

Les quantités de matières des différents groupements fonctionnels sont exprimées par les équations suivantes :

$$n_{carboxylic} = n_{acid}(NaHCO_3)$$

$$n_{lactonic} = n_{acid}(Na_2CO_3) - n_{acid}(NaHCO_3)$$

$$n_{phenolic} = n_{acid}(NaOH) - n_{acid}(Na_2CO_3) - n_{acid}(NaHCO_3)$$

I-5/ RÔLE DE LA CHIMIE DE SURFACE DANS LES APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES DES CHARBONS ACTIFS.

Les charbons actifs en raison de leur grande surface et de leur volume de pores élevé sont largement utilisés comme adsorbants, catalyseurs ou supports.

1/ Adsorbant.

Les paramètres texturaux sont les plus importantes caractéristiques des charbons actifs lors de l'étude des phénomènes d'adsorption. La spécificité des forces d'adsorption est basée sur des interactions plus fortes que celles de type **Vander Waals**. Cela inclut les interactions dipole-dipole, les liaisons hydrogène ou les interactions acide-base. Pour que la surface du charbon actif soit capable d'interagir avec les adsorbats, très souvent des modifications de surface doivent être appliquées. Elles conduisent à l'introduction de divers hétéroatomes.

2/ Catalyseur.

Le carbone est capable de catalyser des réactions de surface. L'exemple simple est l'oxydation du dioxyde de soufre. On a découvert que les groupes fonctionnels basiques présents à la surface des carbones non seulement fournissent des centres pour une adsorption physique spécifique mais aussi contribuent à l'oxydation du SO2 en H_2SO4.

3/ Support.

Les charbons actifs, en dépit de leur surface élevée, ne sont pas très souvent utilisés comme supports de catalyseurs dans les procédés industriels à grande échelle. La raison en est la sensibilité de la surface du charbon à l'oxydation à l'air.

Pour les applications industrielles, on utilise généralement des métaux tels que le palladium, le platine, le fer, le ruthénium, le cobalt, le molybdène, le nickel, soit seuls, soit comme catalyseurs bimétalliques. Ils sont introduits par des méthodes d'échange d'ions, d'imprégnation par voie humide ou de dépôt physique en phase vapeur.

Les principales applications du support carbone comprennent les réactions d'hydrogénation (Pd/C, Pt/C, Pt-Fe/C, Fe-Ru /C, Fe-Co/C, Ni/C/Co/C), les réactions d'oxydation (Sn/C, Ni/C), et la catalyse environnementale automobile (Cu/C, Cu-Cr/C) [10].

Partie expérimentale

II -1 Rappels sur les techniques d'analyse

II -1-1 Méthodes Electrochimiques.

L'électrochimie étudie la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique, et vice versa .Certaines techniques électrochimiques sont basées sur des réactions d'oxydation-réduction, telles que potentiomètrie, la coulométrie, l'éléctrogravimétrie et la voltampérométrie. On s'interesse ici à la voltametrie.

II -1-1-1 La voltamétrie.

C'est une technique d'analyse électrochimique. Elle consiste à balayer linéairement une plage de potentiel d'une électrode entre deux limites (**E_0** et **E_P**) tel qu'il est illustré sur la figure suivante.

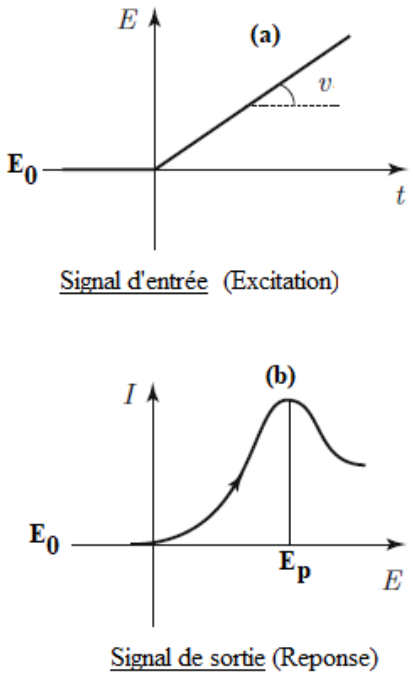


Figure 2.1: Allure des courbes de polarisation variant selon le signal d'entrée.

Le signal d'entrée (**excitant**) peut se présenter sous forme triangulaire. La réponse en courant est présentée sur la figure suivante.

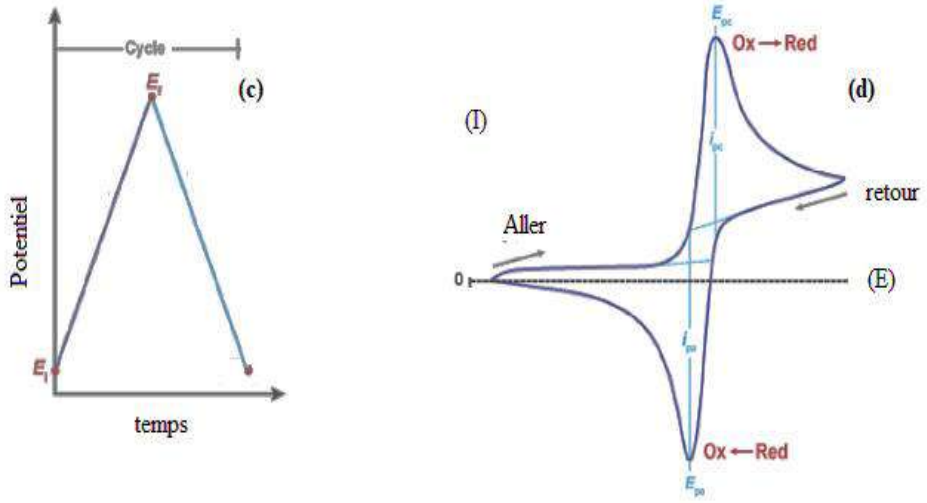


Figure 2.2: Réponse en courant (d) d'un d'une excitation triangulaire (c)d'un système rédox réversible.

Dans le cas d'une voltamétrie cyclique, L'excitation d'entrée aura la forme présentée sur la figure suivante.

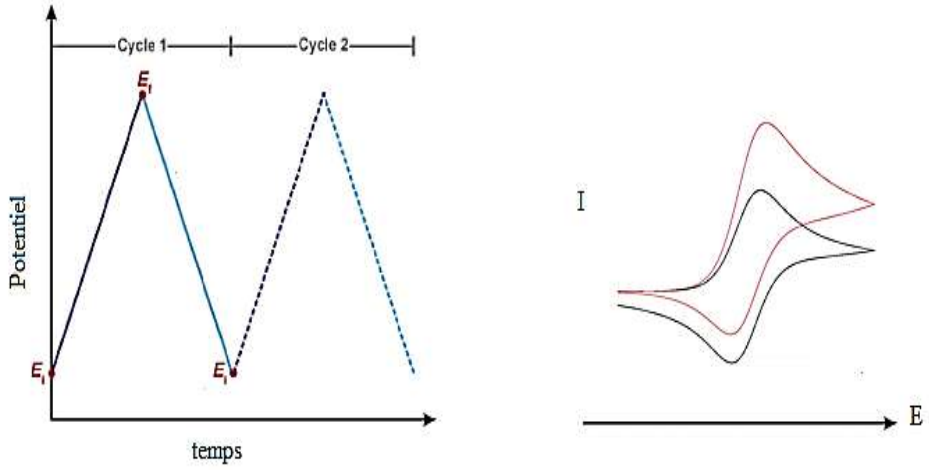


Figure 2.3 : Réponse en courant d'une excitation cyclique d'un système quasi réversible réversible.

Une expérience typique de voltametrie cyclique nécessite trois électrodes :

1. une électrode de travail (**WE**) : souvent de platine, d'or ou de carbone vitreux.
2. Une contre électrode (**CE**)
3. Et une électrode de référence (**Réf**). Le schéma de principe d'un montage à trois électrodes est donné ci-dessous.

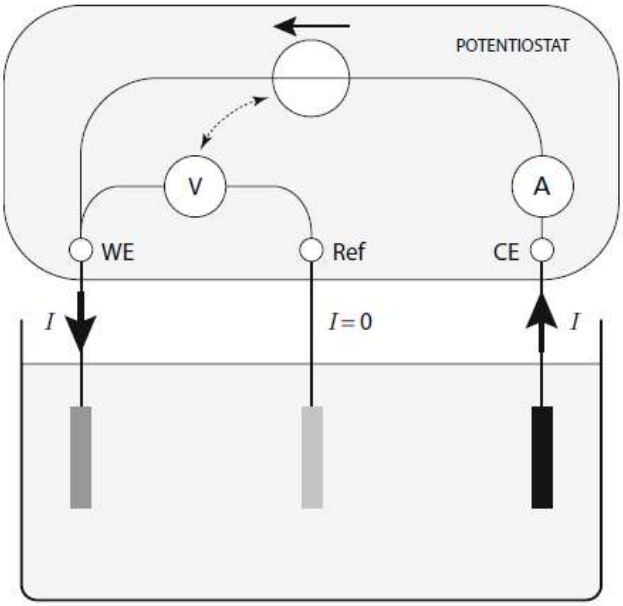


Figure 2.4 : Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.

L'électrode de références couramment utilisée aux laboratoires est celle au calomel saturée représentée sur la figure suivante.

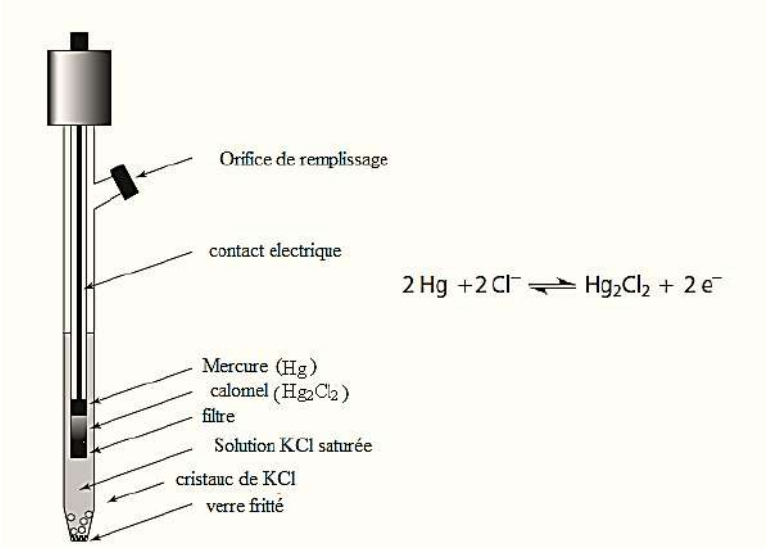


Figure 2.5 : Schéma de principe de l'électrode de référence au calomel saturée.

II -1-2 Méthodes spectroscopiques.

Ces techniques d'analyse reposent essentiellement sur l'étendue d'absorption ou d'émission du rayonnement électromagnétique par l'échantillon à analyser. Elles sont classées en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'onde de la région spectrale. Le rayonnement

électromagnétique est directement proportionnel à son énergie et, par conséquent, à sa fréquence (ν) tel qu'il exprimé par la relation suivante :

$$E = h\nu$$

Les différentes régions d'un spectre électromagnétique sont montrées sur la figure suivante :

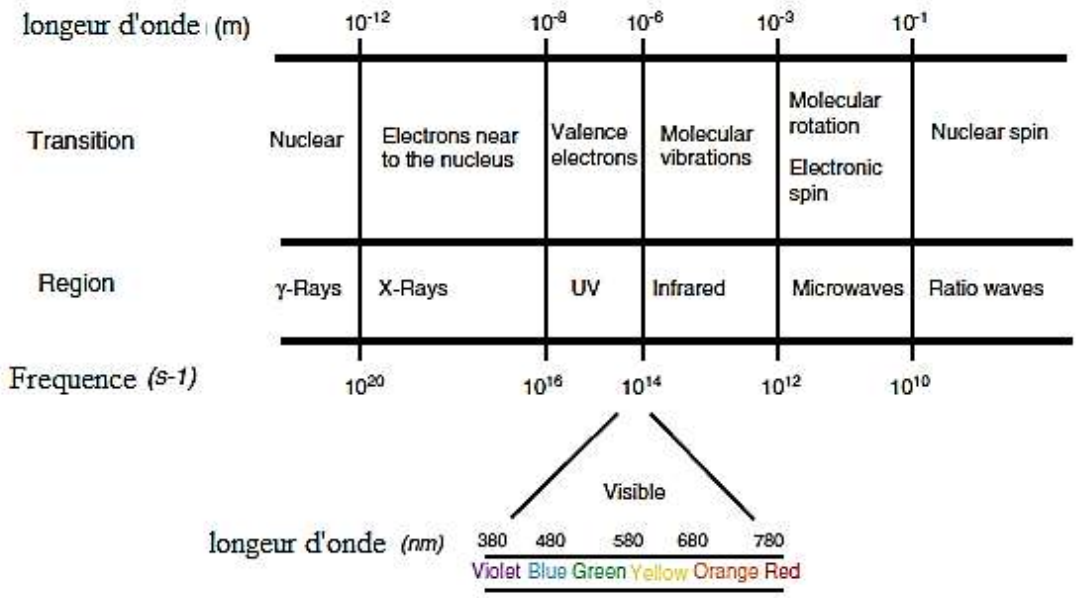


Figure2.6 : Spectre électromagnétique.

II-1-2-1 Spectrophotométrie UV-vis.

Cette technique est largement utilisée pour l'identification structurale des espèces organiques, inorganiques et biologiques. Habituellement, les spectres d'absorption moléculaire sont plus complexes que les spectres d'absorption atomique en raison du nombre plus élevé d'états énergétiques de la molécule par rapport aux atomes isolés.

La spectroscopie d'absorption est principalement utilisée en analyse quantitative des composés organiques possédant des liaisons carbonyle (C=O) ou des doubles liaisons. L'intensité d'absorption à une longueur d'onde donnée est relativement proportionnelle à la concentration de l'analyte. Cette proportionnalité est définie par la relation de Beer-lambert donnée ci-après.

$$A = \varepsilon bc$$

A : absorbance. ***ε :*** Coefficient d'absorption molaire (cm^{-1} .L .mol^{-1}).

b : longueur de la cuve (cm). **C** : la concentration.

Le schéma général de la trajectoire d'une radiation UV-visible est représenté sur la figure suivante.

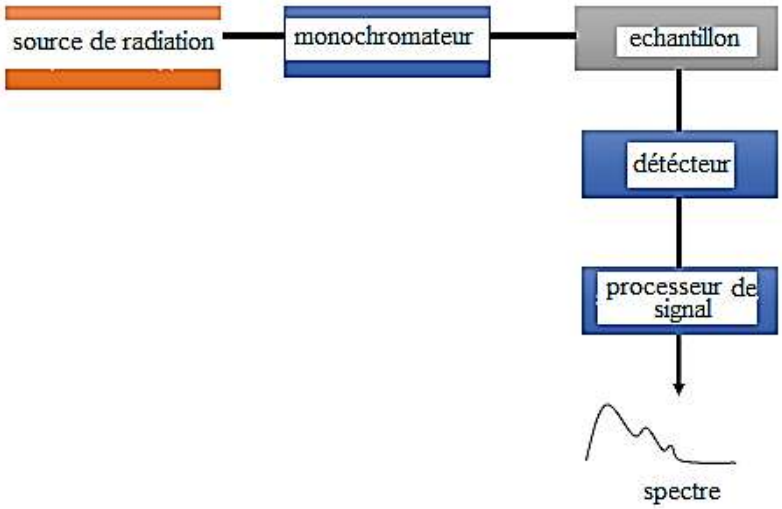


Figure 2.6 : Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-vis.

Dans le tableau donnée ci-dessous sont regroupés les différentes formes de transition électroniques et leurs longueurs d'ondes correspondants de quelques groupement chimiques.

Tableau 2.1 Principales transitions électroniques

groupe fonctionnel	Structure	transitions electronique	λ_{max} (nm),
Carbonyl (ketone)	RR'C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	180 271
Carbonyl (aldehyde)	RHC=O	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	190 293
Carboxyle	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	204
Amide	RC=ONH$_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	208 210
diene conjugée	RCH-CH=CH-CHR	$\pi \rightarrow \pi^*$	250
Aromatic	C_6H_6	$\pi \rightarrow \pi^*$	256

II-1-2-2 Spectroscopie moléculaire infra rouge (IR).

La spectroscopie vibrationnelle fait référence à un type d'interaction du rayonnement avec les états vibratoires des liaisons chimiques. Par conséquent, il n'y a pas de transition électronique. L'identification de composés organiques à partir d'un spectre infrarouge consiste à déterminer la nature des groupements fonctionnels susceptibles d'être présents.

Leurs domaines s'étendent entre 1200 à 3600 cm^{-1}. On examine ensuite le domaine des empreintes digitales compris entre 600 à 1200 cm^{-1} . Le schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre infra rouge à transformer de Fourrier est donné ci-dessous.

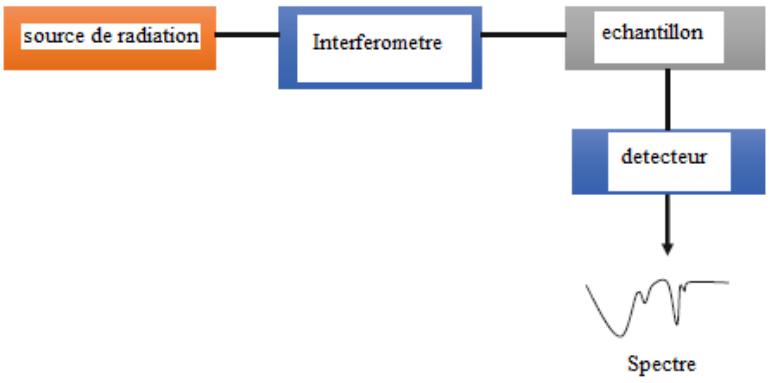


Figure 2.7 : Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un spectromètre infra rouge.

Dans le tableau donné ci-dessous sont regroupés les principales bandes de déformation et d'allongement vibrationnels caractéristiques de quelques groupements chimiques.

Tableau2.2 : bandes de déformation et d'allongement vibrationnel caractéristiques des quelques fonctions chimiques.

Band position (cm^{-1})	Assignment	Intensity
3500–3000	Intramolecular stretching of O–H and N–H	Medium absorption
2940–2900	Asymmetric stretching of aliphatic C–H	Strong absorption
1725–1720	Stretching of C=O in COOH and ketones	Strong absorption
1660–1630	Stretching of amide groups (amide band I) and quinone; C=O stretching of hydrogen bonded to conjugated ketones; stretching of COO^-	Strong absorption
1620–1600	Stretching of aromatic C=C; stretching of COO^-	Medium-to-weak absorption
1460–1450	Stretching of aromatic C–H	Medium absorption
1400–1390	Deformation of O–H and stretching of C–O and OH phenolic; deformation of C–H in CH_2 and CH_3; asymmetric stretching of COO^-	Medium absorption
1170–950	Stretching of C–O in polysaccharides or polysaccharide-like compounds	Strong absorption

II-1-2-3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

C'est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière comme l'illustre l'image donnée ci-dessous.

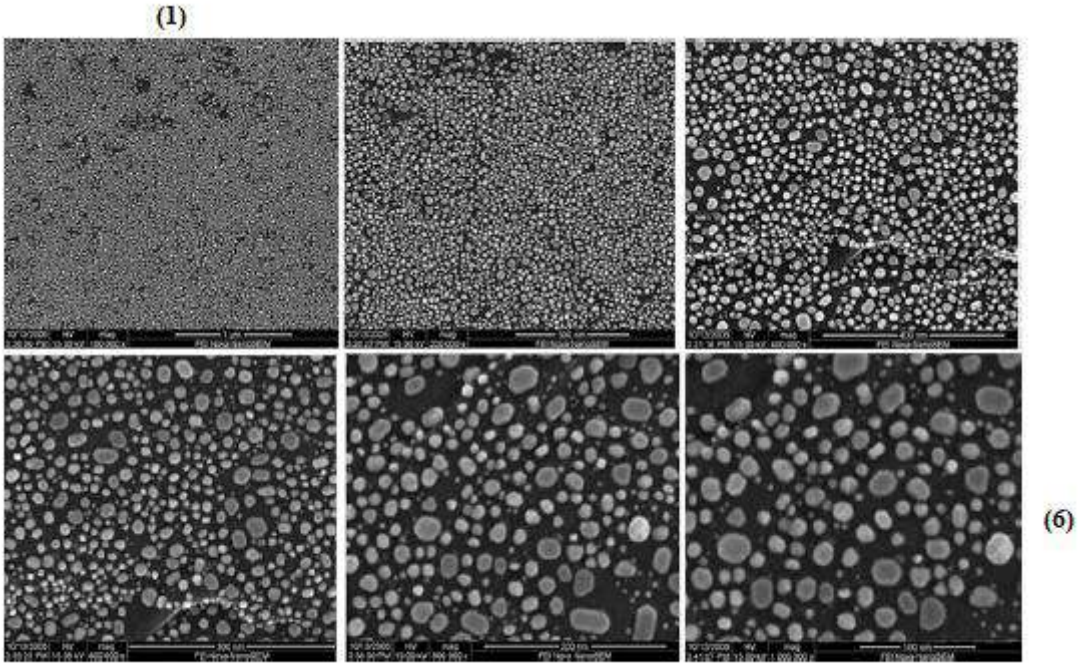


Figure 2.8 : images obtenues par MEB montrant l'ordre d'agrandissement.

La facilité d'utilisation, la préparation généralement aisée des échantillons et l'interprétation simple des images, combinées à une haute résolution, une grande profondeur de champ et la possibilité d'entreprendre des analyses microchimiques et cristallographiques, ont fait du microscope électronique à balayage l'une des techniques de caractérisation les plus répandue.

La figure présentée ci-après est une photographie des principales sections d'un Microscope électronique à balayage.

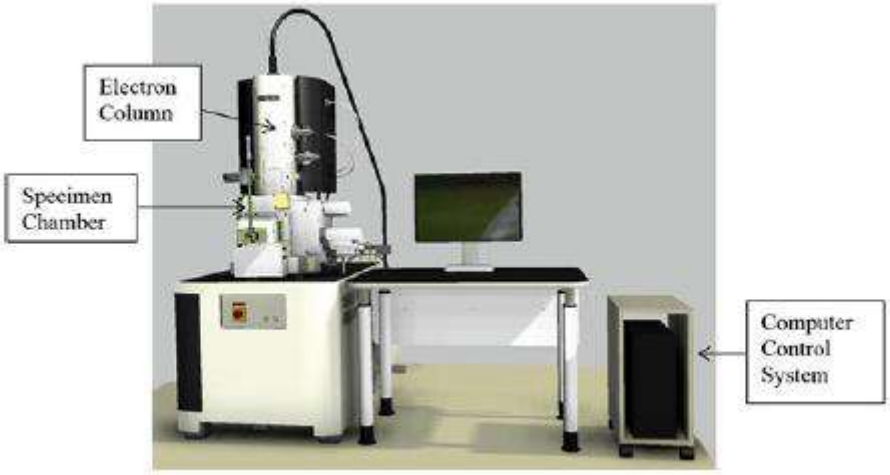


Figure 2.9 : Unités principales d'un **MEB**

Le schéma de principe de fonctionnement d'un Microscope électronique à balayage est donné ci-dessous.

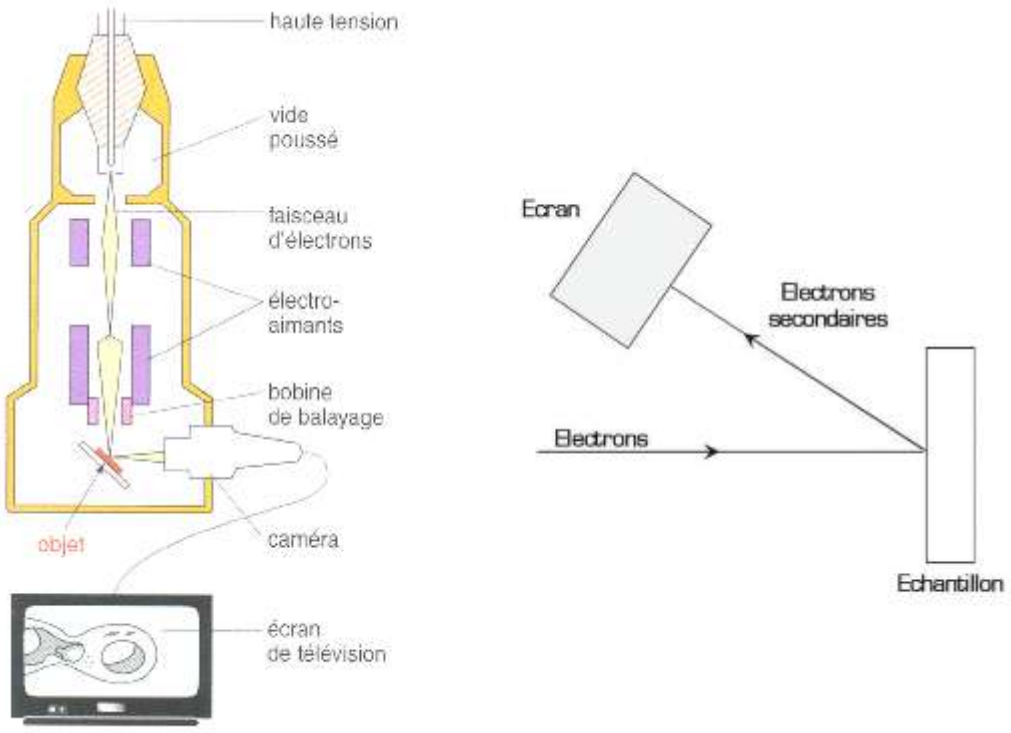


Figure 2.10 : principe de fonctionnement d'un **MEB**

Le **MEB** balaie point par point la surface d'un échantillon par le biais d'un faisceau d'électrons. Le principe de l'imagerie **MEB** est de collecter les électrons secondaires à l'aide d'un champ électrique de faible intensité. Les électrons secondaires proviennent d'une épaisseur inférieure à 10 nm. La résolution de l'image crée sur le détecteur est de l'ordre de 40 A° pour un faisceau incident de 30 A° de diamètre. La dimension du spot dépend de la longueur d'onde des électrons et donc de leurs énergie.

II -2 Identification des fonctions de surface.

Les fonctions de surfaces ont été déterminées selon la méthode de Boehm décrite précédemment. 0.5 g du charbon actif a été placé dans 25 ml des solutions suivantes :

hydroxyde de sodium (0,1N), carbonate de sodium (0,1N), bicarbonate de sodium (0,1N), et acide chlorhydrique (0,1N). Les flacons ont été scellés et agités pendant 24 h.

5 mL de chaque filtrat a été ensuite pipetés et l'excès en base et acide ont été titrés respectivement. L'excès de base par le HCl et le NaOH.

Le nombre de sites acides ont été calculés en supposant que le NaOH neutralise les groupes carboxyle, phénolique et lactonique. Le Na2CO3 neutralise les groupes carboxyle et lactonique . Et le NaHCO3 neutralise uniquement les groupes carboxyle.Le nombre de sites basiques a été calculé à partir de la quantité d'acide chlorhydrique ayant réagi avec le carbone. L'abondance des différentes fonctions surfacique est représentée sur la figure suivante.

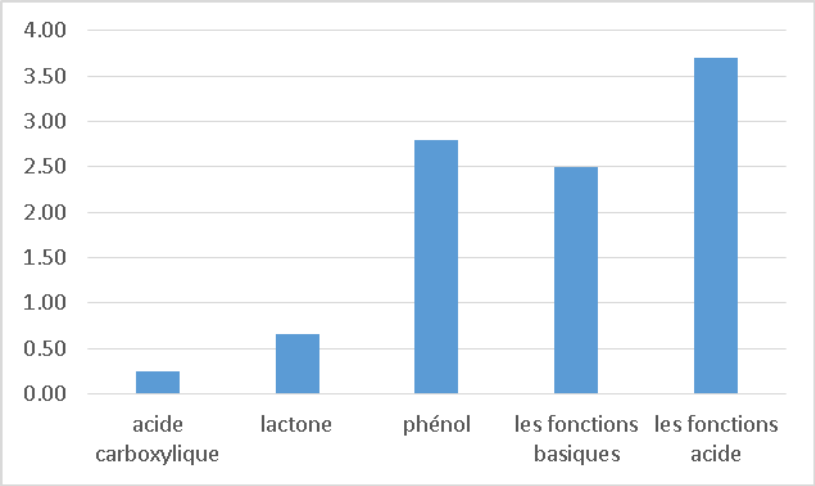


Figure 2.1 : Répartition des différentes fonctions surfacique du charbon actif TEO8O**.**

Il parait d'après la figure précédente que les fonctions acides sont les plus dominantes.

II -2-1 Caractérisation du charbon actif.

Le charbon TEO8O a été caractérisé par spectroscopie essentiellement par spectroscopie infra rouge avec du KBr. Le spectre obtenu est présenté sur la figure suivante :

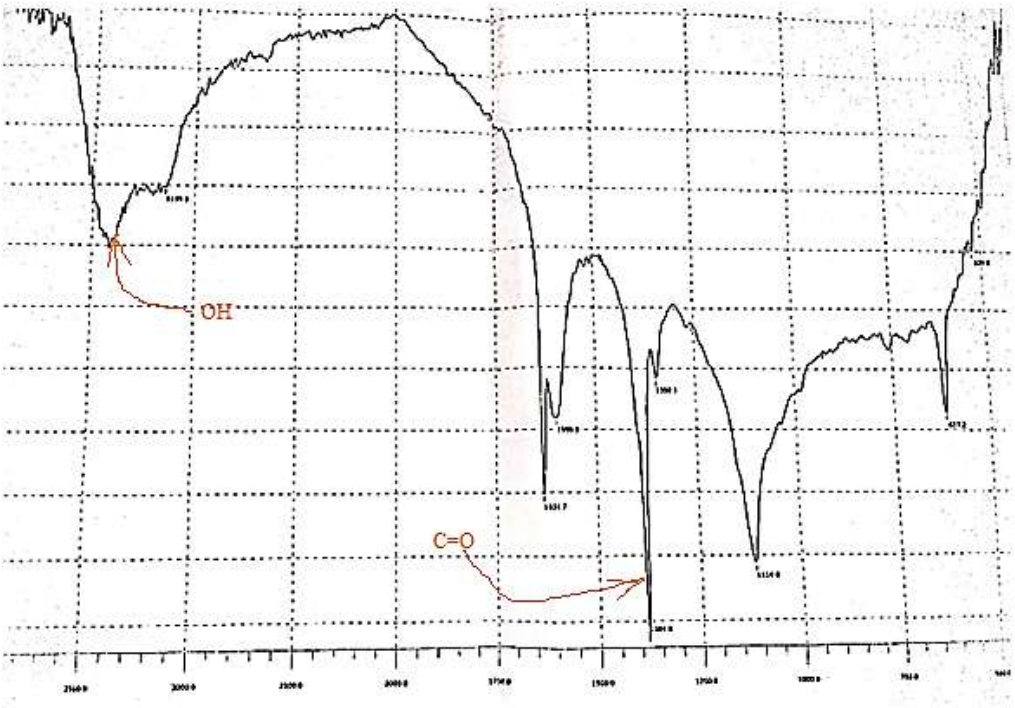


Figure 2.2 : Spectre infra rouge du charbon **TE080**.

Les résultats d'analyse structurale du charbon actif par spectroscopie infrarouge ont montré la présence d'un massif aux alentours de **3400 cm^{-1}** et un pic à **1620 cm^{-1}** correspondant respectivement aux deux groupements hydroxyle (**OH**) et carbonyle (**C=O**) montrés sur la figure précédente. Ces deux groupements sont probablement liés à la présence des deux fonctions phénoliques et lactone précédemment identifiés par la méthode de Boehm.

II-2-2 Préparation de l'électrode modifiée.

Le protocole opératoire consiste à mélanger du charbon actif avec l'huile de paraffine dans des proportions connues.

L'insertion de l'ion métallique dans la masse poreuse du charbon est réalisée par imprégnation dans une solution basique. Il a été constaté que l'ajout des sels métalliques , présentés dans le tableau , conduira une nette variation du pH du milieu réactionnel indiquant qu'une réaction de déprotonation ait eu lieu.

Tableau2.3 : Composition du milieu réactionnel

Ions	Sel métallique	
Zn 2+	ZnCl2	Charbon actif + NaOH + Sel métallique
Mn3+	Mn (CH3COO) 2.4H2O	
Ni2+	Ni(NO3)2.6H2O	
Fe3+	FeCl3	

- Le mécanisme de déprotonation probable est présenté ci-dessous.

$$2(COH) + M^{2+} \leftrightarrow (CO-)_2M^{2+} + 2H^+$$

$$M^{n+} + n[H^+]_{solid} \leftrightarrow [M^{n+}]_{solid} + nH^+$$

- Cette étude a été réalisée en trois différents milieux à savoir :

a. Eau pur.
b. Eau-Méthanol
c. Méthanol pur.

Il s'est avéré d'après cette étude qu'en présence du méthanol seul, la valeur du pH basique mesurée avant ajout d'un sel métallique chute en valeur nettement acide (pH = 1.9). Ceci peut être expliqué par le fait qu'en présence d'une base forte comme la soude , l'ajout du sel au milieu réactionnel conduirait à une déportation in situ des fonctions acides surfaciques et par conséquent une complexation de l'ion métallique ou échange ionique pourrait avoir lieu selon le mécanisme suscité.

En se basant sur ces données expérimentale , nous avons préparé nos électrodes modifiées présentées sur la figure suivante :

Figure 4 : Electrode à base du charbon actif (TE080).

L'électrode modifiée (1) est obtenue en mélangeant de l'huile de paraffine et du charbon TE080 contenant du Fe (3+). La deuxième électrode est le témoin exempt de l'espèce électro active.

II-3 Etude du comportement électrochimique des électrodes.

Cette étude a été réalisé en utilisant le montage à trois électrodes présenté ci-dessous . Les mesures ont enregistrées dans une solution d'acide chlorhydrique en absence de l'espèce électro active prise comme électrode témoin. La deuxième électrode est modifiée par les ions métalliques.

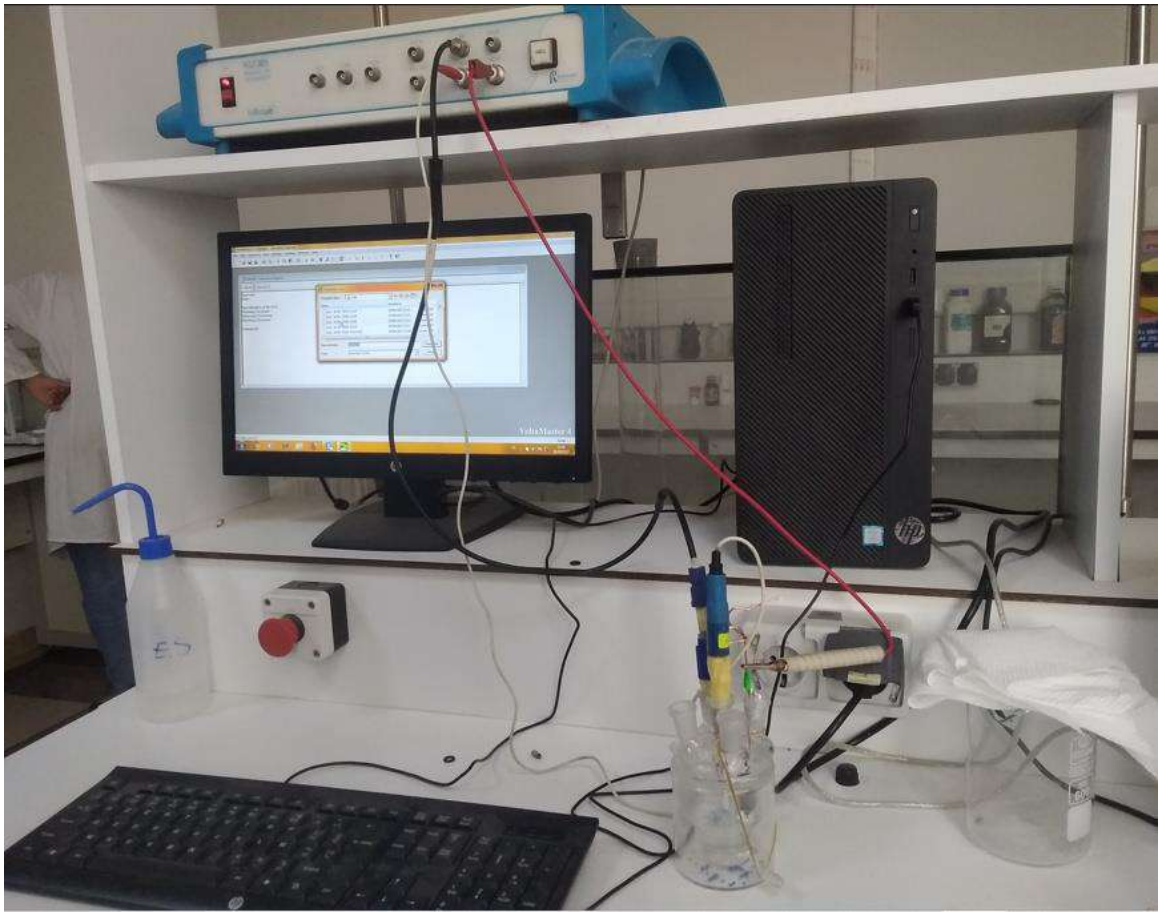


Figure 2.3 : Montage à trois électrodes.

- Le système électrochimique utilisé dans ce cas est composé de :

1. L'électrode modifiée comme travail
2. Le platine comme contre électrode
3. Et l'ECS comme référence.

Nous avons choisi la voltamètrIe cyclique comme technique électrochimique d'analyse. Les courbes obtenues sont présentées ci-dessous.

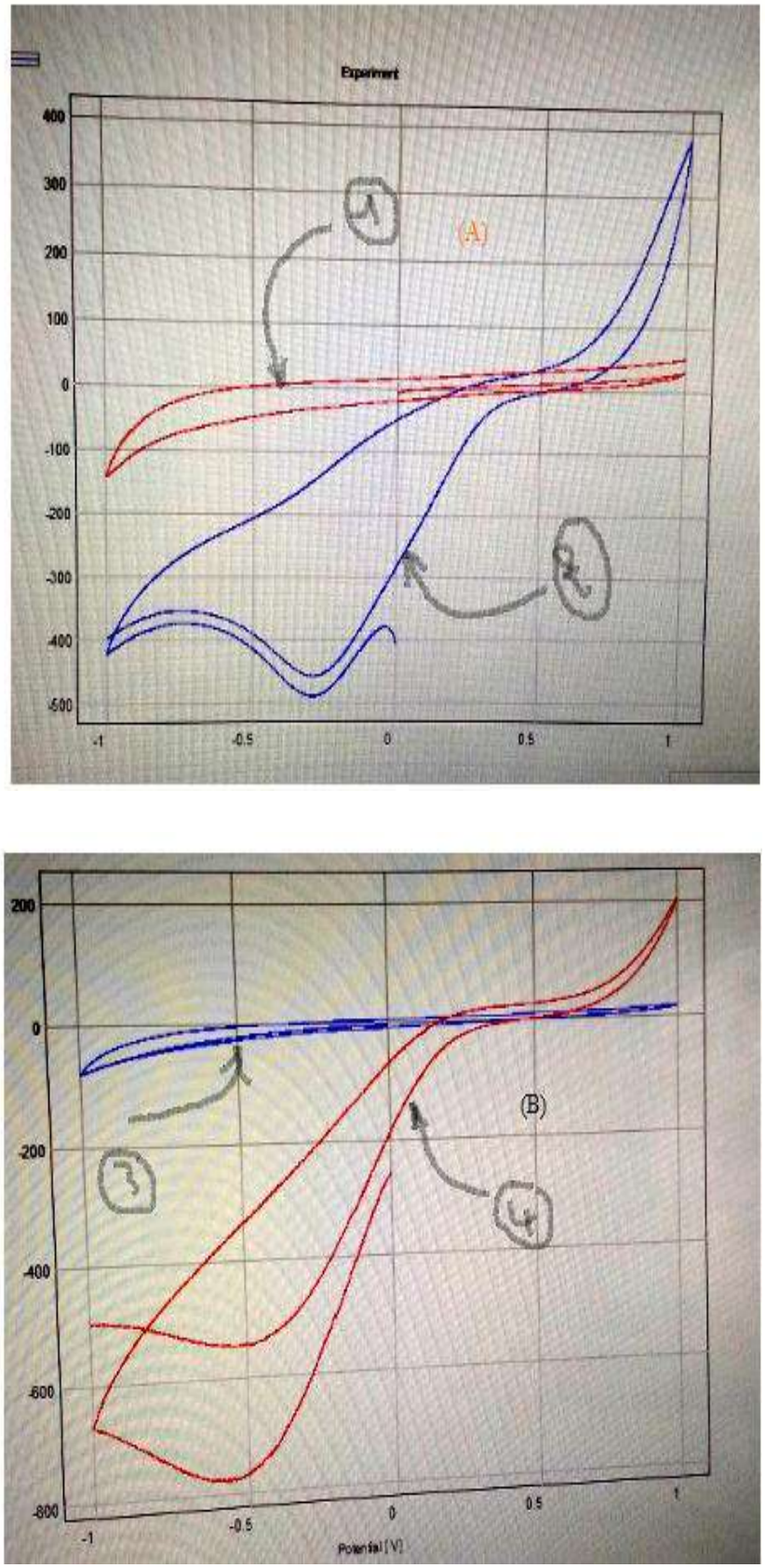


Figure 2.4 : courbes de voltametrie cycliques obtenues en milieu aqueux contenant de l'acide chlorhydrique (HCl).

- Les courbes de voltametrie cyclique représentées sur la figure 6-A (1) ont été obtenues en présence de l'électrode témoin. Il est évident que l'électrode est stable dans la plage du potentiel allant de -1 à +1 V . L'addition des ions ferreux dans le mélange donnera la courbe 6-A (2) .

- Les courbes de voltametrie cyclique représentées sur la figure 6-B (3) ont été obtenues en présence de l'électrode modifiée. Il est évident que l'électrode est stable dans la plage du potentiel . Aucun signal indiquant la présence des ions ferreux n'a été observé. L'addition des ions ferreux dans le mélange donnera la courbe 6-B (4). L'analyse préliminaire à titre comparatif des deux courbes stipule que les ions ferreux n'ont pas été retenus dans le charbon actif ou bien qu'ils existent à des faibles concentrations.

Conclusion

Conclusion

Au terme de ce travail modeste , nous avons tenté d'élaborer une électrode modifiée à base du charbon actif TE080 par la fixation des ions ferreux sur sa surface .

- L'étude qualitative des fonctions de surface nous a permis de mettre en évidence différents groupements fonctionnels ou le caractère acide est prédominent . Les variations du pH du milieu réactionnel en présence des différents sel métalliques indiquerait qu'une réaction de complexation ou déprotonation ait lieu.

- L'étude électrochimique par voltametrie cyclique a montré que l'électrode modifiée est stable en milieux acide.

References Bibliographiques

Référencés Bibliographique

[1]. Boehm HP. **Carbon 32** (1994)759

[2]. M.O.corapcioglu, **Carbon 25** (1987)569

[3]. De BICOCCHI.**Les polluants et les techniques d'épuration des fumées**(2009) 304

[4] Roop Chand Bansal.**Activatedcarbon adsorption** (2005)

[5] M.S. Hong, **Electrochem. Solid State Lett.,** 5 (2002) 227.

[6] T. Brousse, **J. Electrochem. Soc**, 151 (2004) 614.

[7] Grigoriocrini. **Traitement et épuration des eaux industrielles polluées** (2007)

[8] Francis Meunier.**Adsorption- Aspects théoriques-Les techniques de l'ingénieur- J2730**(2003)

[9] **Boehm HP. Advancse in catalysis(1966) 179**

ANNEXE

Materiel de Réactifs

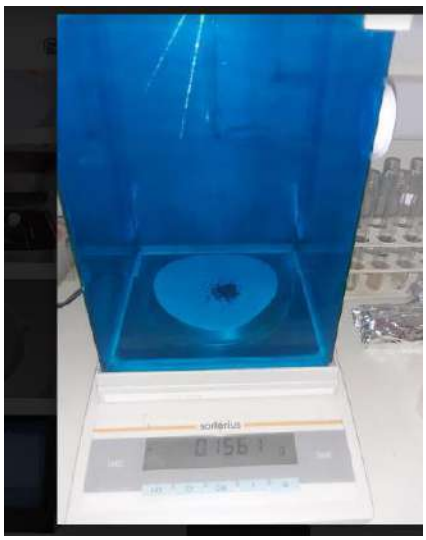
- **REACTIFS**
  1. Bicarbonates de sodium ($NaHCO_3$)
  2. Carbonate de sodium (Na_2CO_3)
  3. Hydroxyde de sodium (NaOH)
  4. Sel métalliques (Zn , Mn , Fe , Cd, Cu)
- **Materiel**
  1. Balance
  2. Conductimètre
  3. pH mètre
  4. Bain –Marie
  5. Thermomètre
  6. Mortier
  7. Papier filtre
  8. Four
  9. Agitateur magnétique
  10. Filtre seringue (u=0.45um)
  11. Spectrophotomètre à transformer de Fourrier(FTIR 8300)
  12. VoltalabPGZ 301 muni d'un système à trois électrodes.

Conductimètre

Spectrophotomètre (FTIR 8300)

Bain-Marie

Mortier



Balance

Système d'agitation

Voltalab PGZ 301