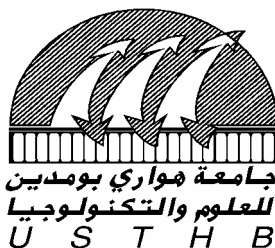


N° d'ordre : 16/2006-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE  
(U.S.T.H.B.)  
Faculté de chimie



## Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : **CHIMIE**

Option : Chimie Physique et Théorique

Par :

**Mr. TEMDRARA Larbi**

Thème :

**ETUDE DES PROPRIETES D'ADSORPTION D'UN COMPOSE  
LIGNOCELLULOSIQUE ACTIVE CHIMIQUEMENT, PAR LES  
TECHNIQUES D'ADSORPTION ET DE CALORIMETRIE D'IMMERSION.**

Soutenu publiquement le 18/11/ 2006, devant le membre jury composé de :

Mr. M. H. GUERMOUCHE, Professeur à l'USTHB,	Président.
Mr. A. Y. BADJAH-HADJ-AHMED, Professeur à l'USTHB,	Examinateur.
Mme. F. ADDOUN, Professeur à l'USTHB,	Examinatrice.
Mr. A. ADDOUN, Professeur à l'USTHB,	Directeur de Thèse.



*À la mémoire de mon grand-père.*

*À ma grand-mère, ma mère et mon père.*

*À mes frères et sœurs.*

*À mes amis et collègues.*

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Etude Physico-chimique des Matériaux et Application à l'Environnement de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), sous la direction de Mr. A. ADDOUN, Professeur à l'USTHB à qui je témoigne mes plus chaleureux remerciements pour avoir initié et dirigé ce travail tout en me témoignant sa confiance.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur H.GUERMOUCHE, Professeur à L'USTHB, qui me fait l'honneur de présider le Jury de ce Mémoire.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur A. Y. BADJAH-HADJ-AHMED, Professeur à l'USTHB, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Comme, je remercie vivement Madame F. ADDOUN, Professeur à l'USTHB, qui a bien voulu être membre du jury et juger ce travail.*

*Je remercie également tous mes collègues de Laboratoire et tout ceux qui ont contribué de près et de loin à réaliser ce travail.*

## Symboles et abréviations utilisées :

- **NO** : noyaux d'olives.
- **CN 600** : carbonisation des noyaux d'olives à 600°C avec une heure de palier.
- **CNZ 600** : carbonisation des noyaux d'olives imprégnés par  $ZnCl_2$  à 600°C avec une heure de palier.
- **CNK 600** : carbonisation des noyaux d'olives imprégnés par KOH à 600°C avec une heure de palier
- **CNZ 600(14,831mmol/g)** : carbonisation des noyaux d'olives imprégnés par un taux de 14,381mmol de  $ZnCl_2$  /g NO à 600°C.
- **CNK600(14,831mmol/g)** : carbonisation des noyaux d'olives imprégnés par un taux de 14,381mmol de KOH /g NO à 600°C.
- **Ox(6N)(2H)(80°C)** : charbon actif [CNZ 600(14,831mmol/g)] oxydé par une solution du  $HNO_3$  (6N) à 80°C pendant 2 heures.
- **Ox(6N)(2H) sous reflux**: charbon actif [CNZ 600(14,831mmol/g)] oxydé par une solution du  $HNO_3$  (6N) sous reflux pendant 2 heures.
- **Ox(6N)(3H) sous reflux**: charbon actif [CNZ 600(14,831mmol/g)] oxydé par  $HNO_3$  (6N) sous reflux pendant 3 heures.
- **$-\Delta H_i(C_6H_{12})$**  : enthalpie d'immersion de charbon actif dans le cyclohexane.
- **$-\Delta H_i(H_2O)$**  : enthalpie d'immersion de charbon actif dans l'eau.
- **$S_{BET}$**  : Surface spécifique déterminée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller.
- **BM** : Bleu de méthylène.

# **TABLE DES MATIERES**

## TABLE DES MATIERES

<b>I. INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>II. PARTIE THEORIQUE</b> .....	2
II-1. GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF.....	2
II-1.1. Structure du charbon actif.....	3
II-1.1.a. Structure physique.....	3
II-1.1.b. Structure chimique.....	4
II-1.2. Texture poreuse.....	6
II-1.3. Modification de la structure chimique du charbon actif.....	7
II-2. PHENOMENE D'ADSORPTION.....	8
II-2.1. Définition.....	8
II-2.2. Isothermes d'adsorption de gaz.....	9
II-2.3. Théories de l'adsorption de gaz.....	11
II-2.3.1. Théorie de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T).....	11
II-2.3.2. Théorie de Dubinin.....	12
II-2.4. Modèles d'adsorption en phase aqueuse.....	14
II-2.4.a. Modèle de Langmuir.....	14
II-2.4.b. Modèle de Freundlich.....	15
II-3. ENTHALPIE D'IMMERSION.....	15
II-3.1. Définition.....	15
II-3.2. Surface externe.....	16
<b>III. PARTIE EXPERIMENTALE</b> .....	17
III-1. PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS.....	17
III-1.1. Préparation des noyaux d'olives pour le processus d'activation.....	17
III-1.2. Activation par $ZnCl_2$ et KOH.....	17
III-2. OXYDATION DU CHARBON ACTIF.....	19
III-2.1. Oxydation à ébullition sous reflux.....	19
III-2.2. Oxydation à température modérée.....	19
III-2.3. Dosage des fonctions acides selon la méthode de Boehm.....	19

III-3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS PREPARES.....	20
III-3.1. Etude de la texture poreuse par la microscopie électronique à balayage (MEB).....	20
III-3.2. Détermination des isothermes d'adsorption de gaz.....	20
III-3.3. Mesure des enthalpies d'immersion.....	22
III-4. ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE EN PHASE AQUEUSE.....	24
III-4.1. Courbe d'étalonnage.....	25
III-4.2. Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène.....	25
III-4.3. Isothermes d'adsorption.....	25
<b>IV. RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>26</b>
IV-1. RENDEMENT.....	26
IV-2. ACTIVATION DES NOYAUX D'OLIVES PAR ZnCl <sub>2</sub> .....	28
IV-2.1. Caractérisation par la technique d'adsorption d'azote.....	28
IV-2.2. Caractérisation par la technique de calorimétrie d'immersion dans le cyclohexane (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ).....	31
IV-3. ACTIVATION DES NOYAUX D'OLIVES PAR KOH.....	33
IV-3.1. Caractérisation par la technique d'adsorption d'azote.....	33
IV-3.2. Caractérisation par la technique de calorimétrie d'immersion dans le cyclohexane.....	35
IV-4. Etude comparative des deux adjuvants (ZnCl <sub>2</sub> , KOH) dans le développement de la porosité des charbons actifs.....	37
IV-4.1. A partir des isothermes d'adsorption et de calorimétrie d'immersion.....	37
IV-4.1. A partir des observation au MEB.....	41
IV-5. ETUDE DE LA MODIFICATION DE LA TEXTURE POREUSE DU CNZ600(14,381mmol/g) PAR L'ACIDE NITRIQUE.....	43
IV-5.1. Détermination de l'acidité totale, des charbons actifs oxydés par la méthode de Boehm.....	43
IV-5.2. Caractérisation des charbons oxydés par la technique d'adsorption d'azote.....	44
IV-5.3. Caractérisation des charbons oxydés par la technique de la calorimétrie d'immersion.....	47
IV-5.3.a. Enthalpies d'immersion dans le cyclohexane.....	48

IV-5.3.b. Enthalpies d'immersion dans l'eau.....	49
<b>IV-6. ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE SUR LES DIFFERENTS CHARBONS ACTIFS.....</b>	<b>51</b>
IV-6.a. Détermination de la courbe d'étalonnage.....	51
IV-6.b. Détermination de la quantité adsorbée.....	52
IV-6.c. Cinétiques d'adsorption.....	53
IV-6.d. Isothermes d'adsorption.....	54
<b>V. CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>60</b>
<b>VII. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>62</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

## I. INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont fortement chargés de colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture; de ce fait, les eaux de rejet se trouvent très concentrées en colorants. Le procédé d'élimination de ces produits, le plus utilisé, est la technique d'adsorption. Le charbon actif est, généralement, l'adsorbant le plus communément employé, dans la purification de l'eau et de l'air, et la décoloration des liquides organiques; mais il reste très coûteux.

Ces dernières années, la recherche dans le milieu poreux est particulièrement orientée vers la valorisation des déchets industriels et agroalimentaires (résidus pétroliers, bois, noyaux de dattes,...) en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux, la décoloration des liquides,... Ces déchets sont produits, chaque jour, en énormes quantités dans plusieurs pays et rejetés dans la nature.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés de valoriser un matériau local "noyaux d'olives" en vue de son utilisation comme adsorbant. Le procédé de l'activation de ce matériau est nécessaire pour la production de charbons actifs caractérisés par une porosité très développée ; en effet, l'activation a pour but d'accroître les paramètres texturaux (surfaces spécifiques et volume poreux) du précurseur.

Le travail que nous avons entrepris se rapporte donc à l'étude des propriétés d'adsorption d'un composé lignocellulosique local (noyaux d'olives) activé chimiquement, par les techniques d'adsorption et de calorimétrie d'immersion.

Les résultats de notre travail sont présentés comme suit :

- dans la première partie, nous exposerons les généralités sur le charbon actif, le phénomène d'adsorption et les théories utilisées pour la caractérisation de la texture poreuse des charbons.
- dans la deuxième partie, nous présenterons nos travaux relatifs à la préparation de charbons actifs, à la modification de leur texture poreuse et leur structure chimique par l'acide nitrique, et à l'adsorption du bleu de méthylène.
- dans la troisième partie, nous donnerons l'interprétation des résultats obtenus.
- enfin, nous terminons cet exposé par une conclusion générale.

# **PARTIE THEORIQUE**

## II. PARTIE THEORIQUE

### II-1. GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF

Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé. Il est constitué d'un matériau carboné amorphe doté d'une porosité très développée. Il peut être obtenu par pyrolyse du bois, noyaux d'olives, noyaux de dattes, résidus pétroliers et, en général, de matériaux contenant du carbone organique.

La carbonisation des composés lignocellulosiques a été étudiée par plusieurs auteurs [1,2] qui ont abouti aux résultats suivants :

- la dégradation principale du précurseur a lieu dans la gamme de température, 200-350°C, avec évolution de H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, aldéhydes,...etc.
- la distillation des hydrocarbures plus lourds (goudrons) a lieu dans la gamme 350-500°C.
- la perte de masse est relativement faible au-dessus de 500°C, indiquant ainsi que les transformations physico-chimiques sont pratiquement terminées et que la structure de base est déjà formée.

L'activation dont le but est de développer la texture poreuse du précurseur, peut être chimique ou physique.

**L'activation chimique**, est généralement effectuée par pyrolyse des matières premières (noyaux d'olives, noyaux de dattes,...), en présence d'agent chimique (ZnCl<sub>2</sub>, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,...), à des températures comprises entre 400 et 800°C.

**L'activation physique** consiste en une oxydation à haute température (800-1100°C) du matériau de départ par un agent gazeux (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>,...). L'activation physique, s'effectue en deux étapes :

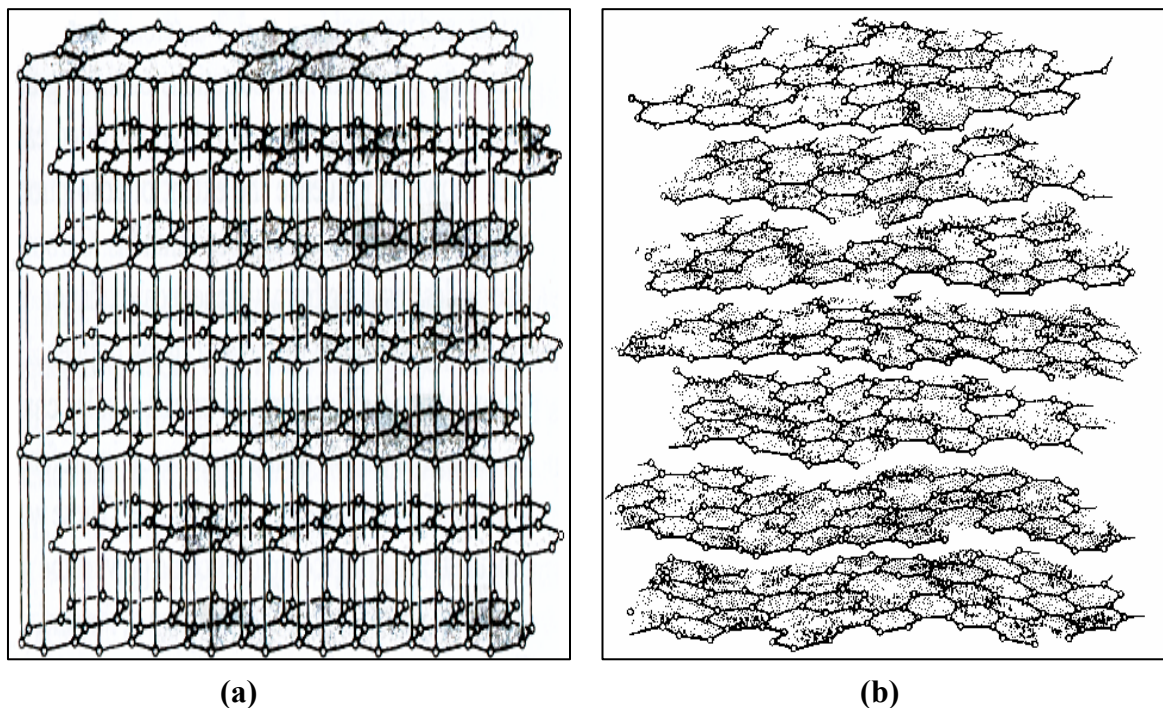
- la première, dite carbonisation, est en général menée à des températures relativement modérées. Le but de cette étape est l'élimination des composés organiques volatils.
- lors de la seconde étape, le matériau subit une activation poussée par traitement au dioxyde de carbone ou à la vapeur d'eau, dans le but d'élargir les pores et d'augmenter la surface spécifique.

## II-1.1. Structure du charbon actif :

### II-1.1.a. Structure physique :

Des études aux diffractions de rayons X [3,4], ont montré que la structure du charbon actif est constituée par des microcristallites en cycles hexagonaux fusionnés à des atomes de carbone (forme turbostratique), avec une structure similaire au graphite (figure 1).

Le charbon actif ne possède pas l'arrangement hexagonal du graphite avec empilement des plans de base (figure 1.a). Ces plans sont désorientés les uns par rapport aux autres, ce qui confère aux charbons actifs une structure de type turbostratique (figure 1.b).



**Figure 1 :** Comparaison d'un réseau tridimensionnel de graphite (a) avec une structure turbostratique (b). [5]

La structure interne du charbon actif est constituée d'un assemblage aléatoire de "cristallites" de type graphitique, appelés "Unités Structurales de Base" (USB) (figure 2).

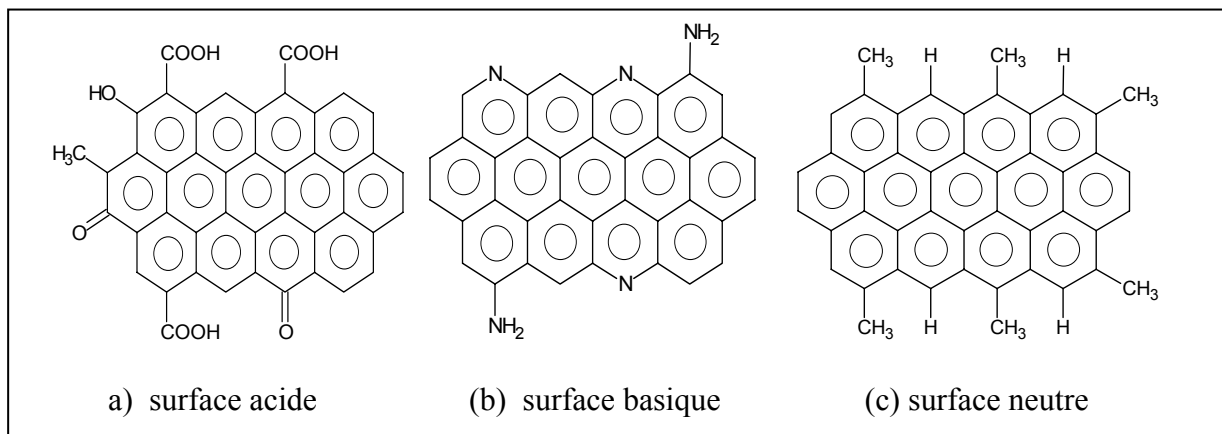


**Figure 2 :** Représentation schématique de la microstructure du charbon actif [6].

### II-1.1.b. Structure chimique :

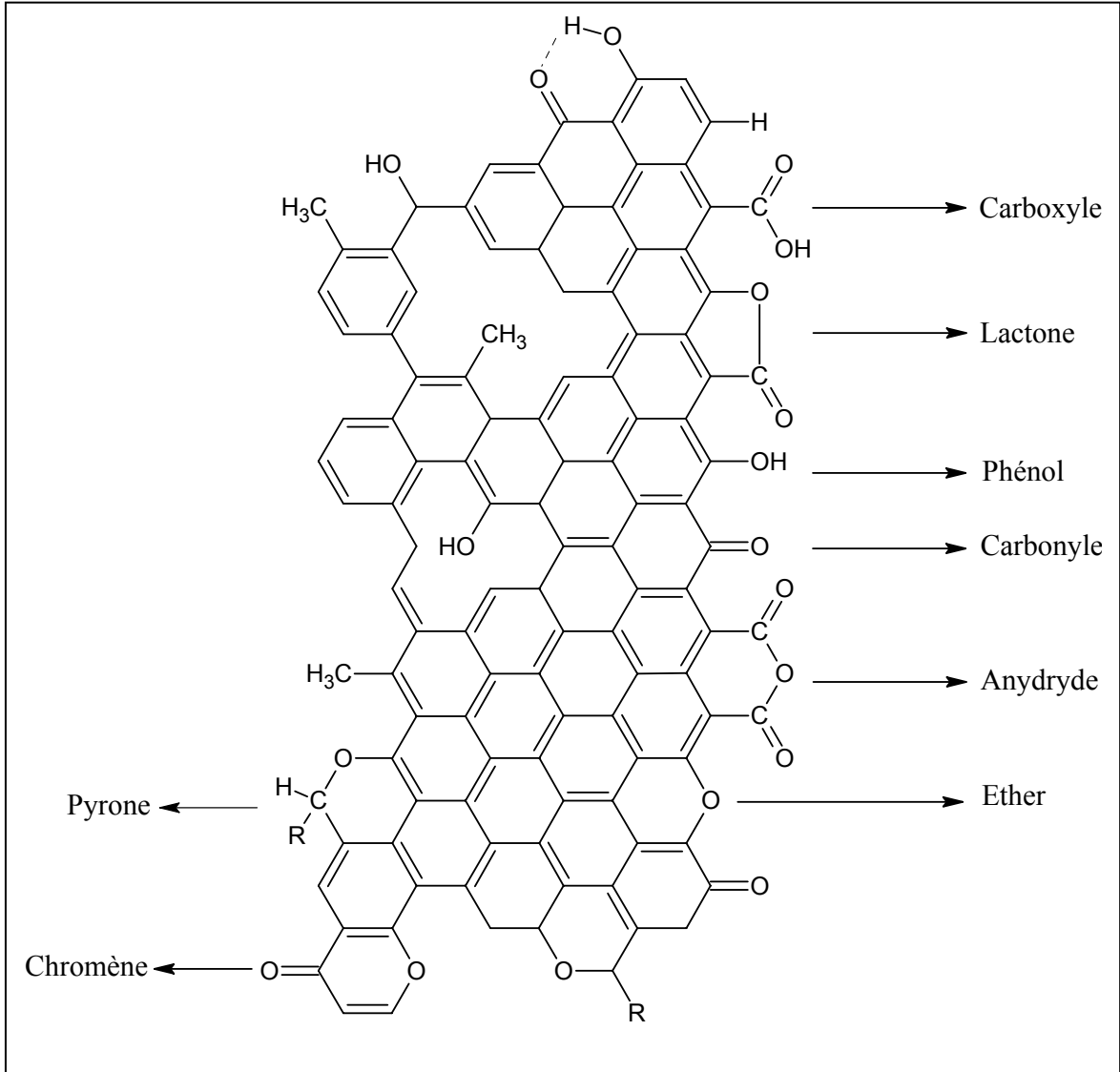
La structure chimique du charbon actif dépend principalement du mode de préparation de ce dernier et de la nature de la matière première utilisée. De plus, la présence de nombreuses fonctions superficielles formées au cours de leur fabrication, peut conférer le type de surface du charbon actif.

Les groupements fonctionnels qui se trouvent à la surface des charbons actifs sont de trois types : acides, basiques et neutres (figure 3-a).



**Figure 3-a :** Différents types de fonctions du charbon actif.

Les fonctions de surface du charbon actif sont créées lors d'un traitement oxydant et également, lors de l'étape d'activation. Les différents groupements oxygénés superficiels sont représentés sur la figure 3.b.



**Figure 3-b** : Différents groupes fonctionnels oxygénés de surface du charbon actif.

## II-1.2. Texture poreuse :

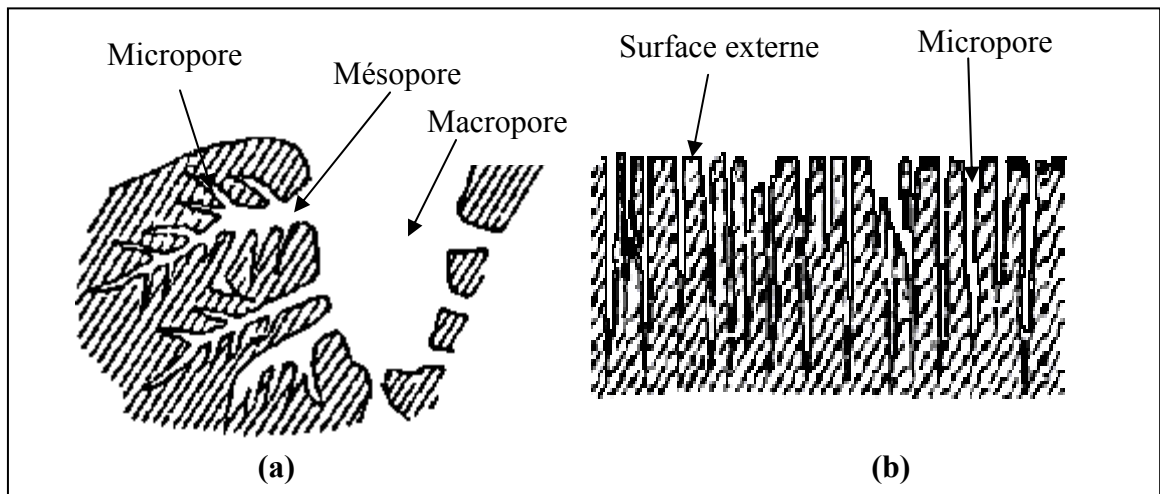
La texture poreuse d'un solide est en général caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique [7].

La surface spécifique est la surface totale par unité de masse accessible aux molécules de l'adsorbat (gaz ou liquide).

La porosité est classifiée en trois types de pores selon l'IUPAC [8].

- **Micropores** : largeur de pores inférieure à 2 nm.
- **Mésopores** : largeur de pores comprise entre 2 nm et 50 nm.
- **Macropores** : largeur de pores supérieure à 50 nm.

Les micropores sont connectés directement à la surface externe (mésopores et macropores), voir figure 4.b.

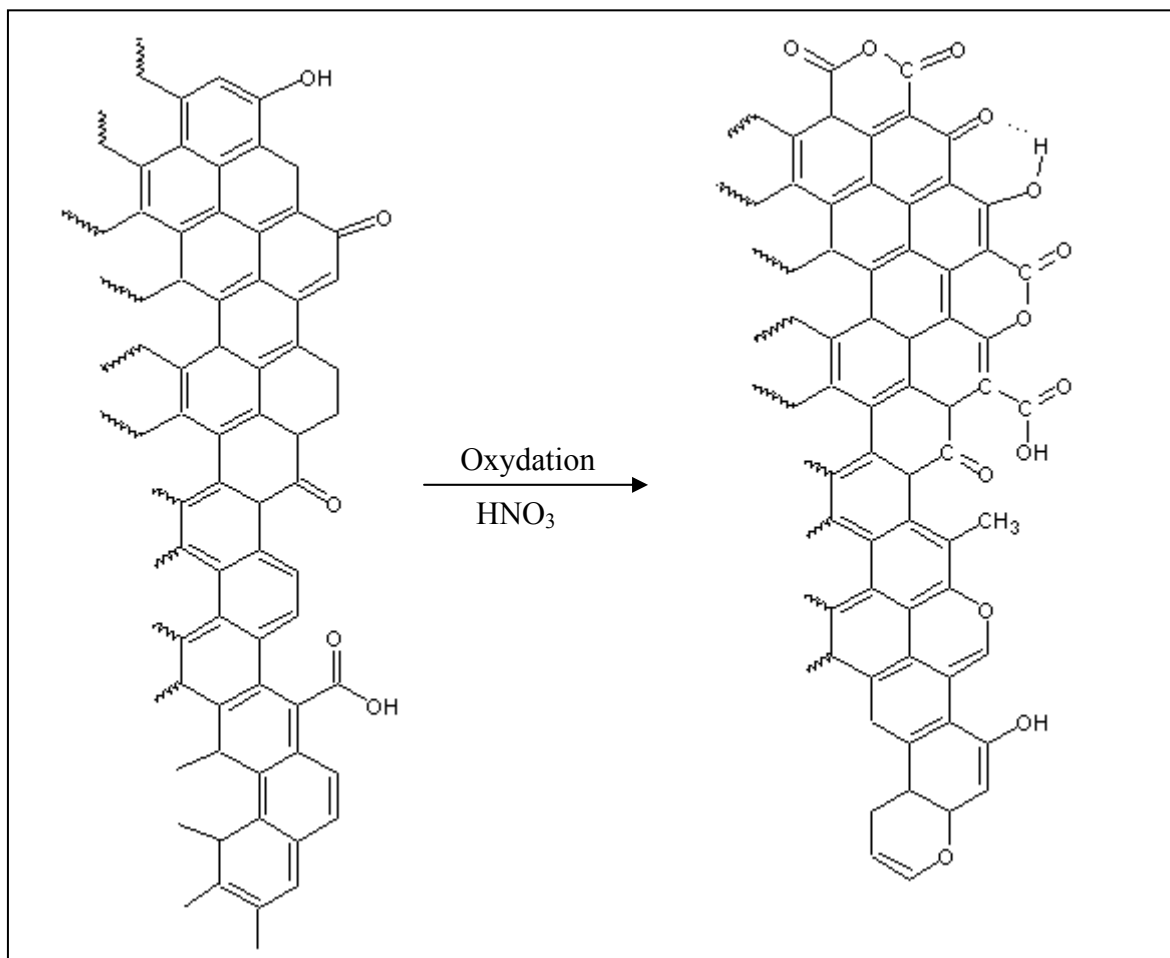


**Figure 4** : Représentation schématique de la texture poreuse d'un charbon actif.

### II-1.3. Modification de la structure chimique du charbon actif :

L'oxydation des charbons actifs est réalisée après l'étape d'activation. Elle permet d'implanter des groupes oxygénés à la surface des charbons actifs. Des études ont été réalisées à l'aide d'oxydants liquides ou gazeux. Les agents liquides utilisés sont notamment l'acide nitrique [9-13], l'eau oxygénée [11-14], et le peroxydisulfate d'ammonium [10-12]. Les oxydants gazeux utilisés sont l'air [14-16], ou le dioxyde de carbone [15-17].

Nous avons choisi l'acide nitrique, car c'est un acide fort et un puissant agent oxydant.



a) Charbon actif

b) Charbon actif oxydé

**Figure 5 :** Représentation schématique de la modification de la structure chimique du charbon actif.

Les fonctions basiques sont dosées par une solution d'acide chlorhydrique. Le dosage des fonctions acides de surface des charbons actifs est réalisé selon la méthode de Boehm [18-20]. Cette méthode repose sur la force des acidités de surface qui sont neutralisées par les quatre bases suivantes, de forces décroissantes :

- $C_2H_5ONa$  neutralise les fonctions carboxyliques, phénoliques, lactoniques et carbonyles.
- $NaOH$  neutralise les groupes carboxyliques, phénoliques et lactoniques.
- $Na_2CO_3$  neutralise les fonctions carboxyliques et phénoliques.
- $NaHCO_3$  neutralise les groupes à caractère carboxylique.

avec :  $pK_a(C_2H_5OH) > pK_a(H_2O) > pK_a(HCO_3^-) > pK_a(H_2CO_3)$ .

## II-2. PHENOMENE D'ADSORPTION

### II-2.1. Définition :

L'adsorption est un phénomène de fixation des atomes ou des molécules de l'adsorbat (gaz ou liquide) à la surface de l'adsorbant (solide).

On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

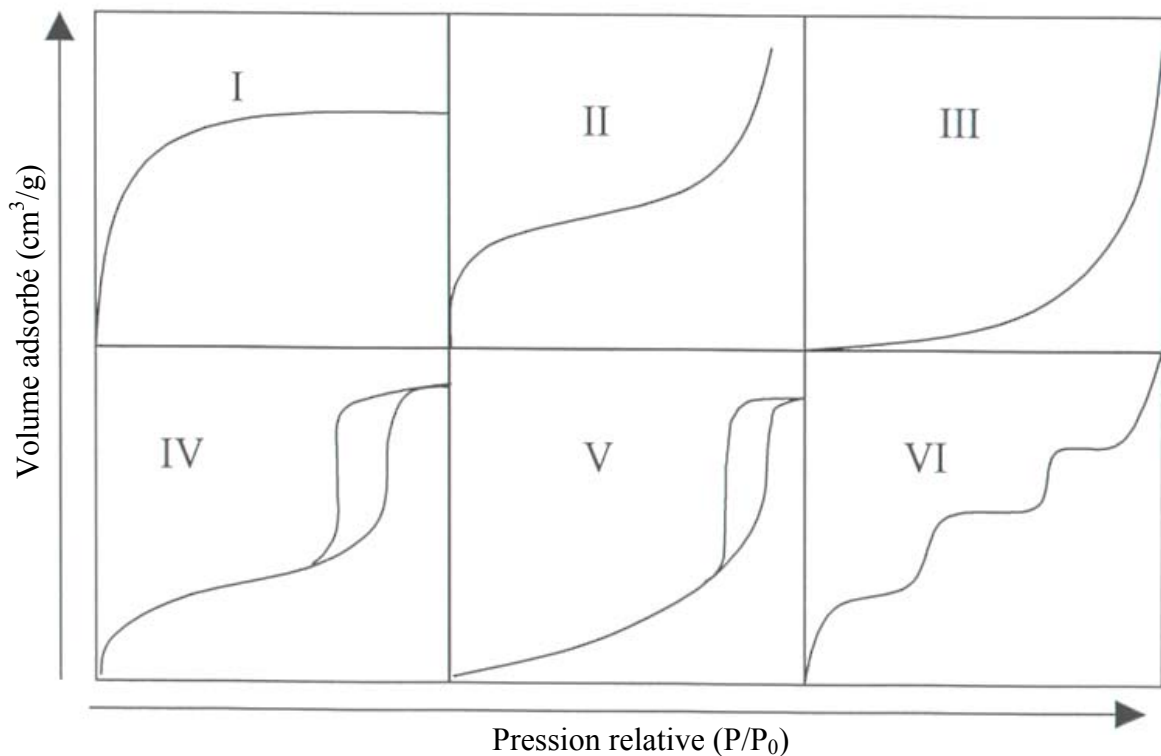
**Lors de l'adsorption physique**, les atomes de la surface du solide et les molécules de l'adsorbat sont liées par des forces d'interaction faibles dites forces de Van Der Waals ( $< 40$  KJ/mol). L'adsorption physique est complètement réversible, les cycles d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sans changement de la nature chimique de l'adsorbat.

**Lors de l'adsorption chimique**, il y a création de liaisons chimiques, entre les atomes de la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat. L'énergie d'adsorption caractérisant ce phénomène est plus élevée (entre 50 et 200 KJ/mol). Le changement de la nature chimique de l'adsorbat durant la désorption est la preuve de la non réversibilité du phénomène d'adsorption (lors de la désorption, on ne récupère plus l'adsorbat initial).

## II-2.2. Isothermes d'adsorption de gaz :

Une isotherme est une courbe qui représente la quantité du gaz adsorbé par unité de masse de solide (adsorbant) en fonction de la pression du gaz, à température constante.

La grande majorité des isothermes d'adsorption peut être classée en six types selon l'IUPAC [8].



**Figure 6:** Classification des isothermes d'adsorption.

**L'isotherme de type I** correspond à l'adsorption sur des solides microporeux (diamètres de pores  $< 2$  nm) ou sur des solides macroporeux; c'est le cas fréquemment rencontré pour les charbons actifs et les zéolithes. Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche ou d'un remplissage des micropores avec saturation.

**L'isotherme de type II** correspond à l'adsorption en multicouches sur des solides macroporeux (diamètres de pores  $> 50$  nm). Elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption ( $E_a$ ) plus grande que la chaleur de liquéfaction ( $E_L$ ) d'adsorbat.

**L'isotherme de type III** est rencontrée dans le cas de l'adsorption en multicouches sur des solides macroporeux (diamètres de pores  $> 50$  nm). Elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption voisine à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat (la vitesse d'adsorption est beaucoup plus faible que dans le cas du type II).

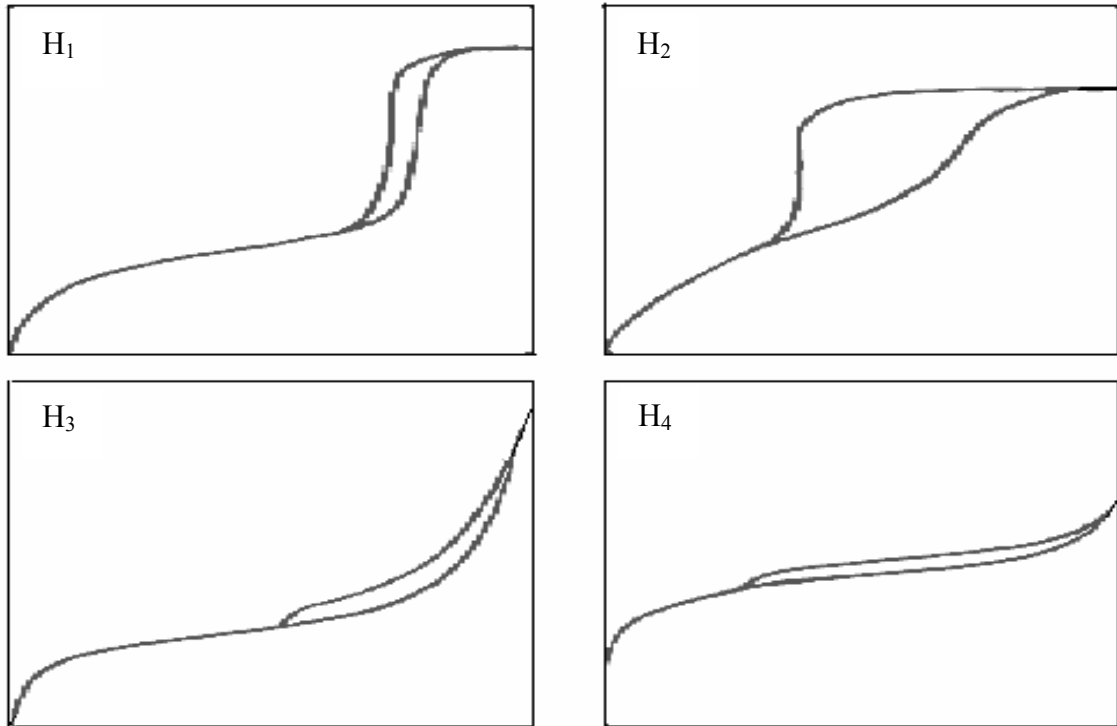
**L'isotherme de type IV** est apparentée aux solides mésoporeux; elle présente une boucle d'hystérésis associée au remplissage des mésopores par condensation capillaire.

**L'isotherme de type V** correspond également à l'adsorption sur des solides mésoporeux. Comme dans le cas de l'isotherme de type III, on assiste à la formation des multicouches dès les basses pressions avec le phénomène de condensation capillaire.

**L'isotherme de type VI** est appelée isotherme à marches et correspond à des solides non poreux dont la surface est parfaitement homogène.

De la même façon, quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues [8] (figure 7):

- **Boucle de type H<sub>1</sub>** pour les matériaux présentant une distribution étroite de pores de taille uniforme.
- **Boucle de type H<sub>2</sub>** pour les matériaux dont la structure des pores est plus complexe et se compose de réseaux intimement liés à des pores de tailles et formes différentes, possédant souvent un goulot d'étranglement.
- **Boucle de type H<sub>3</sub>** pour les matériaux composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fentes.
- **Boucle de type H<sub>4</sub>** pour les matériaux également composés de pores en forme de fentes mais dont la distribution de la taille se situe principalement dans le domaine microporeux.



**Figure 7 :** Classification des boucles d'hystérésis selon l'IUPAC [8].

## II-2.3. Théories de l'adsorption de gaz :

### II-2.3.1. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) [21].

La théorie de BET proposée en 1938, repose sur l'adsorption en multicouches d'un gaz par un solide, en fonction de la pression, à température constante.

Cette théorie se base sur les hypothèses suivantes :

- la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat, dans les couches adsorbées, sauf dans la première.
- chaque molécule adsorbée dans une couche donnée est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante.
- les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

L'équation de BET s'écrit sous la forme :

$$\frac{(P/P_0)}{V_a[1-(P/P_0)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

avec :

$V_a$  (cm<sup>3</sup>/g) : volume de gaz adsorbé à la pression relative  $\frac{P}{P_0}$ .

$V_m$  (cm<sup>3</sup>/g) : volume de gaz adsorbé par toute la surface recouverte d'une monocouche.

$C$  : constante de BET donné par la relation :  $C = \exp\left[\frac{(E_a - E_L)}{RT}\right]$  (2)

où  $E_a$ ,  $E_L$  et  $R$  représentent la chaleur d'adsorption de la première couche, l'enthalpie de liquéfaction de l'adsorbat et la constante des gaz parfaits, respectivement.

En traçant  $\frac{(P/P_0)}{V_a[1-(P/P_0)]}$  en fonction  $\frac{P}{P_0}$ , on obtient théoriquement, une droite de pente  $\frac{(C-1)}{V_m C}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m C}$ ; mais, en pratique, la linéarisation est, en général, valable dans le domaine  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$ ; on en déduit alors, les valeurs de  $V_m$  et  $C$ .

La connaissance du volume de la monocouche  $V_m$ , conduit à la détermination de la surface spécifique à partir de la relation :

$$S_{BET} (m^2/g) = \frac{V_m}{22400} \cdot \sigma \cdot N \quad (3)$$

où  $\sigma$  et  $N$  représentent l'aire d'encombrement superficiel de la molécule d'adsorbat et le nombre d'Avogadro, respectivement. Dans le cas de l'azote, à 77 K,  $\sigma_{N_2} = 16,2 \cdot 10^{-16} m^2$

### II-2.3.2. Théorie de Dubinin [23-26].

L'origine de la théorie Dubinin est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi [22] :

$$A = RT \cdot \log \left( \frac{P_0}{P} \right) \quad (4)$$

La théorie de Dubinin est utilisée dans le cas du remplissage du volume des micropores ( $W_0$ ) du solide par l'adsorbat.

L'équation de Dubinin-Astakov (DA) [23,24] régissant l'adsorption par les solides microporeux s'écrit :

$$W = W_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta \cdot E_0} \right)^n \right] \quad (5)$$

avec :

$W (cm^3/g)$  : volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression relative  $\left( \frac{P}{P_0} \right)$  et à la température  $T$ .

$W_0 (cm^3/g)$  : volume maximal des micropores de l'adsorbant accessible à la phase adsorbée.

A : potentiel de Polanyi.

$\beta$  : coefficient d'affinité de l'adsorbat.

n : exposant reflétant l'hétérogénéité du solide.

L'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) [25,26], dérivant de l'équation de Dubinin-Astakhov (DA) et utilisée dans le cas des charbons actifs pour lesquels n est égale à 2, s'écrit sous la forme :

$$W = W_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{RT \cdot \log \frac{P_0}{P}}{\beta \cdot E_0} \right)^2 \right] \quad (6)$$

**Remarque :** il faut noter que les équations (5) et (6) sont équivalentes.

L'équation (6) peut aussi s'écrire sous les formes :

$$\log W = \log W_0 - \frac{BT^2}{\beta^2} \left( \log \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad \text{avec } B = \left( \frac{R}{E_0} \right)^2 \quad (7)$$

$$\text{ou encore, } \log W = \log W_0 - D \left( RT \log \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (8)$$

$$\text{avec : } D = \frac{B}{\beta^2 R^2} \quad (9)$$

où B représente la constante structurale de l'adsorbant reliée à son énergie caractéristique  $E_0$  [27] par :

$$E_0 (\text{KJ/mol}) = \frac{0,01915}{\sqrt{B}} \quad (10)$$

La représentation graphique de  $\log W$  en fonction de  $\left( RT \log \frac{P_0}{P} \right)^2$ , donne une droite de pente D et d'ordonnée à l'origine  $\log W_0$ ; on peut alors en déduire les valeurs de  $W_0$ , B et  $E_0$ .

La relation liant le volume des micropores (W), de l'adsorbat en phase adsorbée, au volume de l'adsorbat en phase gazeuse, supposé gaz parfait, s'écrit :

$$W (\text{cm}^3/\text{g}) = \frac{V \cdot M}{22400 \cdot d} \quad (11)$$

où d : densité de l'adsorbat à l'état adsorbé.

V : volume de l'adsorbat à l'état gazeux supposé gaz parfait.

M : masse molaire de l'adsorbat.

## II-2.4. Modèles d'adsorption en phase aqueuse :

De nombreux auteurs ont établi la relation entre la quantité du soluté adsorbé et sa concentration à l'équilibre, dans la phase liquide.

Les modèles les plus couramment utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

### II-2.4.a. Modèle de Langmuir [28].

La théorie de Langmuir est la première théorie développée, relative à l'adsorption en monocouche. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- les sites d'adsorption sont tous équivalents.
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- chaque site peut recevoir une seule entité (formation d'une monocouche).
- l'énergie d'adsorption d'une entité est la même pour tous les sites.

L'équation de Langmuir s'écrit :

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (12)$$

où :

$Q_e$  (mg/g) : quantité du soluté adsorbé, à l'équilibre.

$Q_0$  (mg/g) : quantité maximale du soluté adsorbé.

$C_e$  (mg/l) : concentration résiduelle (à équilibre) du soluté non adsorbé.

$K_L$  : constante d'adsorption de Langmuir.

L'équation (12) a été traitée sous sa forme linéaire :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (13)$$

En portant  $\frac{C_e}{Q_e}$  en fonction de  $C_e$ , on obtient théoriquement une droite, permettant

ainsi de déterminer les deux paramètres importants d'adsorption  $K_L$  et  $Q_0$ .

### II-2.3.b. Modèle de Freundlich [29].

Freundlich a établi une isotherme empirique principalement utilisée pour l'adsorption d'un soluté en solution ; son expression est formulée de la façon suivante :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

avec :

$K_F$  et  $n$  : constantes. ( $n > 1$ )

$Q_e$  (mg/g) : quantité de soluté adsorbé, à l'équilibre.

$C_e$  (mg/l) : concentration résiduelle du soluté, à l'équilibre.

On peut décrire la relation (14) sous la forme linéaire :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (15)$$

En traçant  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , nous aurons une droite de pente  $\frac{1}{n}$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ .

## II-3. ENTHALPIE D'IMMERSION

Cette technique permet également de caractériser la texture poreuse et la structure chimique des charbons à partir de leurs enthalpies d'immersion dans un liquide; ces dernières reflétant les énergies d'interaction solide-liquide.

### II-3.1. Définition :

L'immersion d'un solide dans un liquide avec lequel il ne réagit pas et dans lequel il ne se dissout pas, se traduit toujours par un dégagement de chaleur qu'on appelle "chaleur d'immersion" [30], consécutive aux interactions entre les molécules du liquide d'immersion et la surface du solide.

Stoekli et Kraehenbuhl [31,32] ont montré que l'enthalpie d'immersion des micropores des charbons actifs dans des liquides organiques, charbons pour lesquels  $n = 2$  dans l'équation de Dubinin-Astakhov [23,24], peut être calculée par la relation suivante :

$$(-\Delta H_i)_{th} = \beta \frac{E_0 W_0 \sqrt{\pi}}{2V_m} (1 + \alpha T) \quad (16)$$

avec :

$E_0$  (J/mol) : énergie caractéristique du solide.

$\alpha$  : coefficient d'expansion thermique du liquide d'immersion.

$V_m$  (cm<sup>3</sup>/mol) : volume molaire du liquide d'immersion à la température T.

$\beta$  : coefficient d'affinité de l'adsorbat.

Le phénomène de dégagement de chaleur d'immersion n'est facilement mesurable qu'avec des solides présentant une surface assez importante.

Par ailleurs, il est possible de déterminer la surface spécifique d'un solide à partir de l'enthalpie d'immersion de un gramme de solide,  $\Delta H_i$ , dans un liquide, vis-à-vis duquel on connaît la chaleur d'immersion par unité de surface de ce solide,  $h_i^0$  [33,34] :

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{\Delta H_i}{h_i^0} \quad (17)$$

### II-3.2. Surface externe :

L'enthalpie d'immersion expérimentale  $(-\Delta H_i)_{\text{exp}}$  peut présenter un excès sur l'enthalpie d'immersion théorique  $(-\Delta H_i)_{\text{th}}$ ; ce dernier peut être attribué, soit à la présence d'impuretés qui se dissolvent pendant l'immersion donnant ainsi une certaine chaleur, soit à la présence d'une surface autre que celle des micropores, appelée « surface externe » (mésopores et macropores) [31,32].

Les deux grandeurs  $(-\Delta H_i)_{\text{exp}}$  et  $(-\Delta H_i)_{\text{th}}$  sont reliées entre elles par la relation suivante [31,32] :

$$(-\Delta H_i)_{\text{exp}} = (-\Delta H_i)_{\text{th}} + h_i^0 \cdot S_{\text{ext}} \quad (18)$$

où :

$h_i^0$  (mJ/m<sup>2</sup>) représente l'enthalpie d'immersion spécifique de la surface externe dans le liquide d'immersion; la valeur de  $h_i^0$  est en général connue.

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **III. PARTIE EXPERIMENTALE**

#### **III-1. PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS**

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'activation chimique des noyaux d'olives en vue de préparer des charbons actifs.

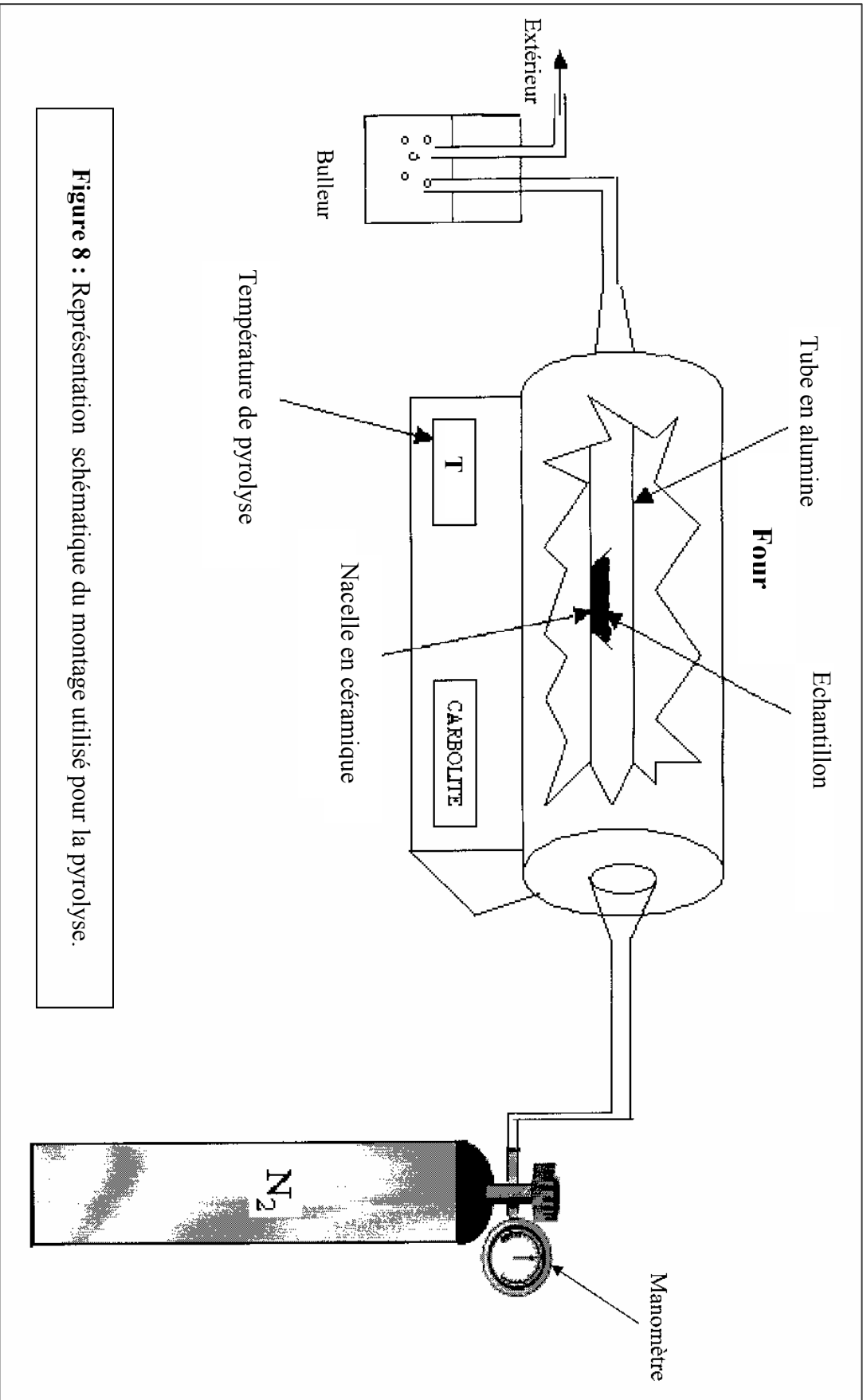
##### **III-1.1. Préparation des noyaux d'olives pour le processus d'activation :**

Une fois lavés à l'eau distillée, séchés à 110°C dans une étuve pendant 15 heures, les noyaux d'olives sont broyés et tamisés pour obtenir une poudre de granulométrie de dimension inférieure à 0,315 mm de tamis AFNOR. Cette poudre est ensuite séchée à 110°C et conservée dans des flacons à l'abri de l'air et de l'humidité.

##### **III-1.2. Activation par $ZnCl_2$ et KOH :**

La poudre des noyaux d'olives est imprégnée par un agent activant ( $ZnCl_2$  ou KOH), avec différents taux d'imprégnation (nombre de mole d'agent activant par gramme de matériau). On purge le réacteur (Four tubulaire "CARBOLITE ") contenant le mélange "noyaux d'olives-agent activant" sous courant d'azote pendant une heure environ. Le mélange est ensuite pyrolysé, sous un courant d'azote, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min jusqu'à la température choisie (H.T.T) et maintenu à cette température pendant une heure.

Après refroidissement, le carbonisât obtenu est traité par une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N), à ébullition sous reflux pendant 3 heures, afin éliminer l'agent activant. Les chlorures sont éliminés par lavage à l'eau distillée à ébullition jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif. Enfin, le charbon actif est séché à l'étuve à 110°C pendant 3 heures.



**Figure 8 :** Représentation schématique du montage utilisé pour la pyrolyse.

## **III-2. OXYDATION DU CHARBON ACTIF**

Nous avons fait subir au charbon actif CNZ600 (14,381mmol/g) préparé précédemment, une oxydation par des solutions d'acide nitrique de différentes concentrations, afin de modifier sa structure chimique superficielle et d'étudier l'influence de cette oxydation sur sa texture poreuse. L'oxydation a été menée selon deux méthodes :

- oxydation à ébullition sous reflux pendant 2 et 3 heures.
- oxydation à température modérée (80°C) pendant 2 heures.

### **III-2.1. Oxydation à ébullition sous reflux :**

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 3 grammes d'échantillon, puis on rajoute 30 ml de solution d'acide nitrique de concentration donnée; l'ensemble est porté à ébullition sous reflux pendant un temps bien déterminé (2 et 3 heures).

L'échantillon est ensuite filtré et lavé à l'eau distillée à ébullition jusqu'à ce que le pH du surnageant soit constant. Enfin, le charbon actif oxydé est séché à l'étuve à 110°C pendant 3 heures.

### **III-2.2. Oxydation à température modérée :**

Nous avons utilisé le même principe que l'oxydation sous reflux; on introduit 3g d'échantillon dans un erlenmeyer de 100 ml, puis on verse 30 ml de solution d'acide nitrique de concentration donnée. L'erlenmeyer avec son contenu est placé dans un bain thermostaté, réglé à la température 80°C, et agité d'une façon régulière pendant 2 heures.

Enfin, l'échantillon oxydé est lavé à l'eau distillée à ébullition jusqu'à ce que le pH du filtrat soit constant.

### **III-2.3. Dosage des fonctions acides selon la méthode de Boehm : [18-20]**

Dans des erlenmeyers de 100 ml, on introduit 0,5 g d'échantillon ainsi que 25 ml d'une solution de NaOH (0,05 N).

Après 24 heures d'agitation dans un bain thermostaté à 25°C, on prélève 5 ml de solution de NaOH après filtration, qu'on dose par l'acide chlorhydrique (0,05 N), à l'aide d'une microburette automatique.

Un calcul simple permet d'obtenir le nombre d'équivalents grammes d'acide présents sur 100 mg d'échantillon.

### **III-3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS PREPARES**

#### **III-3.1. Etude de la texture poreuse par microscopie électronique à balayage (MEB) :**

L'étude de la texture poreuse par la microscopie électronique à balayage garde un caractère essentiellement qualitatif; elle donne cependant, des résultats très intéressants sur l'aspect et la forme des irrégularités de surface d'une substance.

Le principe peut être résumé comme suit: l'objet est exploré séquentiellement ligne par ligne par une sonde électronique. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'objet sous l'impact des électrons incidents sont captés sélectivement par un scintillateur. Les électrons émis par le récepteur sont convertis par un photomultiplicateur qui module la brillance du faisceau d'un oscillographe. L'image de l'échantillon est ainsi reconstituée point par point sur l'écran de l'oscillographe.

Pour améliorer l'observation des surfaces du matériau, celles-ci sont métallisées à l'or. Les clichés des surfaces ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique JOEL JEM 100 B avec accessoire à balayage ASID.

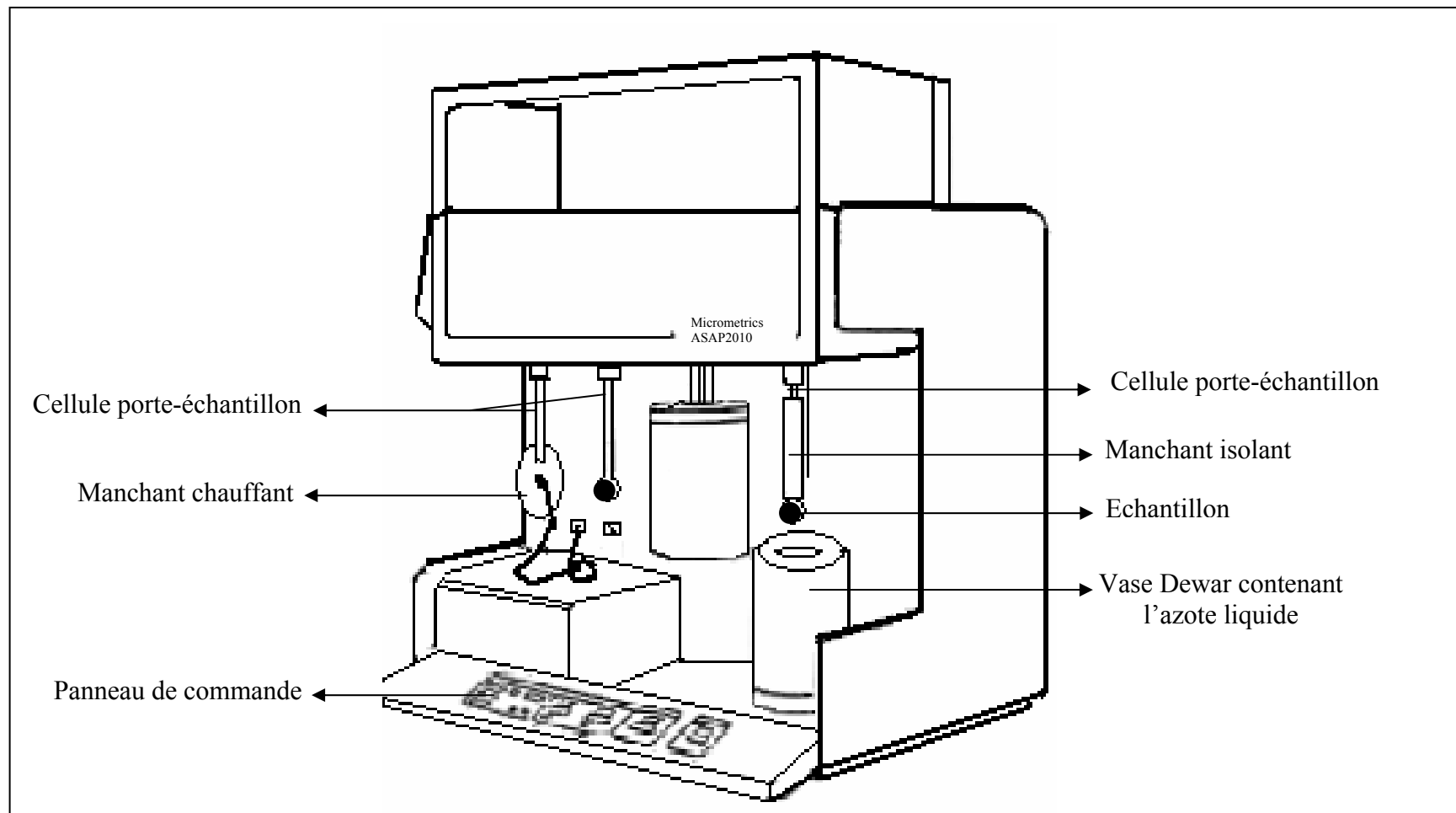
#### **III-3.2. Détermination des isothermes d'adsorption de gaz :**

Le changement de la texture poreuse des matériaux préparés est suivi par la mesure de la quantité d'azote adsorbée à  $-196^{\circ}\text{C}$  dans un appareil volumétrique "ASAP2010" représenté sur la figure 9.

Les caractéristiques texturales, surface spécifique BET ( $S_{\text{BET}}$ ), volume microporeux ( $W_0$ ) et volume poreux total ( $V_T$ ) sont obtenues à partir de la théorie BET appliquée aux isothermes d'adsorption ( $0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,35$ ), à partir de la théorie de Dubinin–

Radushkevich appliquée aux isothermes d'adsorption ( $\frac{P}{P_0} < 0,15$ ) et déduit des isothermes

d'adsorption à  $\frac{P}{P_0} = 0,97$ , respectivement.



**Figure 9 :** Illustration du système ASAP2010 utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption de gaz.

### III-3.3. Mesure des enthalpies d'immersion :

Les mesures des enthalpies d'immersion sont réalisées dans un calorimètre de type "CALVET" [35,36], en utilisant la méthode de l'ampoule à pointe fragile [37-40]. Le calorimètre avec le tube-laboratoire est représenté par la figure 10-a.

Dans le tube laboratoire, nous introduisons une dizaine de centimètres cubes du liquide d'immersion.

Nous introduisons environ 0,1 g d'échantillon dans l'ampoule de verre préalablement tarée. L'échantillon est dégazé à 150°C sous un vide de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  mmHg.

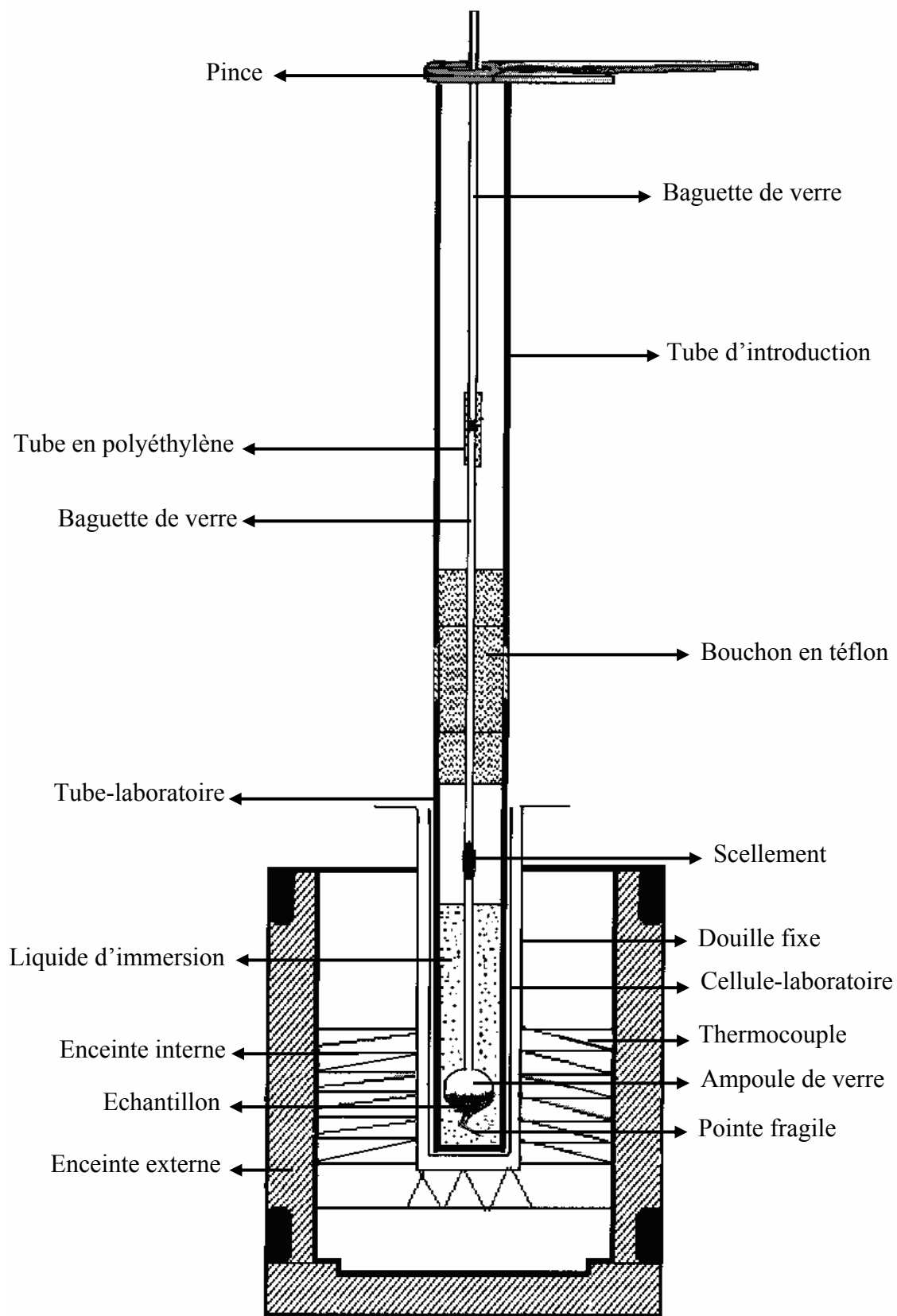
L'ampoule de verre est ensuite scellée sous vide puis pesée. L'ampoule est maintenue dans le tube-laboratoire, au sein du liquide, à travers un bouchon en téflon formant l'extrémité du tube laboratoire. Le tube d'introduction est vissé à l'autre extrémité du bouchon; il permet d'introduire le tube laboratoire dans la cellule-laboratoire au sein du calorimètre. La partie supérieure de tube de verre surmontant l'ampoule est reliée par un raccord en polyéthylène à une baguette de verre d'une longueur supérieure à celle du tube d'introduction, ce qui permet de soutenir l'ampoule de verre par l'intermédiaire d'une pince située à la partie supérieure du tube d'introduction.

Quand on introduit tout cet ensemble dans la cellule laboratoire au sein du calorimètre, il faut attendre environ une heure le retour à l'équilibre thermique du système, ce que l'on constate par le retour au zéro du galvanomètre. A cet instant, le tube laboratoire, le liquide d'immersion, l'ampoule de verre, et le solide sont à la même température que celle de l'enceinte externe. On peut alors procéder à la mesure de la chaleur d'immersion; il suffit, pour cela, de briser la pointe fragile de l'ampoule de verre en ouvrant la pince et appuyant légèrement sur la baguette de verre, ce qui entraîne la montée du liquide d'immersion dans l'ampoule contenant l'échantillon.

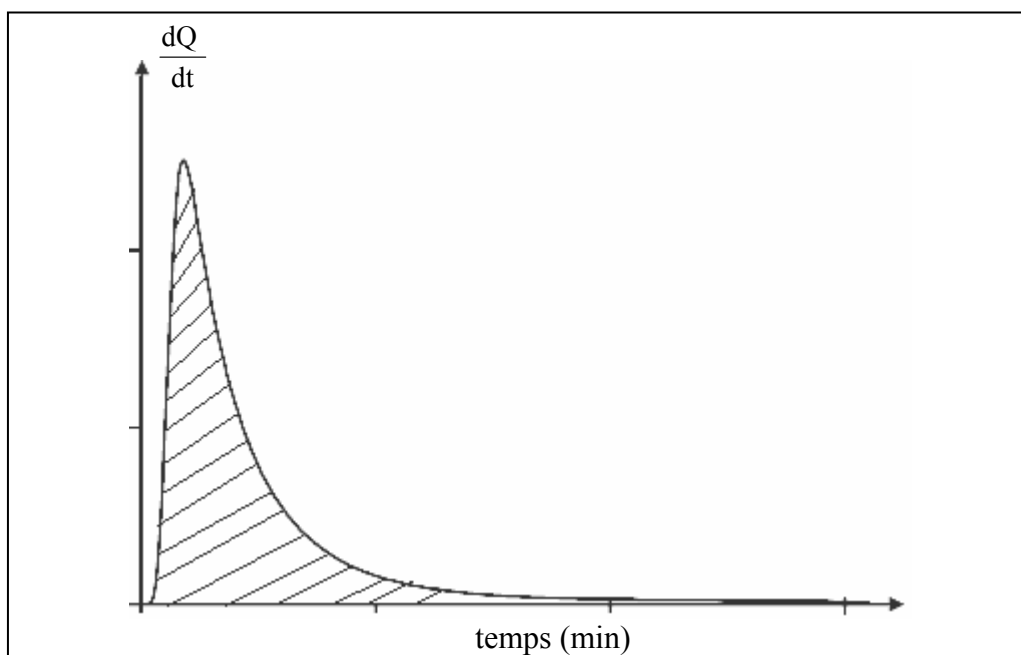
La chaleur dégagée (Q) est mesurée par l'intégration du signal obtenu (figure 10-b).

La courbe  $\frac{dQ}{dt}$  appelée thermogramme représente la variation du flux thermique  $\Phi(t)$  en fonction du temps :

$$\Phi(t) = \frac{dQ}{dt} \quad \text{où} \quad Q = \int_{t_0}^{t_f} \Phi(t).dt$$



**Figure 10-a :** Schéma du calorimètre "CALVET" avec le tube-laboratoire, utilisé pour la mesure des enthalpies d'immersion.



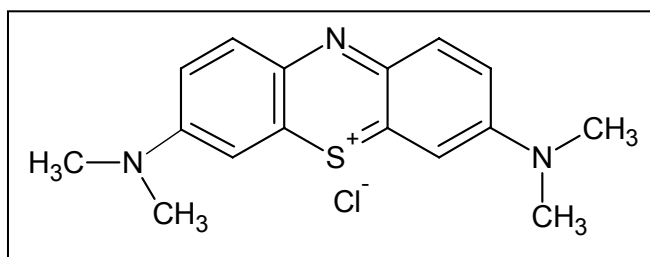
**Figure 10-b :** Courbe de variation du flux thermique en fonction du temps.

#### III-4. ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE EN PHASE AQUEUSE

La coloration de l'eau potable peut être due à la présence de substances organiques colorées, de métaux comme le cuivre, des déchets industriels, dont les plus communs sont les déchets de pâtes, de papiers et de textiles....

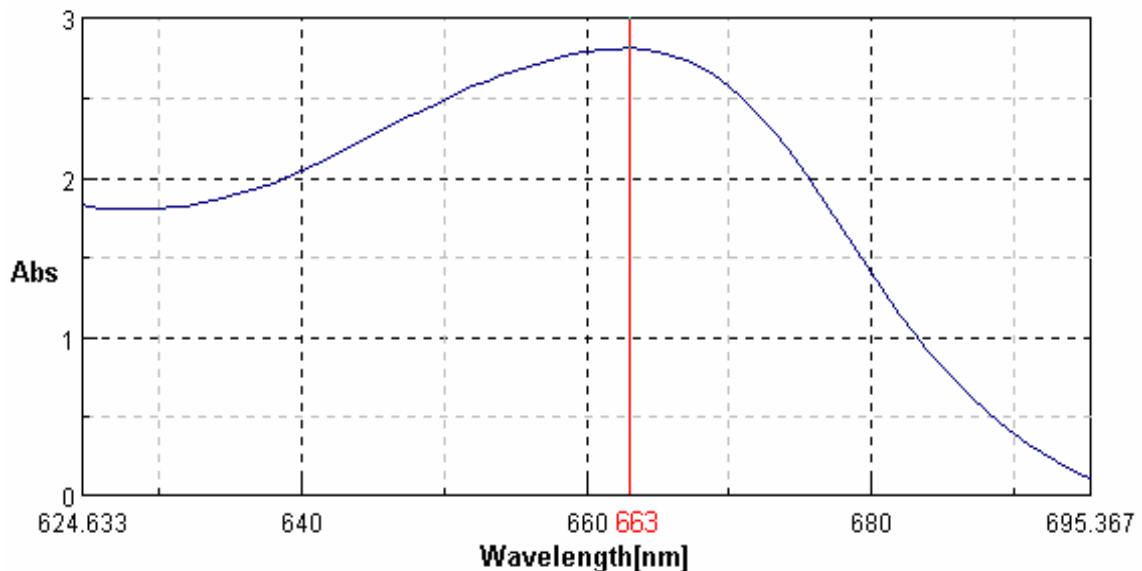
Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier l'influence de la texture poreuse et de la structure chimique du charbon actif sur l'adsorption, en solution aqueuse, d'un colorant basique, le bleu de méthylène ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ,  $M = 319,86$  g/mol).

La structure chimique de la molécule de BM est représentée sur la Figure 11.



**Figure 11 :** Structure chimique du bleu de méthylène.

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé pour la mesure de l'absorbance des solutions, est un appareil JASCO (V-530) piloté par ordinateur. La longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{max}$ ) du bleu de méthylène se situe à 663 nm.



**Figure 12 :** Spectre UV du bleu de méthylène.

#### **III-4.1. Courbe d'étalonnage :**

A partir d'une solution mère de BM, nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées dont on mesure les absorbances afin d'obtenir la courbe d'étalonnage.

#### **III-4.2. Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène :**

Les cinétiques d'adsorption sont réalisées à la température de 25°C. On introduit dans des erlenmeyers de 100 ml, 50 mg d'échantillon et 50 ml de solution de BM à la concentration 100 mg/l. Les erlenmeyers hermétiquement fermés, sont placés dans un bain thermostaté avec une agitation régulière.

Des échantillons sont prélevés et filtrés, en fonction du temps. Les filtrats sont analysés par spectrophotométrie UV.

#### **III-4.3. Isothermes d'adsorption :**

Dans une série d'erlenmeyers de 100 ml, nous introduisons 50 mg de charbon actif et 50 ml d'une solution de différentes concentrations de BM. Les erlenmeyers sont ensuite hermétiquement fermés et placés dans un bain thermostaté réglé à la température de 25°C et agités de façon régulière pendant 48 heures (temps d'équilibre d'adsorption). Les filtrats obtenus sont analysés par spectrophotométrie UV. Nous déduisons, alors, la concentration de BM à l'équilibre.

**PARTIE RESULTATS**  
**ET**  
**DISCUSSION**

## IV. RESULTATS ET DISCUSSION

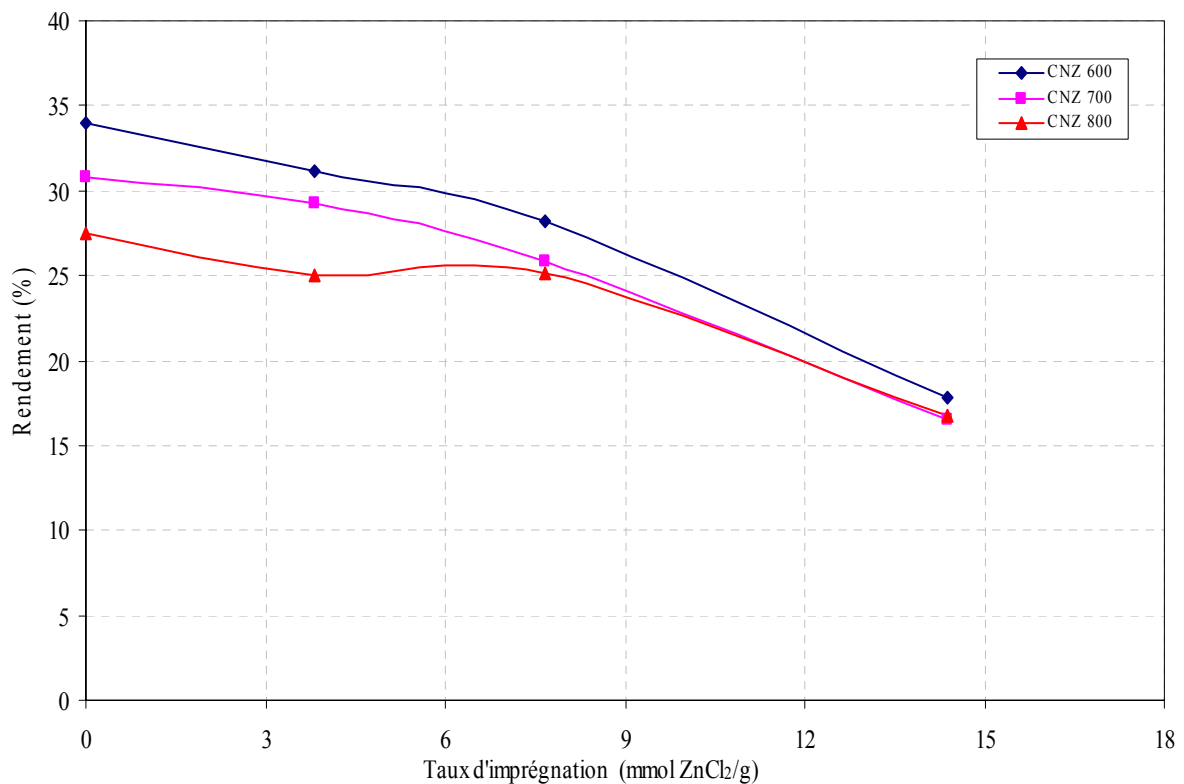
### IV-1. RENDEMENT

Les rendements en charbons actifs sont déterminés par pesée avant et après la carbonisation des noyaux d'olives à différentes températures, une vitesse de chauffe de 5°C/min sous un courant d'azote, et maintenu pendant une heure à la température finale.

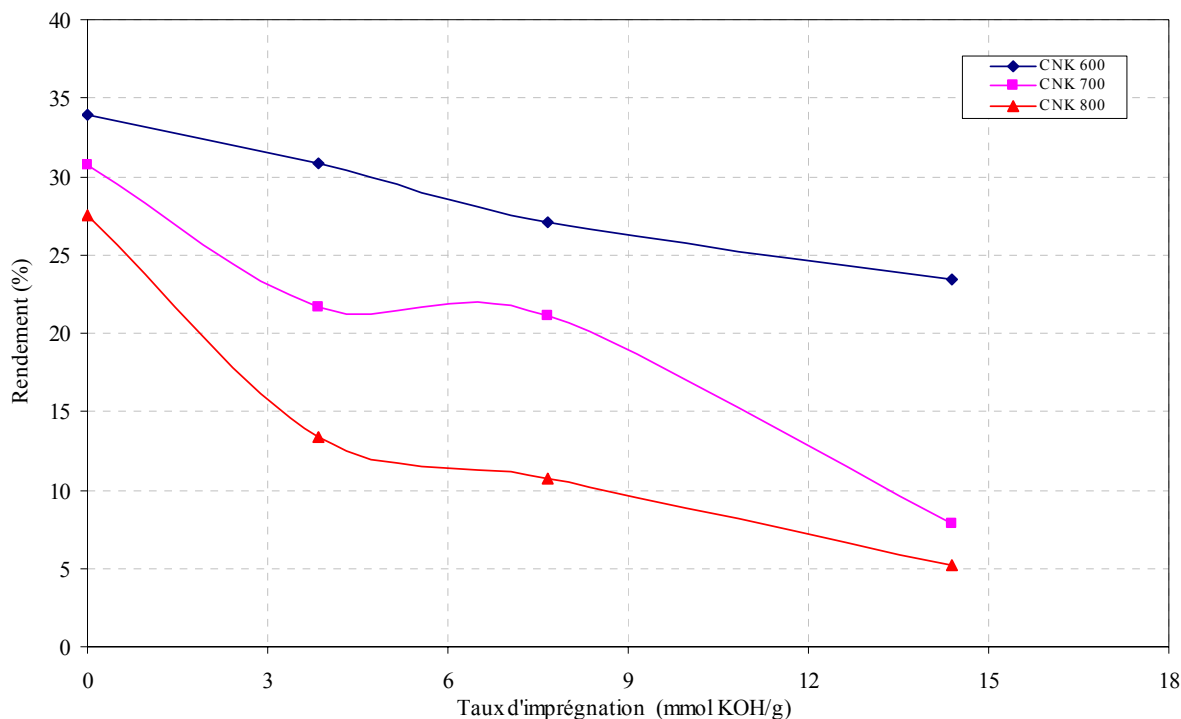
Le rendement est déterminé par la relation suivante :

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{\text{masse finale du carbonisât après l'étape de la carbonisation}}{\text{masse initiale des noyaux d'olives avant la carbonisation}} \cdot 100 \quad (19)$$

Les figures 13.a et 13.b représentent la variation du rendement en charbons actifs préparés à partir des NO imprégnés par différents taux d'adjuvant ( $\text{ZnCl}_2$ , KOH) et carbonisés à différentes températures (1 heure de palier).



**Figure 13.a :** Variation du rendement en charbons actifs en fonction du taux d'imprégnation en  $\text{ZnCl}_2$ .



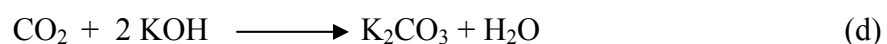
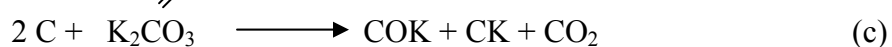
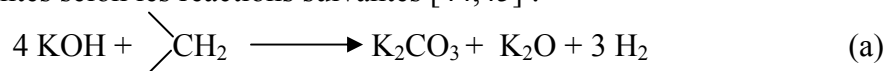
**Figure 13.b :** Variation du rendement en charbons actifs en fonction du taux d'imprégnation en KOH.

L'examen des résultats obtenus montre que le procédé de carbonisation des noyaux d'olives (non imprégnés) conduit à un rendement voisin de 25-35%; ceci est dû à la dégradation thermique de la matière première due au départ de l'eau, des composés organiques volatils (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, aldéhydes, ...) et à la distillation des hydrocarbures plus lourds (goudrons).

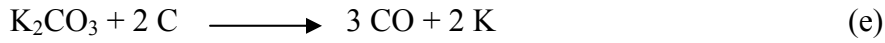
Nous constatons que les rendements sont plus faibles, aussi bien en présence de ZnCl<sub>2</sub> que de KOH, que ceux obtenus sans adjuvants.

On a montré que le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) joue un rôle dans la dégradation et la déshydratation du composé lignocellulosique pendant la pyrolyse [1, 41-43].

Quand à l'activation par KOH, elle produit dès les basses températures, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en quantités relativement importantes selon les réactions suivantes [44,45] :



Par conséquent, la production du monoxyde de carbone résulte vraisemblablement de la réaction du carbonate de potassium avec le carbone à haute température [46,47]; elle s'écrit, dans le cas général :



En effet, la réaction de KOH avec le carbone produit le carbonate de potassium, l'hydrogène et du potassium. Ce mécanisme a été confirmé par les observations suivantes :

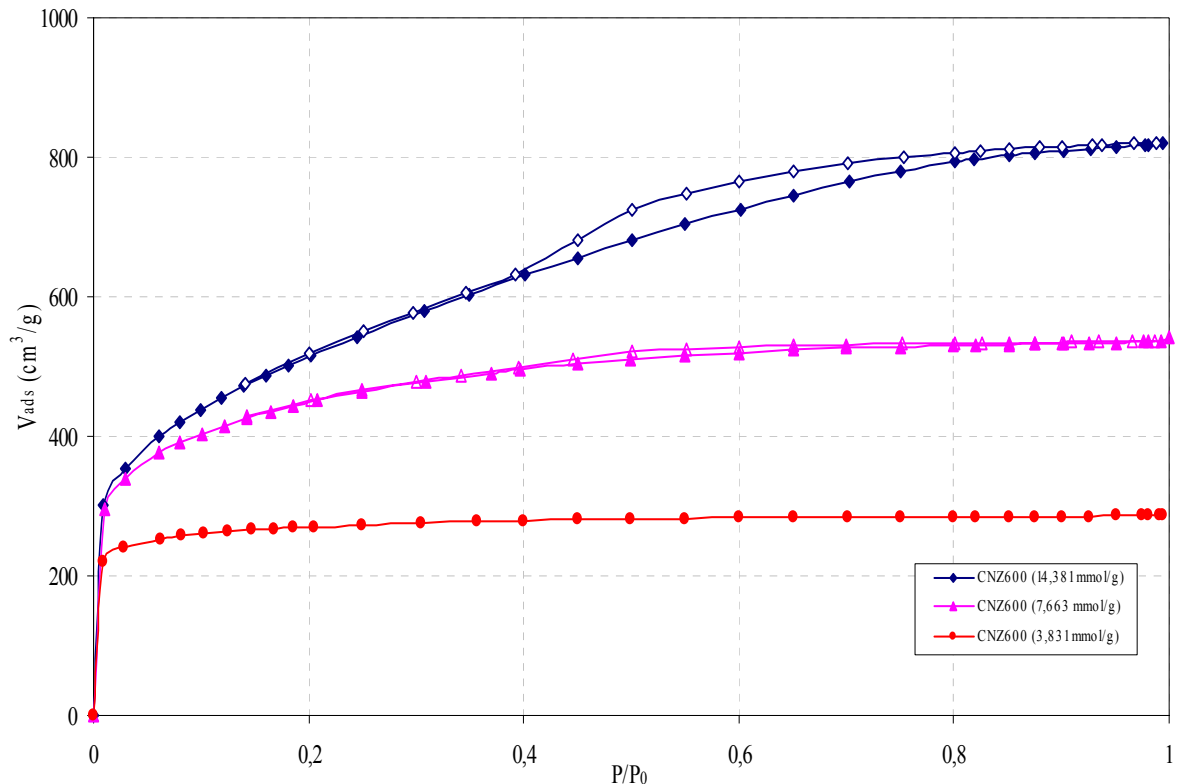
- dégagements importants de CO et CO<sub>2</sub>.
- une réaction fortement exothermique dès la mise à l'air des échantillons, après l'opération de carbonisation-activation; ceci dénote bien la présence de l'élément alcalin K.

Dans le cas de l'activation par KOH, les rendements plus faibles sont dus probablement aux quantités plus importantes de CO et CO<sub>2</sub> dégagés.

## IV-2. ACTIVATION DES NOYAUX D'OLIVES PAR ZnCl<sub>2</sub>

### IV-2.1. Caractérisation par la technique d'adsorption d'azote :

La figure 14 représente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les noyaux d'olives imprégnés par différents taux de ZnCl<sub>2</sub> et carbonisés à 600°C, avec un palier d'une heure.



**Figure 14 :** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les noyaux d'olives imprégnés par différents taux de ZnCl<sub>2</sub> et carbonisés à 600°C (1h).

Comme le montre la figure 14, les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenus sur les deux charbons actifs CNZ600(3,831mmol/g) et CNZ600(7,663mmol/g) sont du type I selon la classification de l'IUPAC [8]. Dans le cas du charbon actif CNZ600(3,831mmol/g), la branche d'adsorption est horizontale dans tout le domaine de pression relative [0,1-1]; ceci est dû au remplissage total des micropores à basse pression relative ( $P/P_0 \approx 0,1$ ); cette caractéristique montre que la texture poreuse de ce charbon actif est principalement microporeuse. Il en est de même pour le charbon CNZ600(7,663mmol/g) avec cependant une distribution de la taille de pores relativement plus large (légère boucle d'hystérésis).

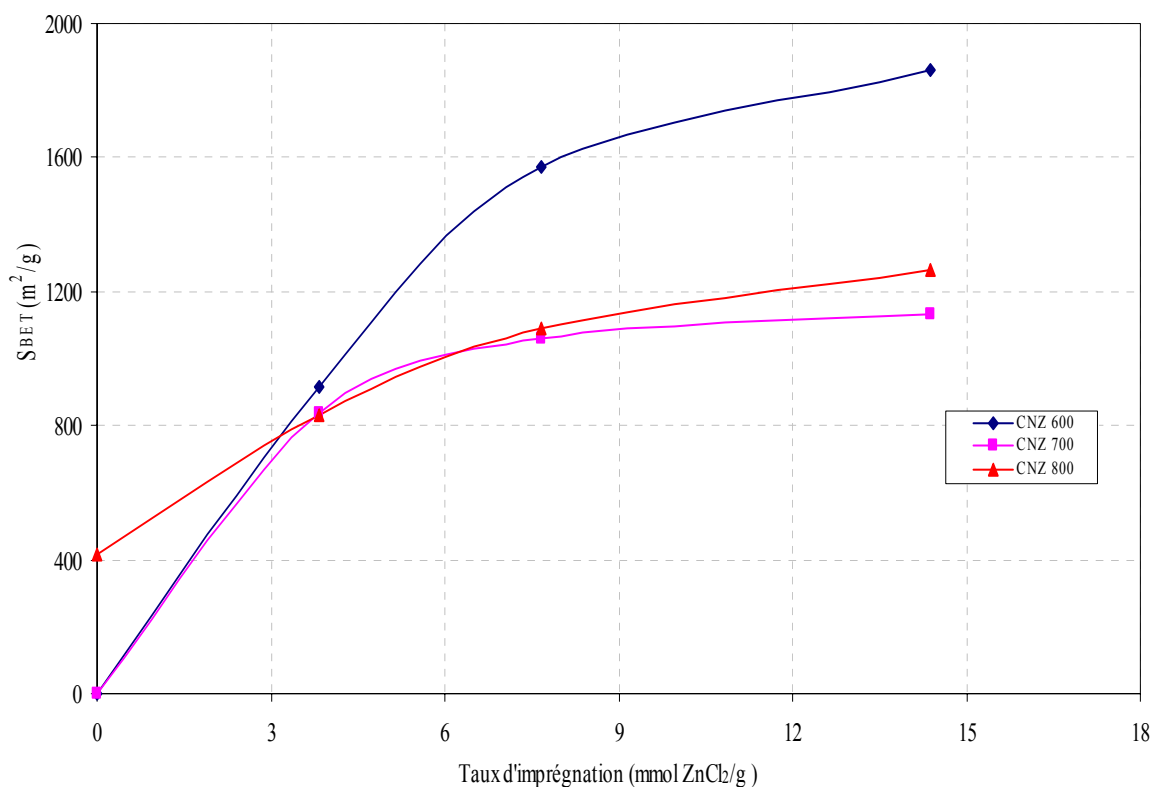
Par contre, l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote sur le charbon actif CNZ600(14,381mmol/g) est du type IV, avec une boucle d'hystérésis du type H<sub>4</sub> selon l'IUPAC [8], caractéristique d'un phénomène de condensation capillaire et donc de la présence de mésopores.

Il est intéressant de noter le passage d'une isotherme du type I à une isotherme du type IV, autrement dit, la transformation partielle de la microporosité en mésoporosité.

Les caractéristiques des NO imprégnés par différents taux de ZnCl<sub>2</sub> et carbonisés à différentes températures sont rassemblées dans le tableau V-1 et représentées sur la figure 15.

**Tableau V-1** : Caractéristiques des NO activés par ZnCl<sub>2</sub> à différentes températures :

Echantillon	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	W <sub>o</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	E <sub>0</sub> (KJ/mol)
CN600 (non imprégnés)	0	-----	-----
CNZ600(3,831mmol/g)	912,77	0,4151	20,48
CNZ600(7,663 mmol/g)	1569,55	0,6359	15,82
CNZ600(14,381 mmol/g)	1860,85	0,6850	14,59
CN700(non imprégnés)	0	-----	-----
CNZ700(3,831 mmol/g)	838,37	0,3812	20,75
CNZ700(7,663 mmol/g)	1060,43	0,4383	16,94
CNZ700(14,381 mmol/g)	1134,87	0,4345	14,66
CN800(non imprégnés)	415,62	0,1956	23,86
CNZ800(3,831 mmol/g)	834,12	0,3781	20,75
CNZ800(7,663 mmol/g)	1093,30	0,4530	17,75
CNZ800(14,381 mmol/g)	1266,14	0,4922	16,39



**Figure 15 :** Variation de la surface spécifique des noyaux d'olives activés par  $ZnCl_2$ , en fonction du taux d'imprégnation.

L'augmentation de la température de pyrolyse entraîne un développement de la surface spécifique des noyaux d'olives non imprégnés; en effet, à 800°C, la surface spécifique est de 415,6 m<sup>2</sup>/g alors qu'à 600°C et 700°C, elle est pratiquement nulle.

Par ailleurs, pour une température de pyrolyse donnée, la surface spécifique augmente avec le taux de  $ZnCl_2$ ; ceci peut être expliqué par une déshydratation et une dégradation des goudrons (polymérisation) responsables du colmatage partiel de la texture poreuse.

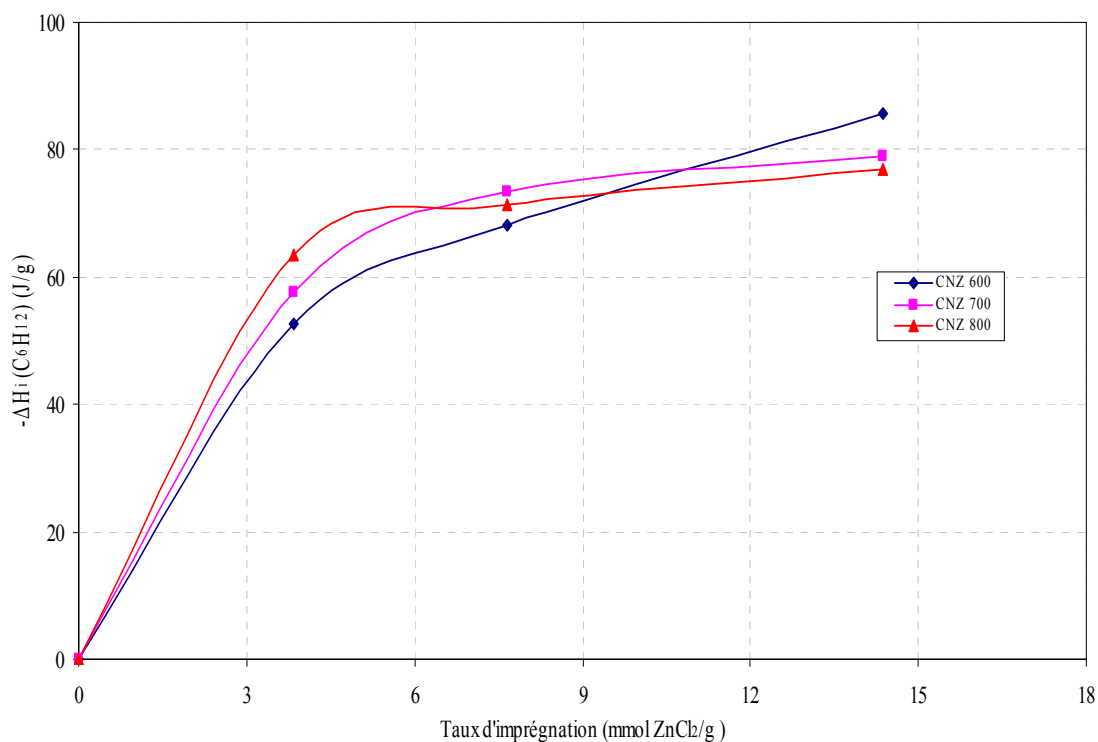
Enfin, pour un taux de  $ZnCl_2$  supérieur à 3,831mmol/g, une température basse développe mieux la texture poreuse des charbons; à température supérieure à 600°C, l'évaporation progressive de  $ZnCl_2$  entraîne une réduction de la dégradation des goudrons responsables du colmatage des pores; en effet, il est connu que  $ZnCl_2$  agit effectivement à températures inférieures à 600°C.

**IV-2.2. Caractérisation par la technique de calorimétrie d'immersion dans le cyclohexane :**

La variation de l'enthalpie d'immersion, des noyaux d'olives imprégnés par différents taux de  $ZnCl_2$  et carbonisés à différentes températures, dans le cyclohexane, en fonction du taux d'imprégnation est rassemblée dans le tableau V-2 et illustrée sur la figure 16.

**Tableau V-2 :** Caractéristiques des NO activés par  $ZnCl_2$  à différentes températures.

Echantillon	$-\Delta H_{i \text{ exp}} (C_6H_{12})$ (J/g)	$-\Delta H_{i \text{ th}} (C_6H_{12})$ (J/g)
CN600 (non imprégnés)	0	-----
CNZ600 (3,831 mmol/g)	52,71	91,55
CNZ600 (7,663 mmol/g)	68,01	108,36
CNZ600 (14,381 mmol/g)	85,55	107,62
CN700 (non imprégnés)	0	-----
CNZ700 (3,831 mmol/g)	57,68	85,20
CNZ700 (7,663 mmol/g)	73,28	80,00
CNZ700 (14,381 mmol/g)	78,86	68,62
CN800(non imprégnés)	0	50,26
CNZ800(3,831 mmol/g)	63,32	84,49
CNZ800(7,663 mmol/g)	71,30	85,72
CNZ800(14,381 mmol/g)	76,81	86,90



**Figure 16 :** Variation des enthalpies d’immersion des noyaux d’olives activés par ZnCl<sub>2</sub>, dans le cyclohexane, en fonction du taux d’imprégnation.

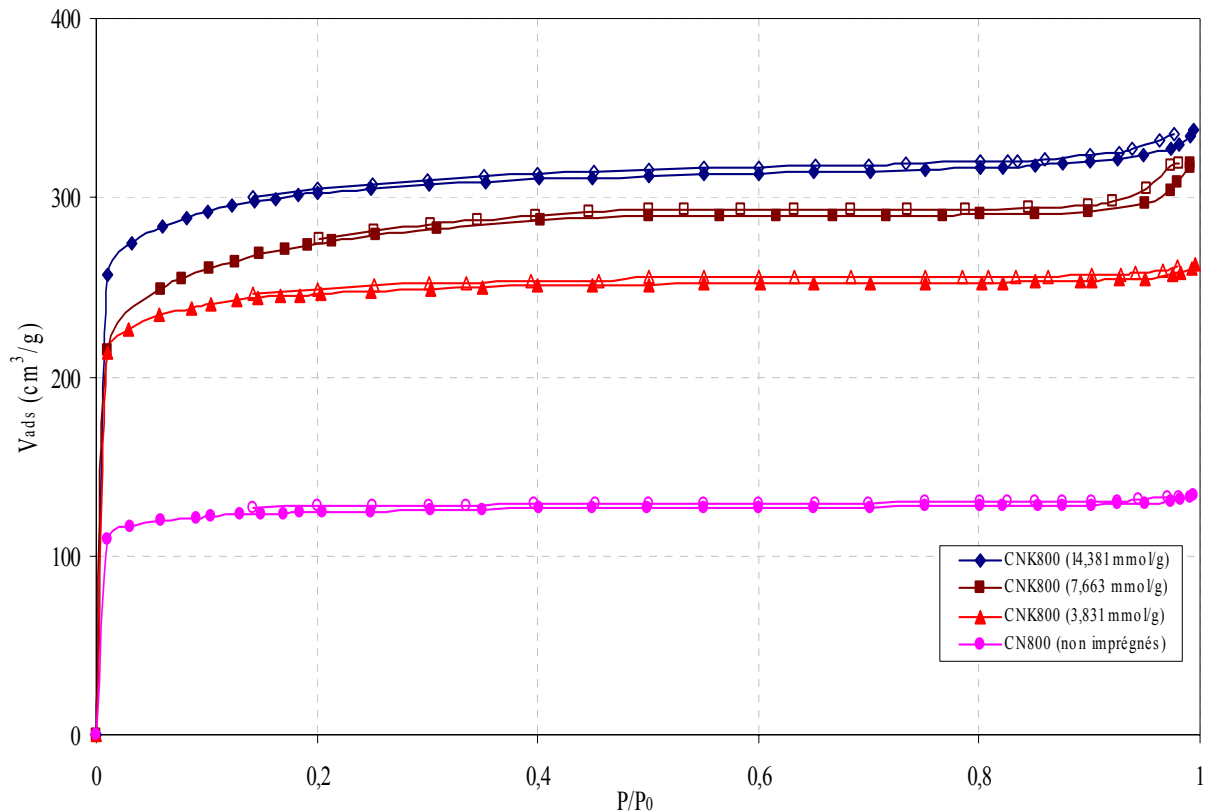
Les valeurs des enthalpies d’immersion des noyaux d’olives non imprégnés et carbonisés à différentes températures sont nulles. Ces résultats montrent que ces charbons sont caractérisés par une texture poreuse très fine inaccessible à la molécule de cyclohexane.

L’augmentation des valeurs des enthalpies d’immersion expérimentales dans le cyclohexane avec le taux d’imprégnation de ZnCl<sub>2</sub> peut être attribuée à la déshydratation et à la dégradation plus importantes des goudrons formés au cours de la pyrolyse; ceci est confirmé par les valeurs nulles des enthalpies d’immersion des charbons non traités par ZnCl<sub>2</sub>, pour lesquels une partie très importante des pores est colmatée par les goudrons.

### IV-3. ACTIVATION DES NOYAUX D'OLIVES PAR KOH

#### IV-3.1. Caractérisation par la technique d'adsorption d'azote :

La détermination des isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les noyaux d'olives imprégnés par différents taux de KOH et carbonisés à 800°C est illustrée sur la figure 17.



**Figure 17 :** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les noyaux d'olives imprégnés par différents taux de KOH et carbonisés à 800°C.

Nous remarquons sur la figure 17, que les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les quatre échantillons sont du type I selon la classification de l'IUPAC [8].

L'augmentation du volume adsorbé avec le taux d'imprégnation de KOH peut s'expliquer par le développement de plus en plus important de la texture poreuse; en effet, on a montré que le mécanisme d'activation par KOH s'explique par les réactions mentionnées précédemment (voir page 27).

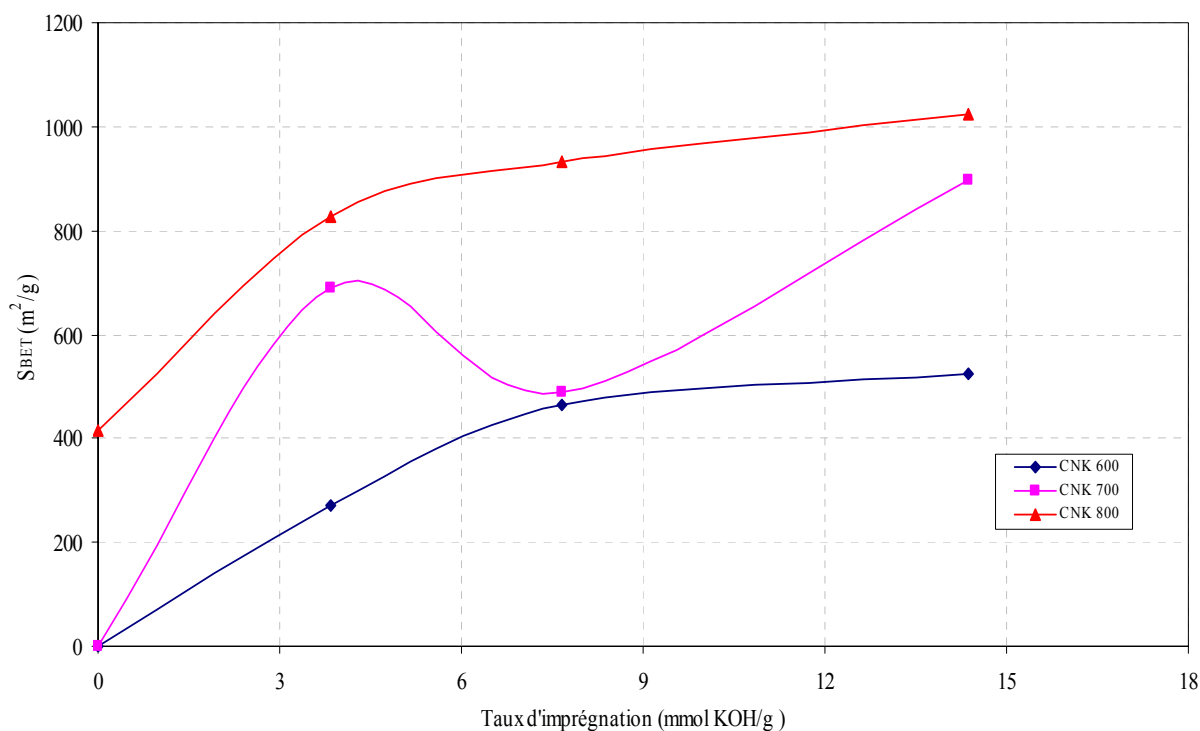
Par ailleurs, il faut noter que KOH développe une microporosité comme la montre la figure 17 (branches asymptotiques horizontales)

Le tableau V-3 représente les caractéristiques des NO imprégnés par différents taux de KOH et carbonisés à différentes températures.

**Tableau V-3:** Caractéristiques des noyaux d'olives activés par KOH.

Echantillon	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$W_o$ ( $cm^3/g$ )	$E_0$ (KJ/mol)
CN600(non imprégnés)	0	-----	-----
CNK600(3,831 mmol/g)	271,74	0,1120	11,21
CNK600(7,663 mmol/g)	466,10	0,2157	27,24
CNK600(14,381mmol/g)	523,55	0,2412	26,82
CN700(non imprégnés)	0	-----	
CNK700(3,831 mmol/g)	689,08	0,3219	24,13
CNK700(7,663 mmol/g)	489,01	0,2256	22,81
CNK700(14,381mmol/g)	896,96	0,4766	23,18
CN800(non imprégnés)	415,62	0,1956	
CNK800(3,831 mmol/g)	828,67	0,3810	23,95
CNK800(7,663 mmol/g)	930,98	0,4206	18,68
CNK800(14,381mmol/g)	1022,37	0,4637	22,27

Nous portons sur la figure 18 la variation de la surface spécifique des noyaux d'olives imprégnés par KOH et carbonisés à différentes températures, en fonction du taux d'imprégnation.



**Figure 18 :** Variation de la surface spécifique des noyaux d'olives imprégnés par KOH, en fonction du taux d'imprégnation.

La surface spécifique des NO non imprégnés augmente avec la température de pyrolyse (415,62 m<sup>2</sup>/g pour 800°C, est nulle pour les température 600°C et 700°C). Par ailleurs, pour une température de pyrolyse donnée, la surface spécifique augmente avec le taux de KOH. Les réactions données précédemment (page 27) relative aux mécanisme d'activation par KOH, expliquent cette augmentation. En effet, plus le taux de KOH est élevé plus les réactions précédentes, c'est-à-dire l'activation, dure dans le temps.

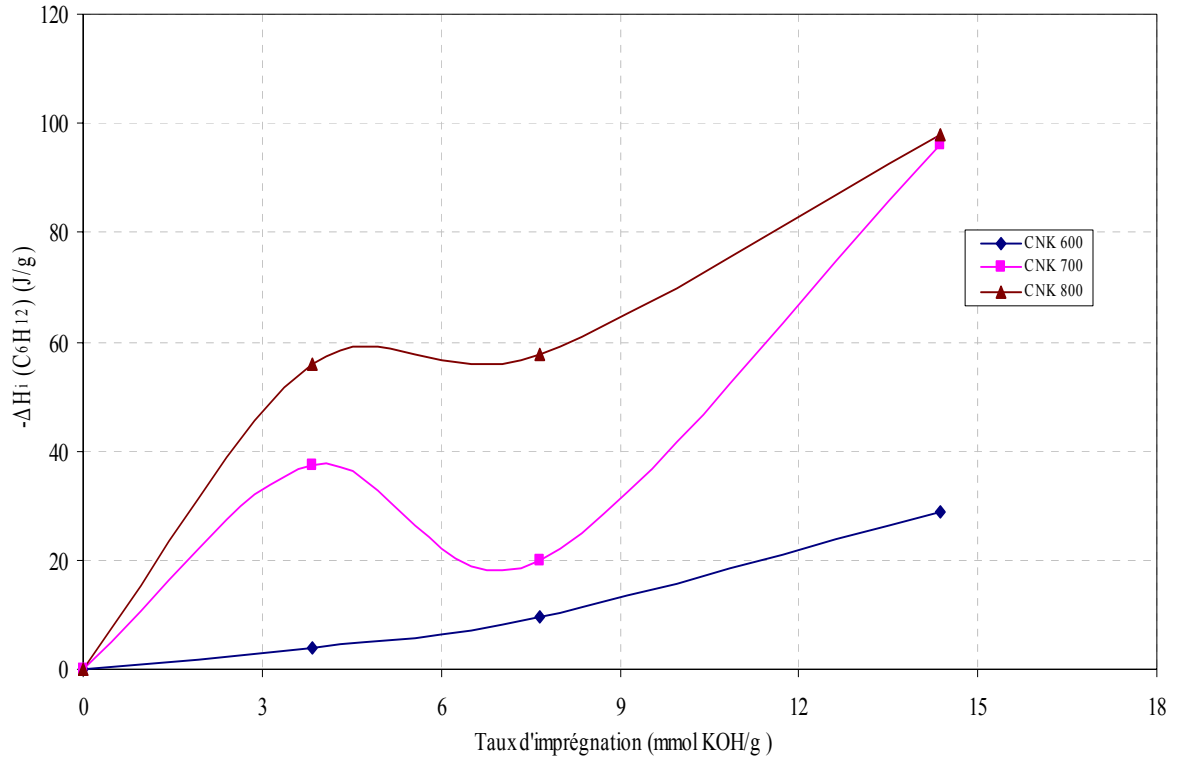
Cependant, à 700°C et pour un taux de KOH de 7,663mmol/g, on note que la surface spécifique passe par une valeur minimale due à un rétrécissement important de la taille de pores et/ou à un colmatage partiel de ces derniers. L'augmentation ultérieure de la surface spécifique est due à la réaction d'activation de KOH avec le carbone du précurseur.

#### IV-3.2. Caractérisation par la technique de calorimétrie d'immersion dans le cyclohexane :

L'évolution des enthalpies d'immersion des noyaux d'olives activés par KOH à différentes températures, dans le cyclohexane, en fonction du taux d'imprégnation, est rassemblée dans le tableau V-4 et représentée sur la figure 19.

**Tableau V-4 :** Enthalpies d'immersion des NO activés par KOH, dans le cyclohexane.

Echantillon	$-\Delta H_{i \text{ exp}}(\text{C}_6\text{H}_{12})$ (J/g)	$-\Delta H_{i \text{ th}}(\text{C}_6\text{H}_{12})$ (J/g)
CN600(non imprégnés)	0	0
CNK600(3,831 mmol/g)	3,92	13,53
CNK600(7,663 mmol/g)	9,65	63,28
CNK600(14,381mmol/g)	28,92	69,68
CN700(non imprégnés)	0	0
CNK700(3,831 mmol/g)	37,54	83,66
CNK700(7,663 mmol/g)	20,06	55,43
CNK700(14,381mmol/g)	96,20	119,00
CN800(non imprégnés)	0	50,26
CNK800(3,831 mmol/g)	55,89	98,28
CNK800(7,663 mmol/g)	57,67	84,63
CNK800(14,381mmol/g)	97,75	104,74



**Figure 19 :** Variation de l'enthalpie d'immersion des noyaux d'olives activés par KOH, dans le cyclohexane, en fonction du taux d'imprégnation.

Les variations de l'enthalpie d'immersion expérimentale dans le cyclohexane, en fonction du taux de KOH, sont similaires à celles de  $S_{BET} = f(\text{taux de KOH})$  (figure 18), il y a une parfaite corrélation entre les deux grandeurs  $S_{BET}$  et  $[-\Delta H_{i \text{ exp}}(\text{C}_6\text{H}_{12})]$ .

Nous remarquons qu'à un taux d'imprégnation de KOH donné, l'enthalpie d'immersion dans le cyclohexane augmente en fonction de la température.

La valeur de l'enthalpie d'immersion  $-\Delta H_{i \text{ exp}}(\text{C}_6\text{H}_{12})$  est la même à 700 et 800°C pour un taux de 14,831 mmol/g ; à ces mêmes températures, les minima à 7,663 mmol/g, peuvent être dus à un colmatage des pores ; il est à noter que le minima à 700°C est plus prononcé qu'à 800°C.

A  $T = 600^\circ\text{C}$ , l'augmentation lente de l'enthalpie d'immersion, avec le taux d'imprégnation peut être expliqué par la réaction d'activation de plus en plus importante quand le taux de KOH augmente. Il faut noter que l'activation par KOH ne se déroule qu'à température élevée ( $T > 600^\circ\text{C}$ ).

Le rétrécissement pour le taux de 7,663 mmol/g, signalé précédemment, est confirmé par calorimétrie d'immersion dans le cyclohexane.

#### IV-4. Etude comparative des deux adjuvants dans le développement de la porosité des charbons actifs :

##### IV-4.1. A partir des isothermes d'adsorption et de calorimétrie d'immersion :

L'activation chimique des matériaux lignocellulosiques est principalement orientée vers la préparation des charbons actifs ; il est important de choisir des conditions optimales afin d'obtenir des charbons actifs d'une texture poreuse la plus développée possible.

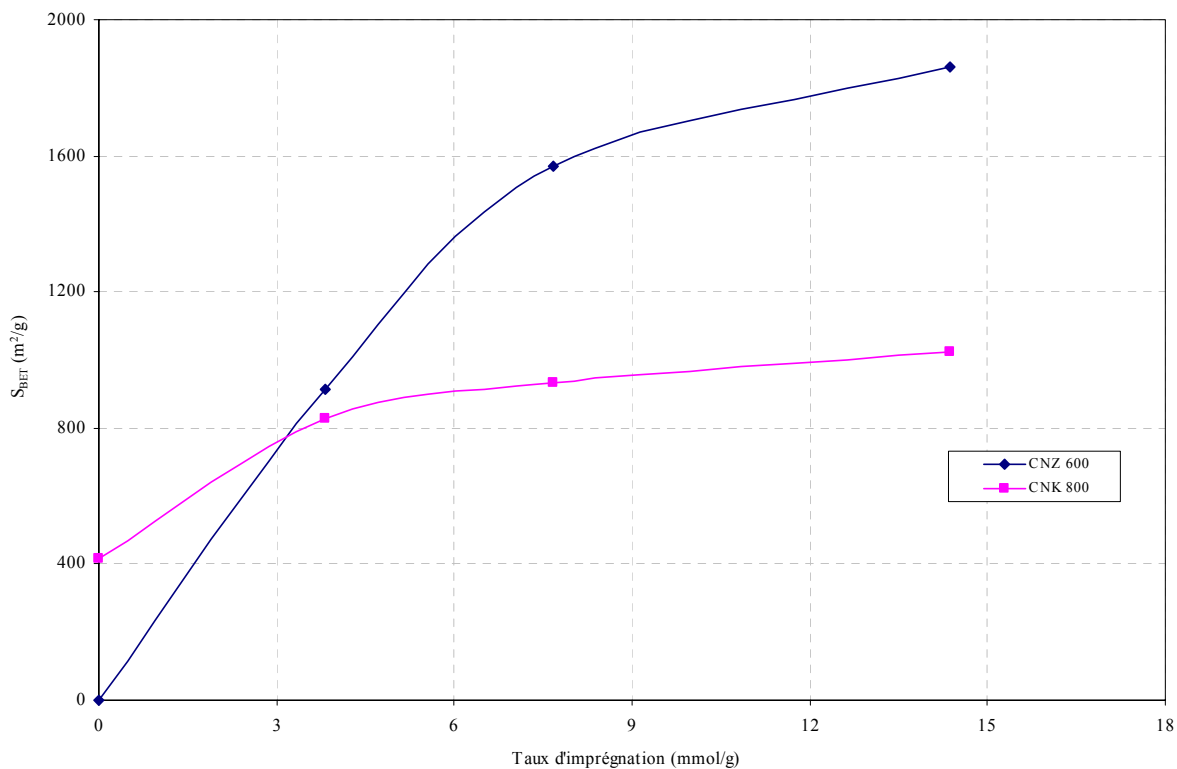
Les différences dans le développement de la texture poreuse sont dues aux mécanismes d'activation différents des deux adjuvants.

- $ZnCl_2$  agit efficacement comme réactif déshydratant et polymérisant, à des températures inférieures à  $600^\circ C$ , entraînant la création d'une micro et mésoporosité.
- KOH développe mieux la porosité des charbons à hautes températures ( $800^\circ C$ ); elle est essentiellement microporeuse.

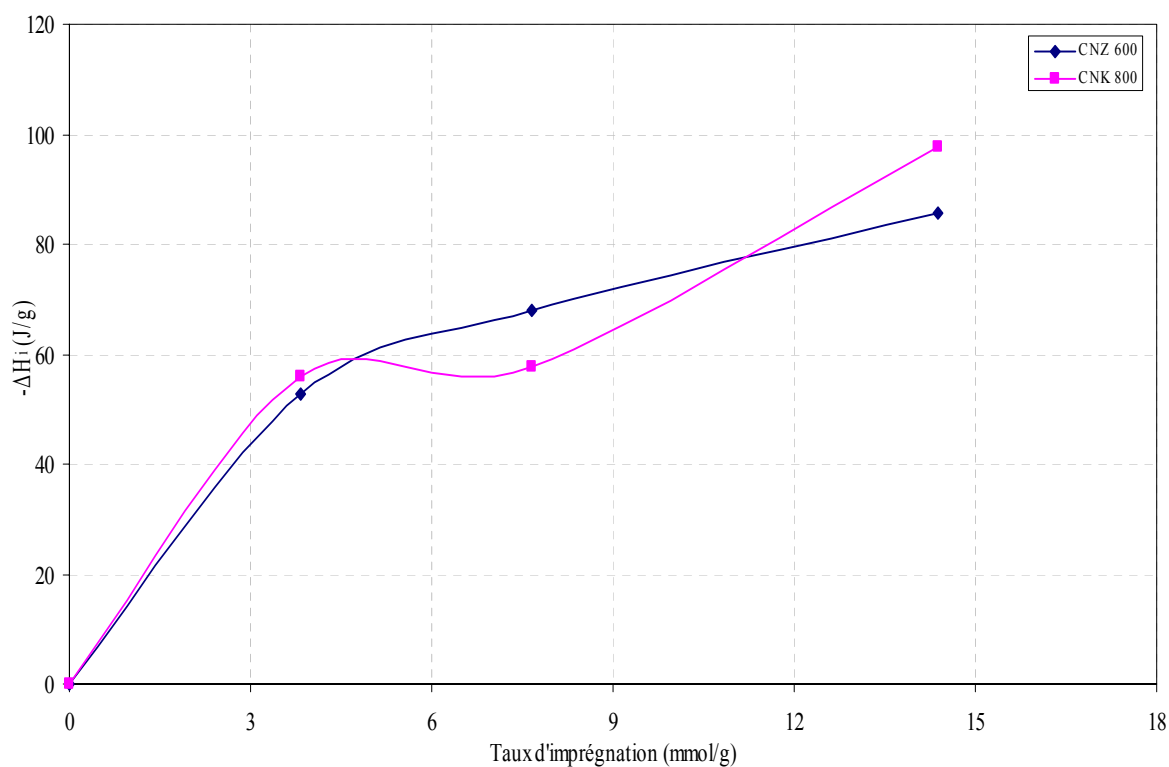
Le tableau V-5 rassemble les valeurs des enthalpies d'immersion expérimentales dans le cyclohexane, et des surfaces spécifiques des matériaux traités par  $ZnCl_2$  à  $600^\circ C$  et par KOH à  $800^\circ C$ , en fonction du taux d'imprégnation; ces valeurs sont également représentées sur les figures 20 et 21.

**Tableau V-5 :** Caractéristiques des charbon actifs CNZ 600 et CNK 800 :

Echantillon	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_T$ ( $cm^3/g$ )	$W_0$ ( $cm^3/g$ )	$-\Delta H_{i\ exp}(C_6H_{12})$ (J/g)	$\Phi_m$ (nm)
CN600 (non imprégnés)	0	----	----	0	-----
CNZ600 (3,831mmo/g)	912,77	0,4431	0,4151	52,71	1,942
CNZ600 (7,663 mmo/g)	1569,55	0,8276	0,6359	68,01	2,109
CNZ600 (14,381 mmo/g)	1860,85	1,2649	0,6850	85,55	2,712
CN800 (non imprégnés)	415,62	0,2016	0,1956	0	1,940
CNK800 (3,831 mmo/g)	828,67	0,3970	0,3810	55,89	1,917
CNK800 (7,663 mmo/g)	930,98	0,4704	0,4206	57,67	2,021
CNK800 (14,381mmo/g)	1022,37	0,5068	0,4637	97,75	2,263



**Figure 20 :** Variation de la surface spécifique des noyaux d'olives activés par  $ZnCl_2$  à  $600^\circ C$  et par  $KOH$  à  $800^\circ C$ , en fonction du taux d'imprégnation.

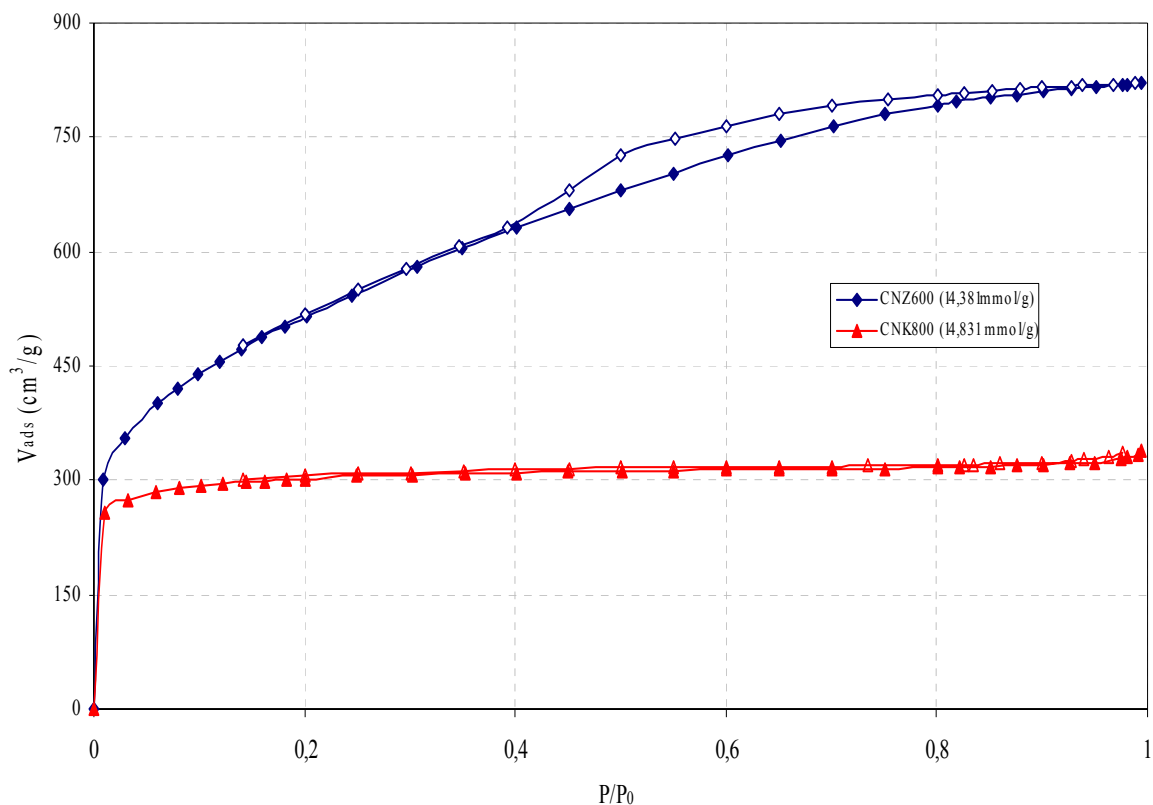


**Figure 21 :** Variation de l'enthalpie d'immersion des noyaux d'olives activés par  $ZnCl_2$  à  $600^\circ C$  et par  $KOH$  à  $800^\circ C$ , dans le cyclohexane, en fonction du taux d'imprégnation.

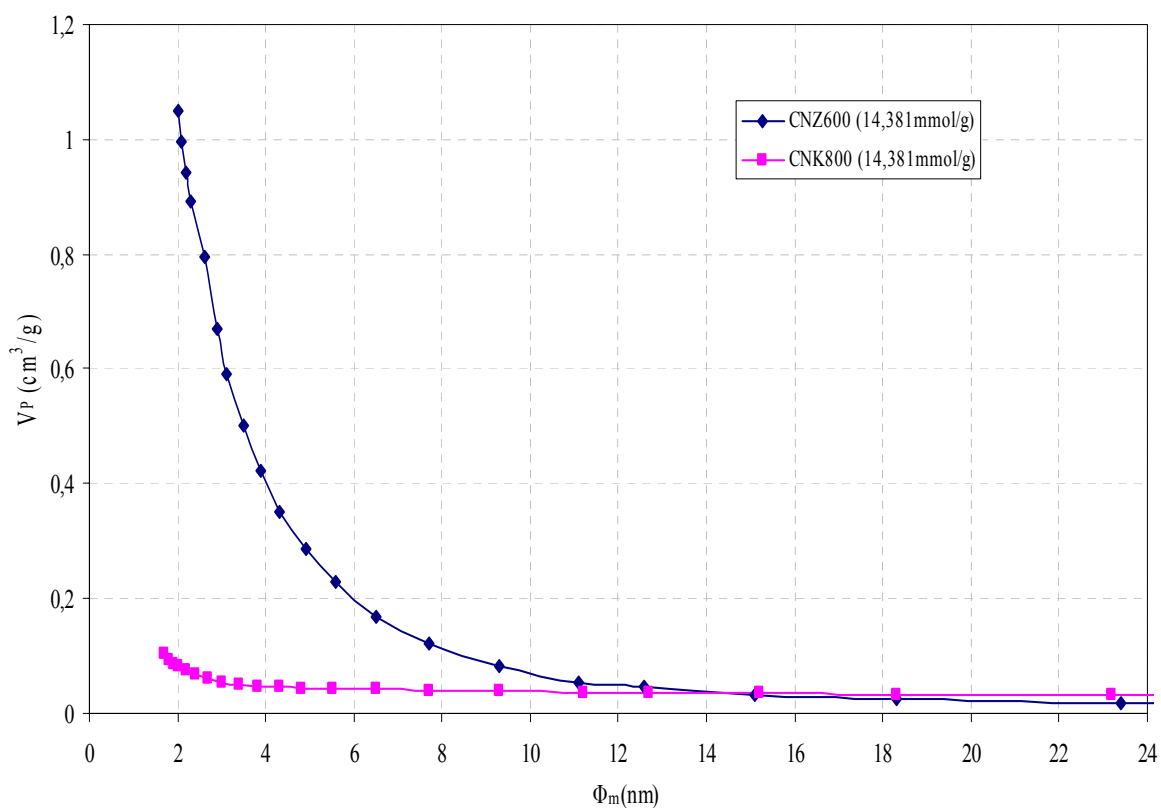
L'évolution de la surface spécifique des noyaux d'olives est plus prononcée dans le cas de l'activation par  $\text{ZnCl}_2$  à  $600^\circ\text{C}$  (figure 20). Par ailleurs, pour un même taux d'imprégnation,  $\text{ZnCl}_2$  développe une surface spécifique plus importante que  $\text{KOH}$ ; comme il a été signalé précédemment, les goudrons dégradés par  $\text{ZnCl}_2$  ne peuvent plus colmater les pores.

Le traitement des noyaux d'olives avec les deux adjuvants fait développer la texture poreuse et accroître le diamètre des pores (tableau V); ceci est en bon accord, avec les résultats obtenus par la méthode d'adsorption d'azote.

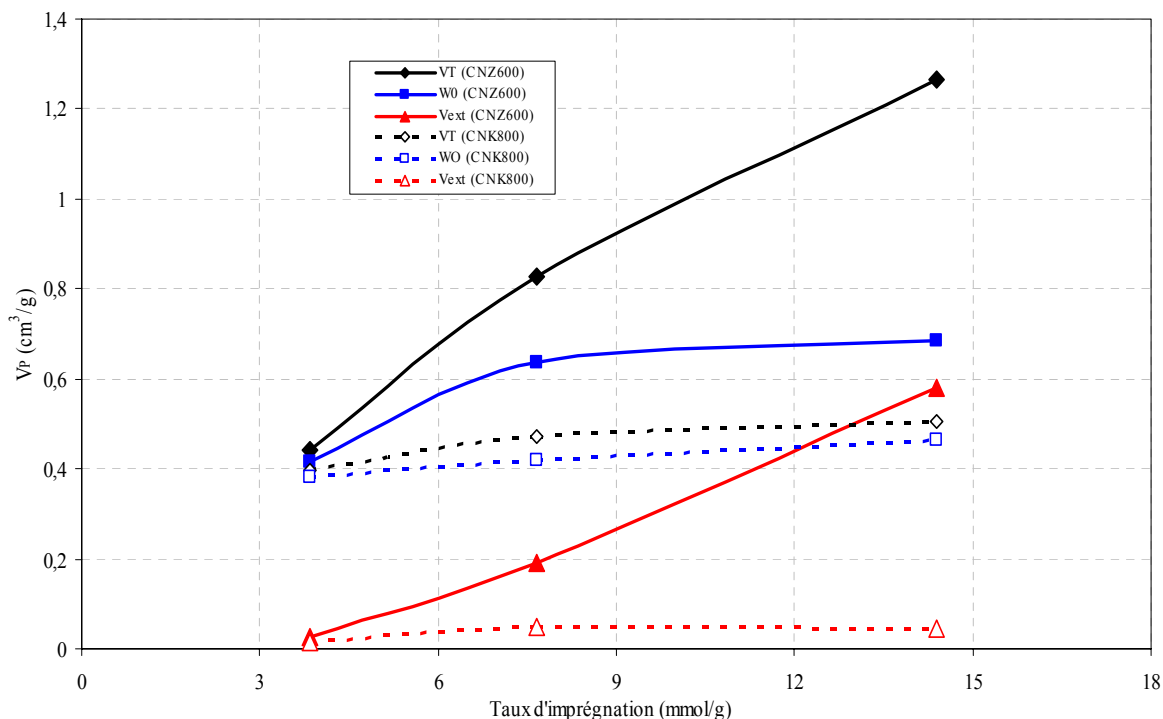
Pour le taux de  $14,381\text{mmol/g}$ , l'enthalpie d'immersion du charbon actif, obtenu par traitement des NO en présence de  $\text{KOH}$  est plus grande que celle des NO traités par  $\text{ZnCl}_2$ ; ces résultats semblent être en désaccord avec les valeurs des surfaces spécifiques qui sont plus grandes dans le cas de  $\text{ZnCl}_2$ . En fait,  $\text{KOH}$  développe surtout une microporosité (isothermes du type I (figure 17)), alors que  $\text{ZnCl}_2$  développe une proportion significative de mésopores (isothermes d'adsorption avec boucles d'hystérésis (figure 14)); par conséquent, la texture poreuse des charbons actifs, dans le cas de  $\text{ZnCl}_2$ , interagit moins fortement avec la molécule de cyclohexane, que dans le cas de  $\text{KOH}$ ; les interactions charbon-cyclohexane sont plus importantes dans des pores de diamètre avoisinant les dimensions moléculaires ("interaction bidimensionnelle"); par ailleurs, la présence éventuelle de micropores, dans le cas  $\text{ZnCl}_2$ , de dimensions comprises entre celle de la molécule de cyclohexane et celle de molécule d'azote (donc inaccessible à la molécule de cyclohexane ) expliquerait cette différence.



**Figure 22 :** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur CNZ600(14,381mmol/g) et sur CNK800(14,381mmol/g)



**Figure 23 :** Distribution des diamètres des pores du charbon actif CNZ600(14,381mmol/g) et de CNK800(14,381mmol/g).



**Figure 24 :** Evolution du volume des pores des NO activés par  $ZnCl_2$  à  $600^\circ C$  et par KOH à  $800^\circ C$ , en fonction du taux d'imprégnation.

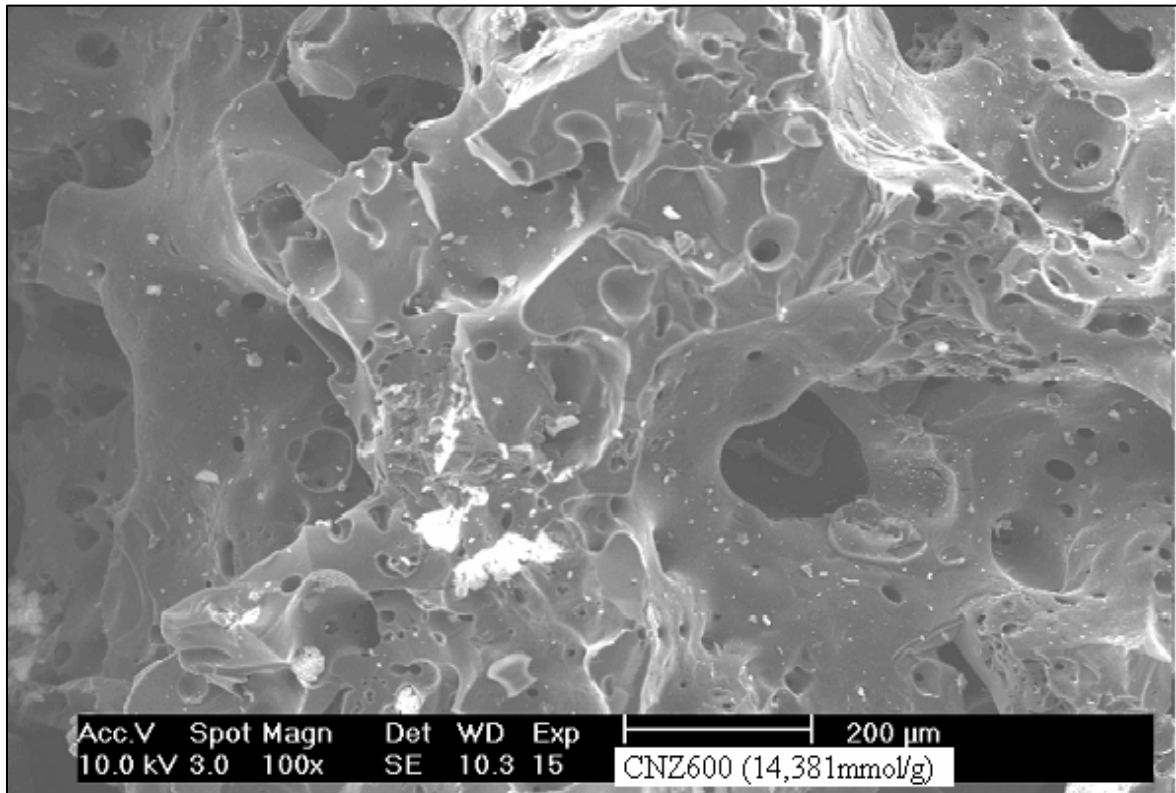
Nous remarquons qu'il existe une différence prononcée dans la distribution de la taille des pores (figure 23). Le charbon actif CNZ600(14,381mmol/g) présente une large distribution de pores de diamètre maximal égal à 11nm. Par contre, le charbon CNK800(14,381mmol/g) présente une distribution de pores de diamètre inférieur à 4 nm. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de l'évolution des pores en fonction du taux d'imprégnation, illustrée sur la figure 24 ; cette dernière, montre que le chlorure de zinc fait augmenter le volume des micropores mais surtout celui des mésopores. Par contre, KOH développe uniquement la microporosité.

#### IV-4.2. A partir des observations au MEB :

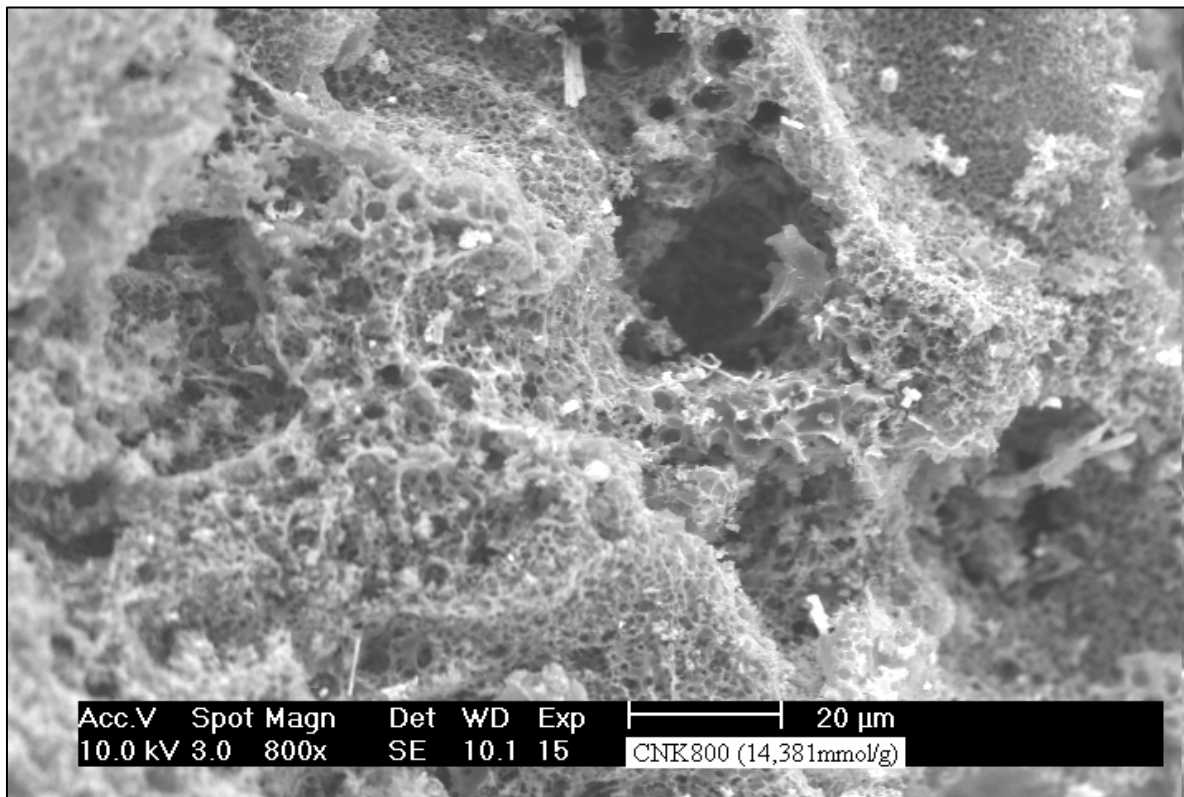
Nous avons complété cette étude comparative par microscope électronique à balayage des deux charbons actifs CNZ600(14,381mmol/g) et CNK800(14,381mmol/g). Les microstructures des deux charbons actifs ont été caractérisées par observation au microscope électronique à balayage (figures 25 et 26).

Si on se base sur l'étude de la porosité, la morphologie du charbon actif CNZ600(14,381mmol/g), montre des pores plus hétérogènes sur la surface; ceci est du au fait que  $ZnCl_2$  joue un rôle dans le développement de la mésoporosité (figure 25).

Sur la figure 26, on remarque que les pores du CNK800(14,381mmol/g) sont plus homogènes sur la surface.



**Figure 25 :** Observation au MEB du charbon actif CNZ600(14,381mmol/g).



**Figure 26 :** Observation au MEB du charbon actif CNK800(14,381mmol/g)

### Conclusion :

Le chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) joue un rôle dans le développement de la microporosité et de mésoporosité, alors que l'hydroxyde de potassium (KOH) développe uniquement la microporosité.

### IV-5. ETUDE DE LA MODIFICATION DE LA TEXTURE POREUSE DU CHARBON CNZ600(14,381mmol/g) OXYDE PAR L'ACIDE NITRIQUE

Cette partie est donc consacrée à l'étude de l'influence de l'oxydation du CNZ600(14,381mmol/g) par  $HNO_3$ , sur sa texture poreuse et sa structure chimique.

Nous avons étudié l'influence de la concentration de l'acide nitrique, de la température et du temps d'oxydation.

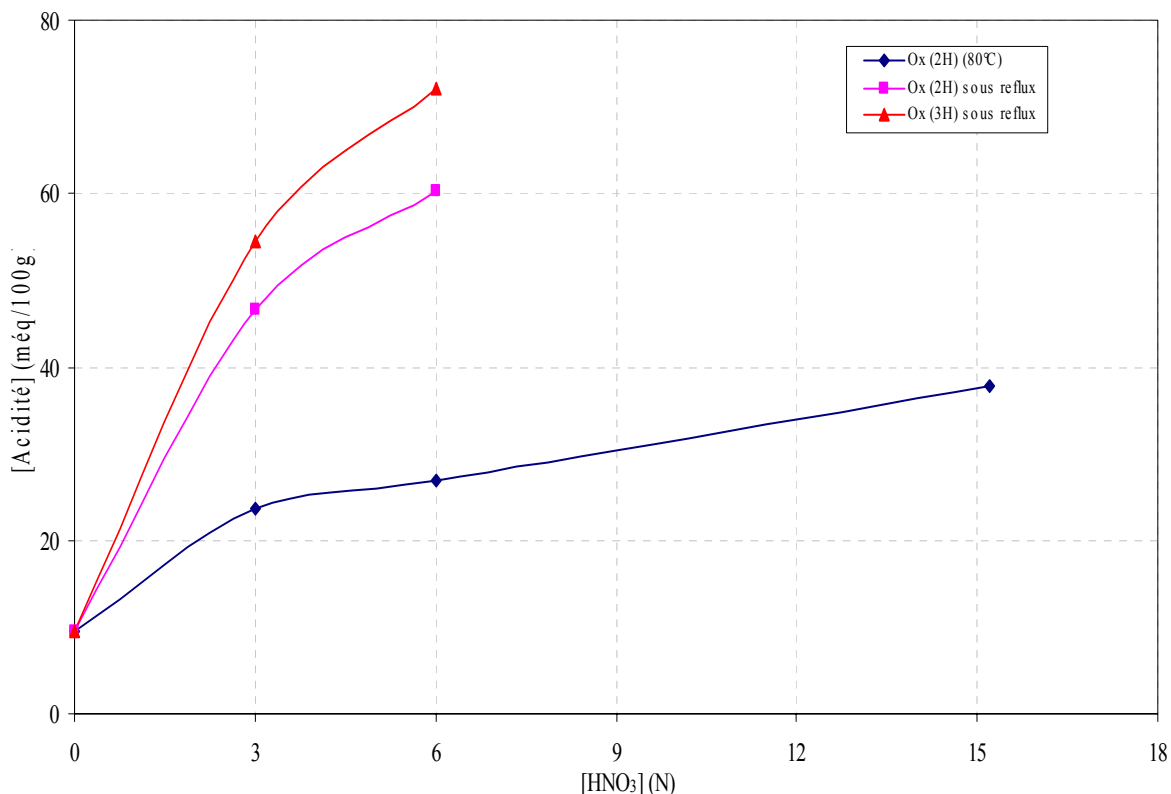
#### IV-5.1. Détermination de l'acidité totale des charbons actifs oxydés, par la méthode de Boehm :

Le charbon actif CNZ600(14,381mmol/g) a été oxydé à l'aide de solutions d'acide nitrique de différentes concentrations, à  $80^\circ C$  pendant 2 heures, et à ébullition sous reflux pendant 2 et 3 heures.

La variation de l'acidité totale, des charbons traités par l'acide nitrique est portée dans le tableau V-6 et illustrée sur la figure 27.

**Tableau V-6 :** Acidité totale du CNZ600(14,381mmol/g) traité par différentes concentrations de  $HNO_3$ .

[ $HNO_3$ ] (N)	[acidité] (még/100g)		
	Oxydation à $80^\circ C$	Oxydation sous reflux pendant 2h	Oxydation sous reflux pendant 3h
0	9,50	9,50	9,50
3	23,70	46,70	54,50
6	26,85	60,35	72,20
15,21	37,85	-----	-----

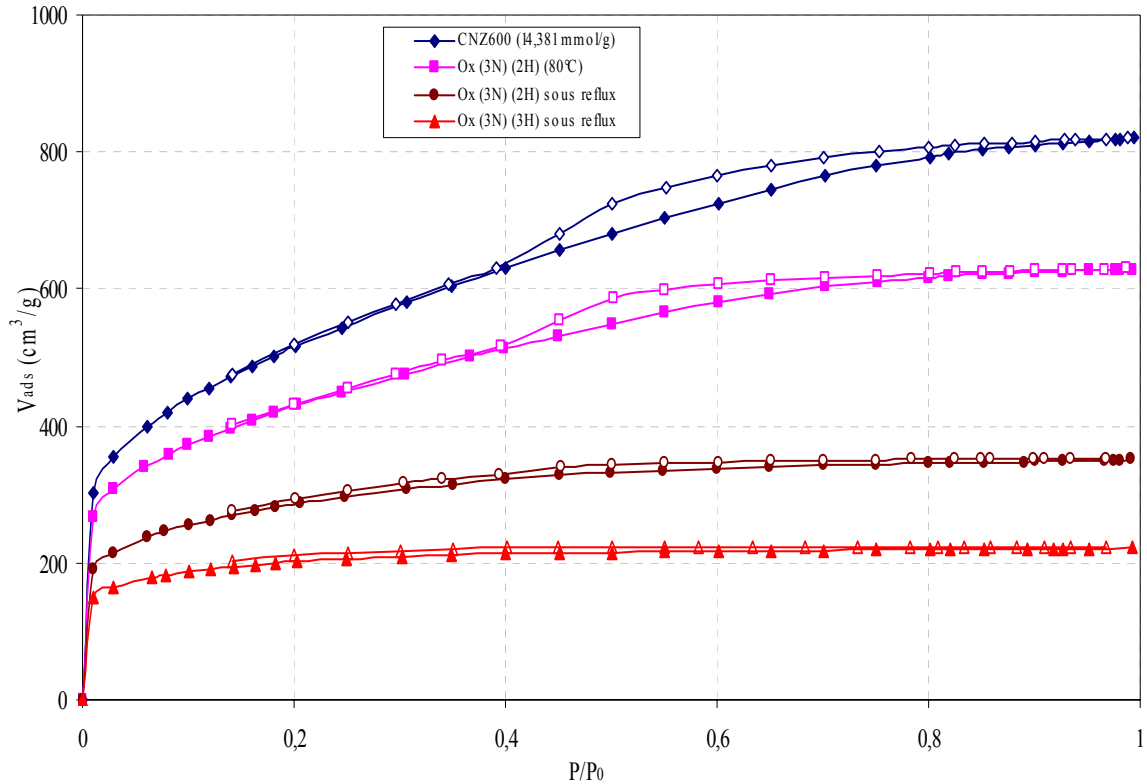


**Figure 27 :** Variation de l'acidité totale de CNZ600(14,381mmol/g) traité par l'acide nitrique, en fonction de la concentration de l'acide.

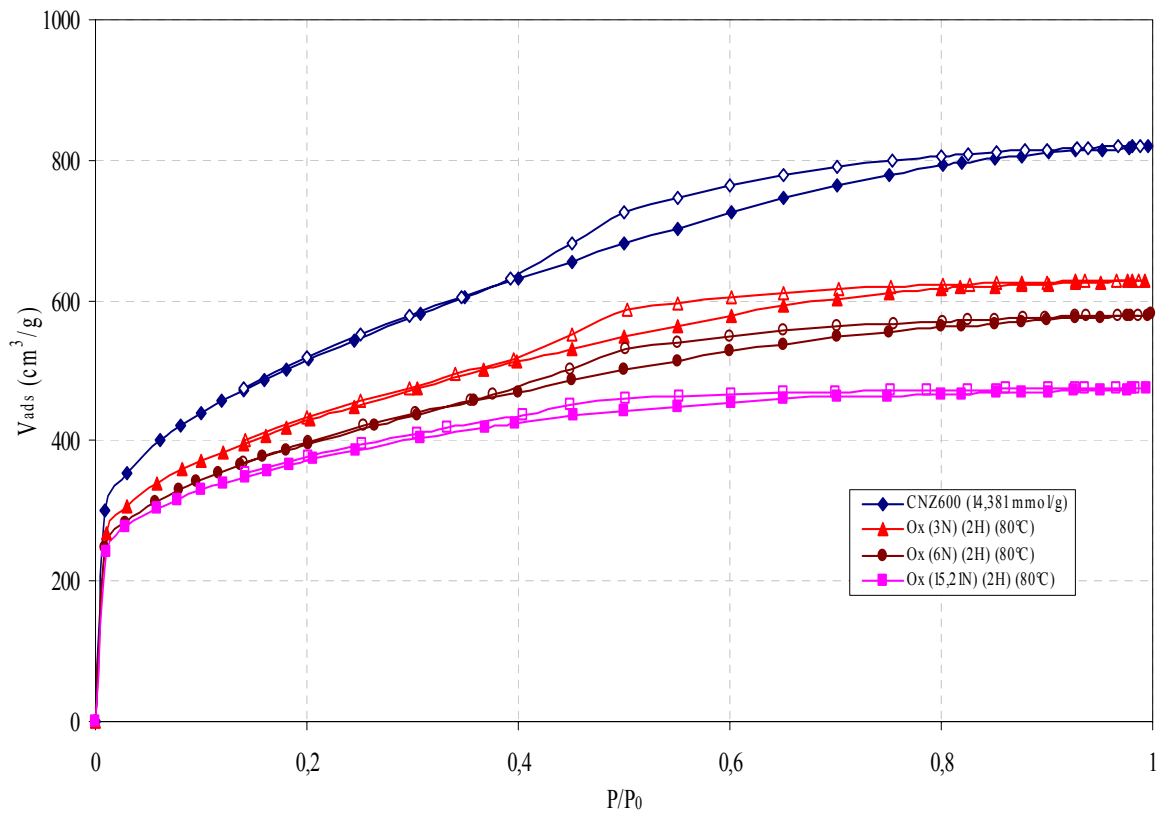
Quel que soit le traitement oxydant, la concentration des fonctions oxygénées de surface augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide; elle est beaucoup plus accentuée dans le cas du traitement sous reflux ; par ailleurs, dans ces conditions, le temps influe de façon significative sur la création de ces fonctions.

#### IV-5.2. Caractérisation des charbons oxydés par la technique d'adsorption d'azote :

Nous représentons sur la figure 28, les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur le charbon actif CNZ600(14,381mmol/g) oxydé par une solution d'acide nitrique (3N) à 80°C pendant 2 heures, et sous reflux pendant 2 et 3 heures, et sur la figure 29, les isothermes sur le même charbon actif, oxydé par différentes concentrations d'acide nitrique à la température 80°C pendant 2 heures.



**Figure 28 :** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur le charbon CNZ600(14,381mmol/g) non traité et traité par l'acide nitrique (3N).



**Figure 29 :** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur le charbon actif CNZ600(14,381mmol/g) non traité et traité par l'acide nitrique à 80°C (2 H).

Sur la figure 28, nous remarquons que le charbon oxydé Ox(3N)(2H)(80°C) présente une isotherme analogue à celle du CNZ600(14,381mmol/g); elle est du type IV avec une boucle d'hystérésis du type H<sub>4</sub>. Par contre, les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les deux charbons actifs oxydés par HNO<sub>3</sub> (3N) sous reflux sont du type I.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les quatre charbons traités avec HNO<sub>3</sub> à 80°C (figure 29), sont du type IV avec une hystérésis du type H<sub>4</sub>. La diminution de la largeur de la boucle d'hystérésis avec l'augmentation de la concentration de l'acide nitrique, peut s'expliquer par la diminution du diamètre des pores.

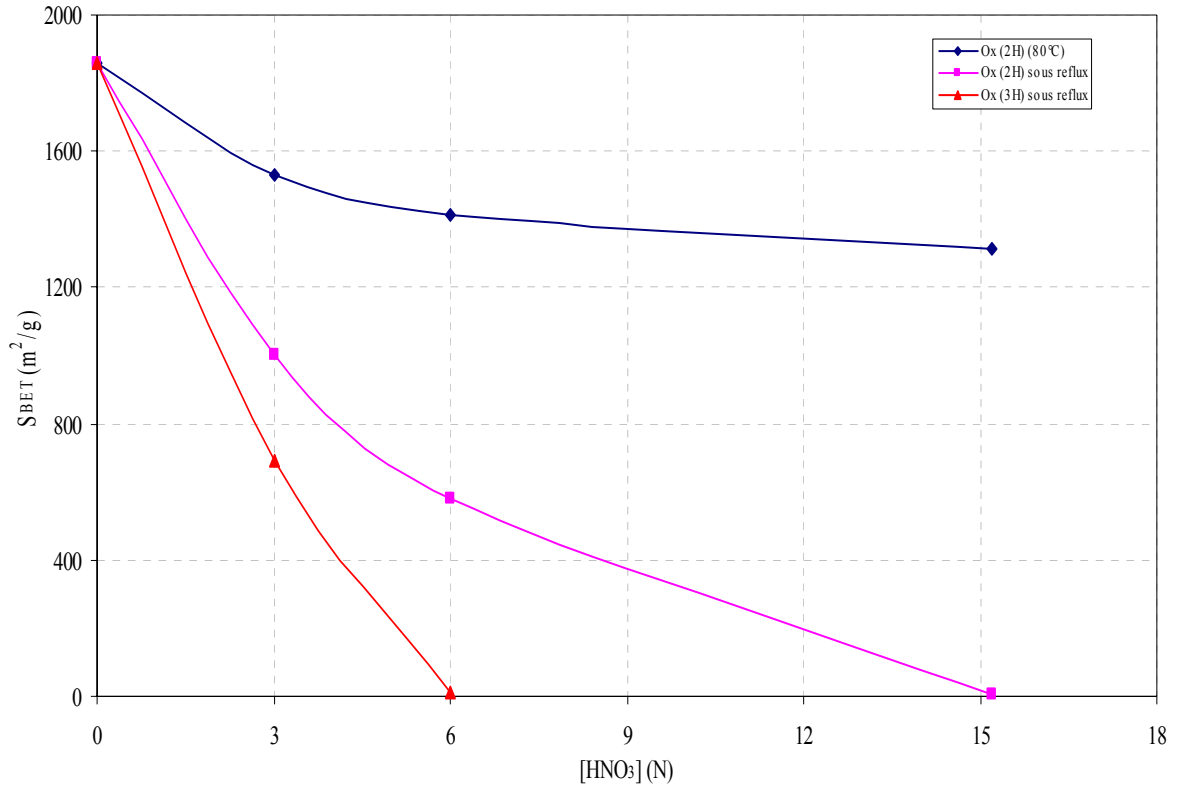
Dans les deux modes d'oxydation, la réduction ou même la disparition de la boucle d'hystérésis implique une transformation quasi totale (oxydation sous reflux) ou partielle (oxydation à 80°C) des mésopores en micropores, suite à la création de fonctions oxygénées de surface réduisant ainsi le diamètre des pores, la concentration en fonctions oxygénées étant plus importante dans le cas de l'oxydation sous reflux. (tableau V-6)

Les aires des surfaces spécifiques des charbons oxydés, déduites des isothermes d'adsorption sont portées dans le tableau V-7 et illustrées sur la figure 30.

**Tableau V-7 :** Aires des surfaces spécifiques du CNZ600(14,381mmol/g) traité par HNO<sub>3</sub> selon les deux procédés.

[HNO <sub>3</sub> ] (N)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)		
	Oxydation à 80°C	Oxydation sous reflux pendant 2h	Oxydation sous reflux pendant 3h
0	1860,85	1860,85	1860,85
3	1532,15	1005,32	692,69
6	1411,96	577,91	11,93
15,21	1316,18	3,66	-----

Les valeurs des aires de surfaces spécifiques confirment les transformations des mésopores aux micropores. En effet, dans le cas du traitement sous reflux par HNO<sub>3</sub> (15,21N), les surfaces S<sub>BET</sub> sont pratiquement nulles, c'est-à-dire que la texture poreuse n'est plus accessible à la molécule d'azote de dimension moléculaire 3,3 Å, montrant ainsi un rétrécissement du diamètre des pores du à la création des fonctions oxygénés de surface.



**Figure 30 :** Variation de la surface spécifique de charbon actif CNZ600(14,381mmol/g) traité par l'acide nitrique, en fonction de la concentration d'acide.

En conclusion, la modification de la texture poreuse du charbon CNZ600(14,381mmol/g) n'est probablement due qu'au changement de la structure chimique induite par l'oxydation à l'acide nitrique.

#### **IV-5.3. Caractérisation des charbons oxydés, par la technique de calorimétrie d'immersion :**

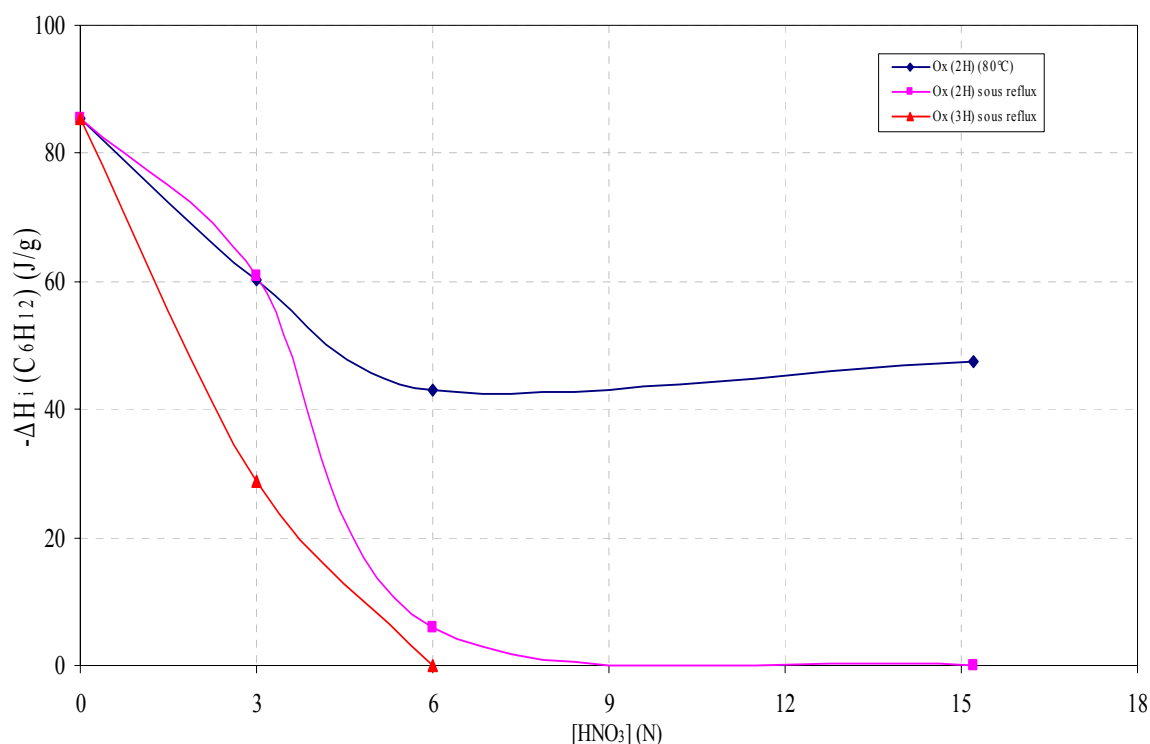
Les valeurs des enthalpies d'immersion de CNZ600(14,381mmol/g) traité par HNO<sub>3</sub> à différentes concentrations, dans le cyclohexane et dans l'eau successivement, sont rassemblées dans le tableau V-8.

**Tableau V-8 : Acidité totale et enthalpies d'immersion de CNZ600(14,381mmol/g) traité par différentes concentrations de HNO<sub>3</sub>.**

Echantillon	[acidité] (mécq/100g)	$-\Delta H_i$ (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ) (J/g)	$-\Delta H_i$ (H <sub>2</sub> O) (J/g)
CNZ600 (14,381mmol/g)	9,50	85,55	35,18
Ox (3N) (2H) (80°C)	23,70	60,17	81,64
Ox (6N) (2H) (80°C)	26,85	43,16	93,23
Ox (15,21N) (2H) (80°C)	37,85	47,37	104,97
Ox (3N) (2H) sous reflux	46,70	60,76	52,41
Ox (6N) (2H) sous reflux	60,35	5,08	68,52
Ox (15,21N) (2H) sous reflux	-----	0	65,22
Ox (3N) (3H) sous reflux	54,50	28,92	48,86
Ox (6N) (3H) sous reflux	72,20	0	50,48

#### IV-5.3.a. Enthalpies d'immersion dans le cyclohexane :

La figure 31 représente la variation de l'enthalpie d'immersion de CNZ600(14,381mmol/g) oxydé, dans le cyclohexane, en fonction de la concentration de l'acide nitrique

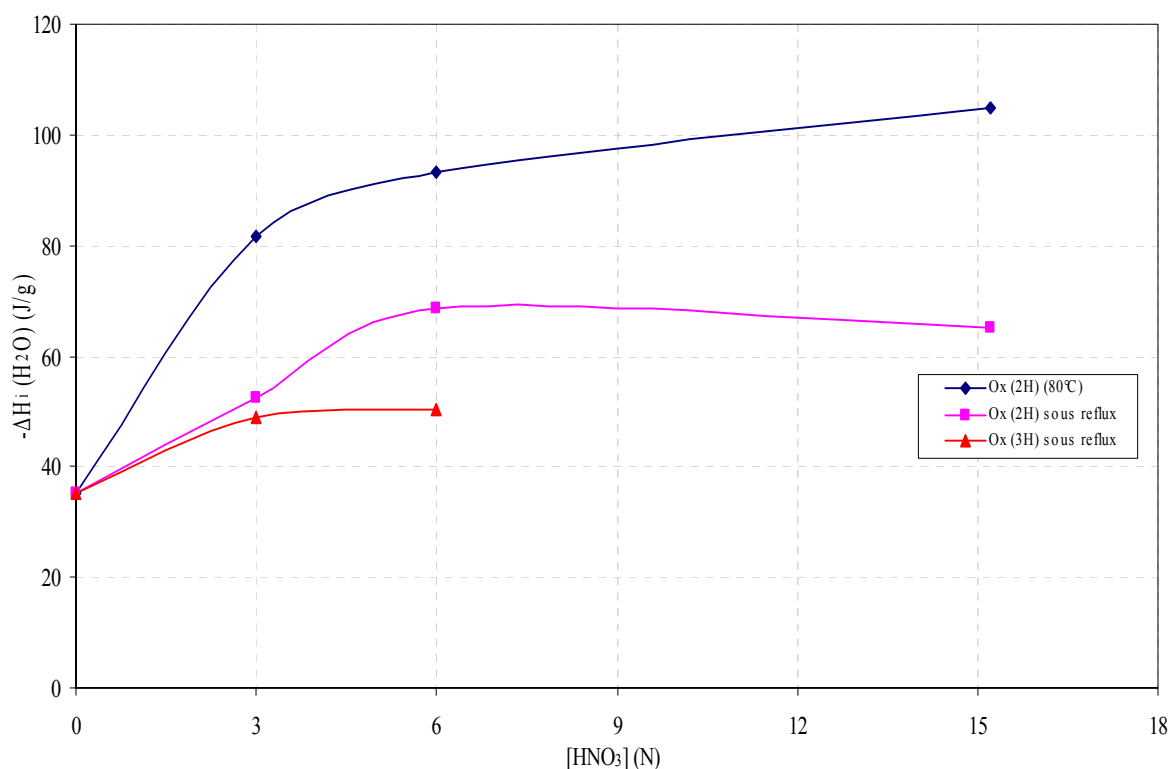


**Figure 31 : Variation de l'enthalpie d'immersion de CNZ600(14,381mmol/g) oxydé, dans le cyclohexane, en fonction de la concentration de l'acide nitrique.**

L'enthalpie d'immersion dans le cyclohexane décroît avec la concentration de l'acide nitrique, particulièrement dans le cas du traitement sous reflux. Ceci est dû à la création des fonctions oxygénées de surface qui empêchent l'accessibilité des molécules du cyclohexane à la texture poreuse.

#### IV-5.3.b. Enthalpies d'immersion dans l'eau :

Les valeurs des enthalpies d'immersion du CNZ600(14,381mmol/g) oxydé, dans l'eau, en fonction de la concentration de l'acide nitrique, sont portées sur les figures 32.



**Figure 32 :** Variation de l'enthalpie d'immersion de CNZ600(14,381mmol/g) traité par l'acide nitrique, dans l'eau, en fonction de la concentration d'acide.

Il faut noter, que les valeurs des enthalpies d'immersion dans l'eau :

- augmentent avec la concentration de  $\text{HNO}_3$ , ce qui est normal puisque que la concentration des fonctions oxygénées de surface augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide oxydant (voir tableau V-8).
- sont plus importantes dans le cas de l'oxydation douce à  $80^\circ\text{C}$ .
- sont plus faibles pour un temps d'oxydation sous reflux, plus long.

## IV-6. ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE SUR LES DIFFERENTS CHARBONS ACTIFS

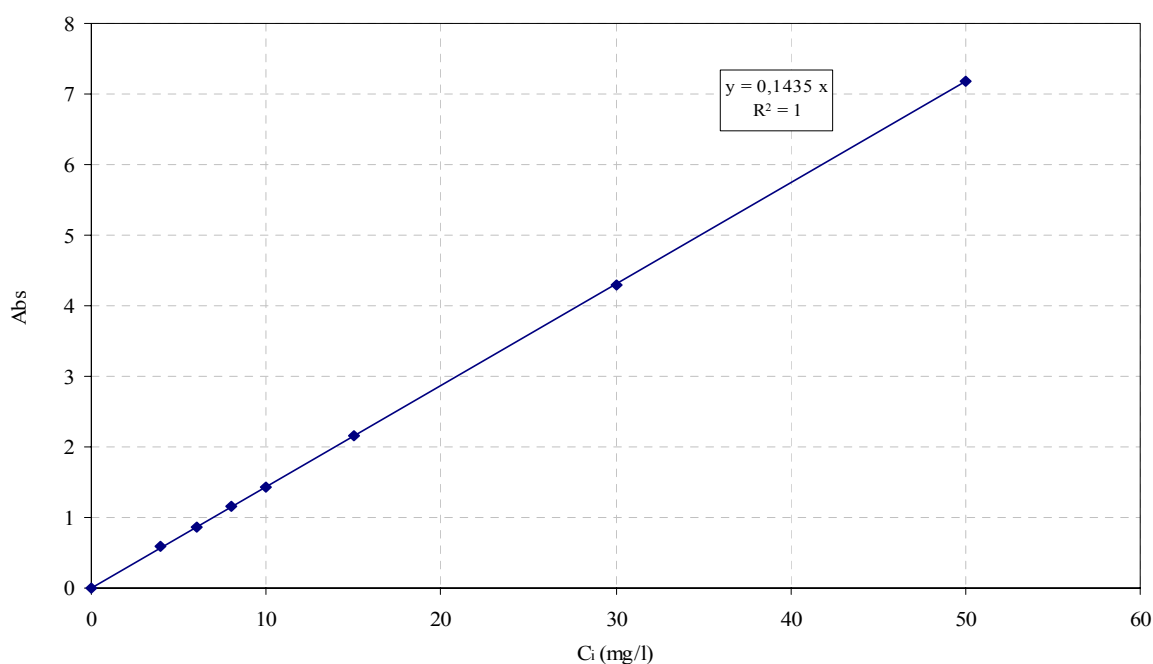
Les isothermes d'adsorption ainsi que les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sont déterminées par spectrophotométrie UV (modèle JASCO V-530).

### IV-6.1. Détermination de la courbe d'étalonnage :

Les valeurs de la mesure de l'absorbance (Abs) à 633 nm, en fonction de la concentration du bleu de méthylène, sont portées dans le tableau V-9 et illustrées sur la figure 34.

**Tableau V-9** : Résultats de la mesure de l'absorbance des solutions en fonction de la concentration du BM :

C (mg/l)	0	4	6	8	10	15	30	50
Abs	0	0,5798	0,86103	1,14820	1,43679	2,15225	4,3052	7,17065



**Figure 34** : Courbe d'étalonnage des solutions du bleu de méthylène.

La courbe d'étalonnage, Absorbance = f (concentration du BM) est parfaitement linéaire permettant ainsi de déterminer aisément les concentrations inconnues des solutions aqueuses de BM.

#### IV-6.2. Détermination de la quantité adsorbée :

Le dosage de l'adsorbat (BM) est effectué conformément à la loi de Beer-Lamber :

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (20)$$

avec: Abs : absorbance

$\varepsilon$  ( $\text{l.cm}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ ) : coefficient d'extinction.

$l$  (cm): largeur de la cellule.

$C$  (mg/l): concentration du bleu de méthylène.

Après adsorption, les filtrats obtenus sont analysés par spectrophotométrie UV en vue de déduire la concentration résiduelle de BM ( $C_e$ ). La capacité d'adsorption du charbon actif  $Q_e$ (mg/g) est calculée à l'aide de la relation ci-dessous (21) :

$$Q_e(\text{mg/g}) = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (21)$$

$Q_e$ (mg/g) : quantité du BM adsorbé à l'équilibre.

$C_i$ (mg/l) : concentration initiale de solution de l'adsorbat (BM).

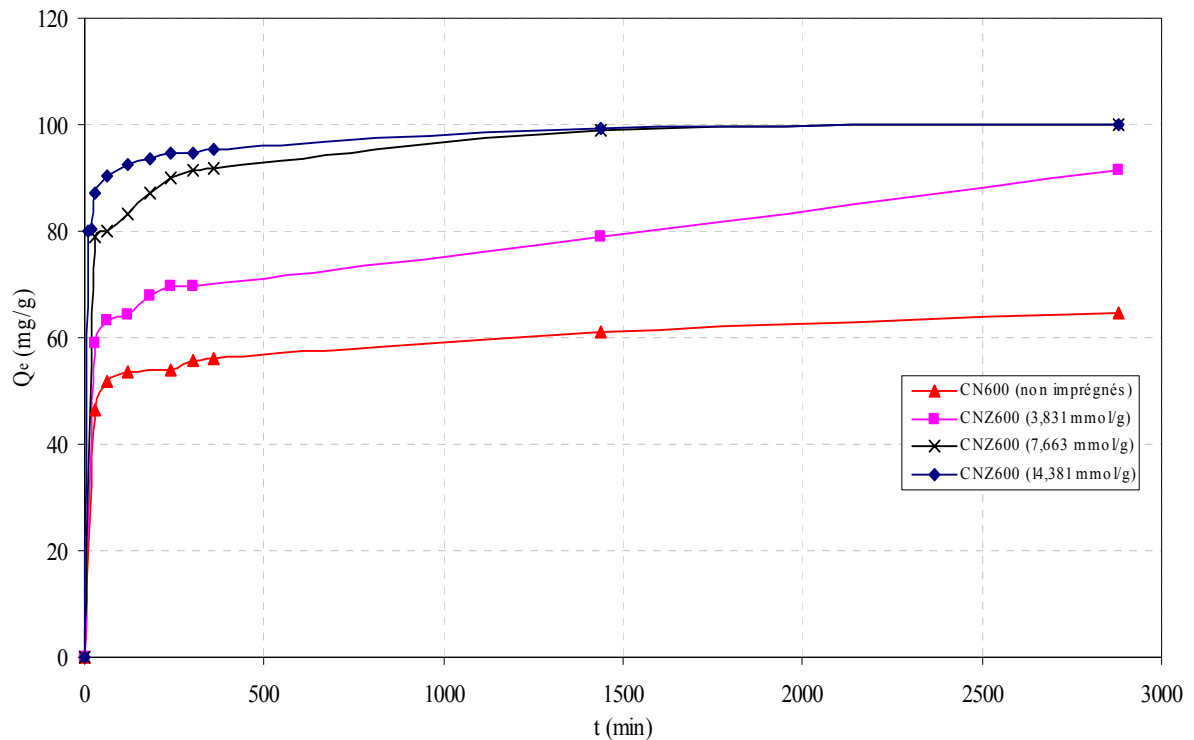
$C_e$ (mg/l) : concentration résiduelle (à l'équilibre) de la solution de l'adsorbat (BM).

$V$  (l) : volume de la solution de BM.

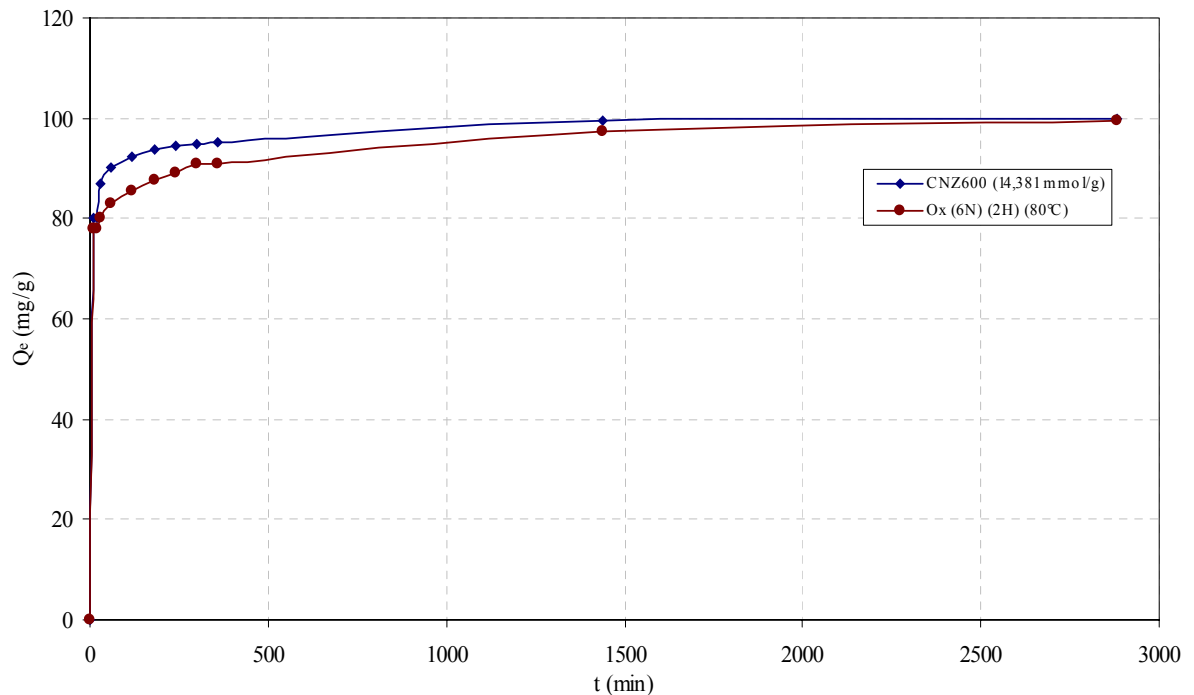
$m$  (g) : masse du charbon actif utilisé.

### IV-6.3. Cinétiques d'adsorption :

Les cinétiques d'adsorption de BM sur les différents charbons actifs sont représentées sur les figures 35-a et 35-b.



**Figure 35-a :** Cinétiques d'adsorption de BM sur les noyaux d'olives non imprégnés et imprégnés par  $ZnCl_2$  et carbonisés à  $600^\circ C$  (1 heure de palier).

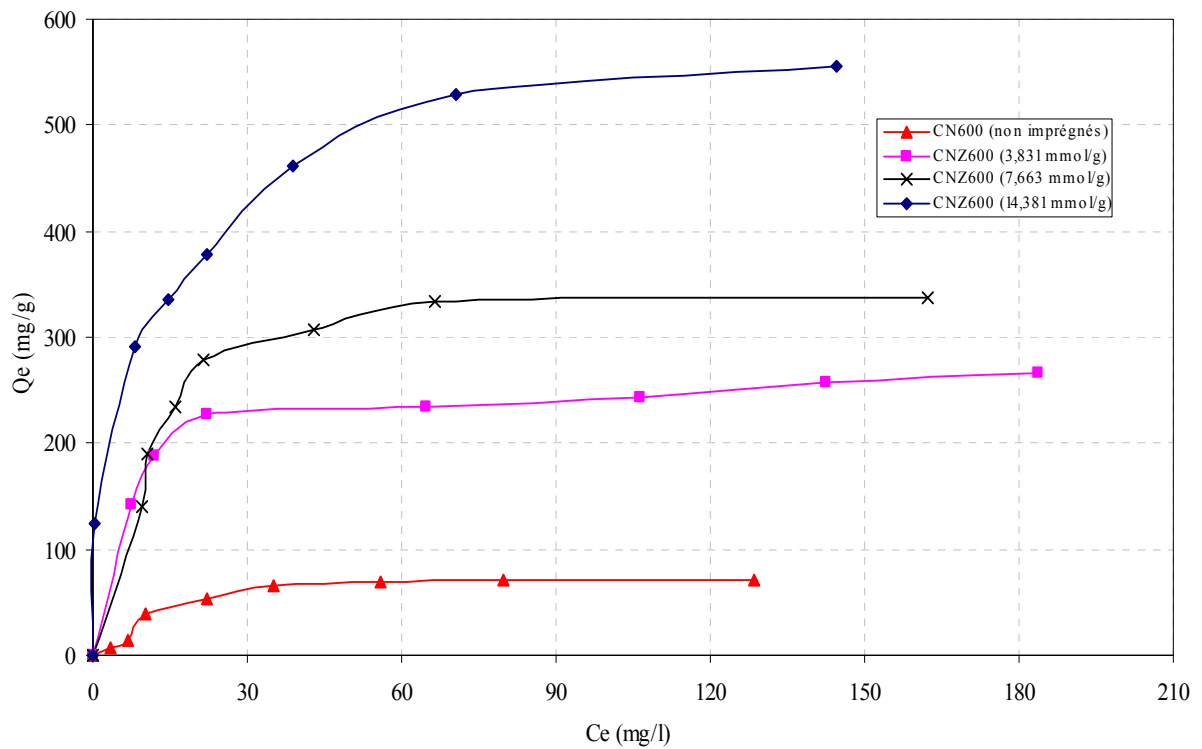


**Figure 35-b :** Cinétiques d'adsorption de BM sur le charbon actif CNZ600(14,381 mmol/g) non traité et traité avec  $HNO_3$  (6N) à  $80^\circ C$ .

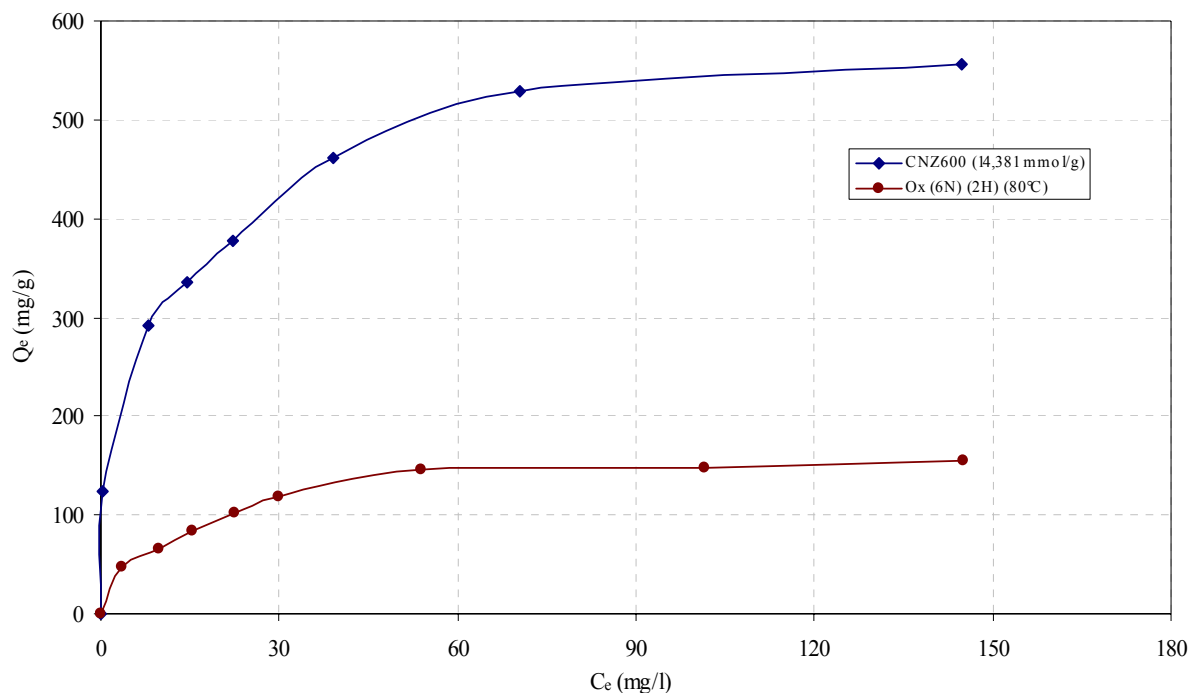
Ces courbes cinétiques montrent que la quantité de BM adsorbé augmente avec l'augmentation du temps de contact avec l'adsorbant. Le phénomène d'adsorption de BM est pratiquement instantané ; en effet, la saturation de la surface du charbon est atteinte très rapidement; ceci dénote d'une grande affinité entre le charbon actif et le bleu de méthylène.

#### V-6.4. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption de BM sur les différents charbons sont représentées sur les figures 36-a et 36-b.



**Figure 36-a :** Isothermes d'adsorption de BM sur les noyaux d'olives imprégnés par différents taux de  $ZnCl_2$ , et carbonisés à  $600^\circ C$  (1h).



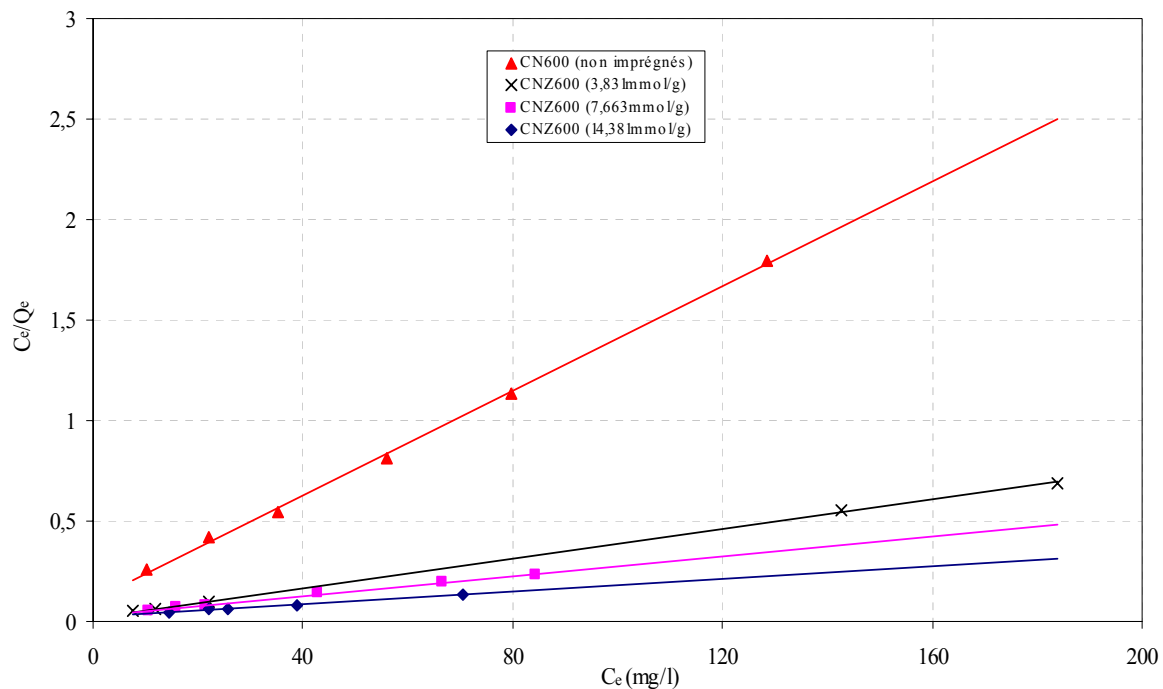
**Figure 36-b :** Isothermes d'adsorption de BM sur le charbon actif CNZ600(14,381mmol/g) non traité et traité avec HNO<sub>3</sub> (6N) à 80°C.

A des concentrations élevées, on atteint une asymptote horizontale signifiant la saturation de la surface du charbon par une monocouche du bleu de méthylène.

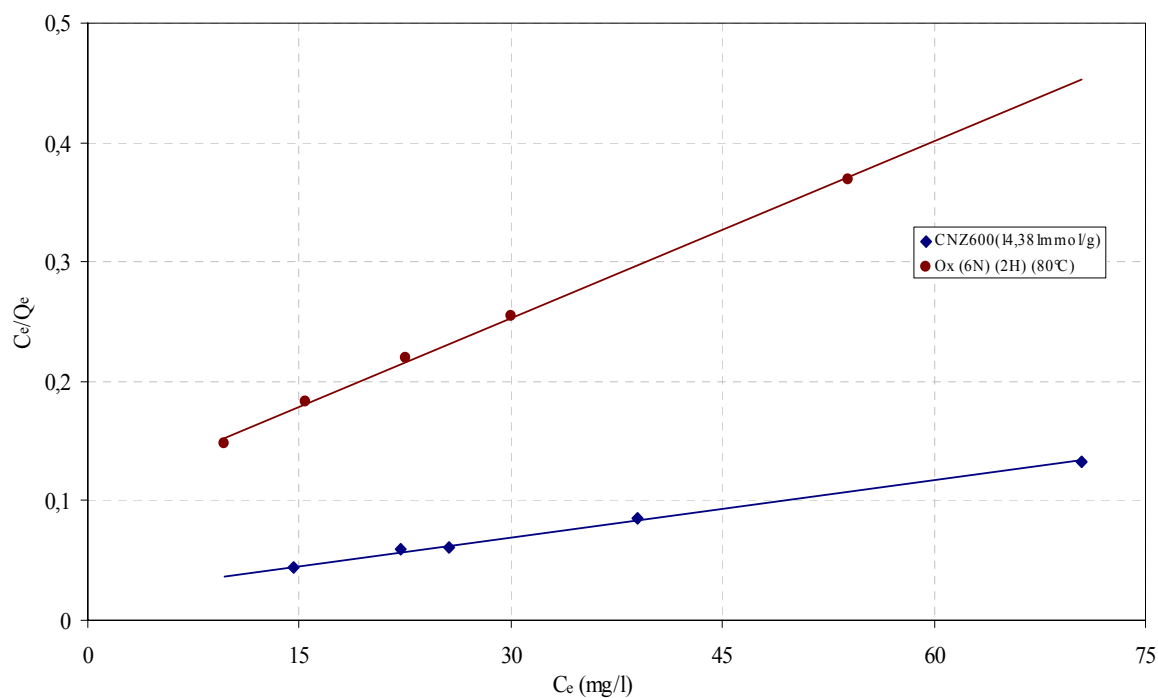
Les isothermes des figures 36-a et 36-b, confirment l'influence du taux d'imprégnation de ZnCl<sub>2</sub> et de la structure chimique de l'adsorbant, sur l'adsorption du bleu de méthylène. En effet, l'augmentation de la quantité de BM adsorbé avec le taux d'imprégnation de ZnCl<sub>2</sub>, peut être expliqué par le développement de la porosité. Par ailleurs, la diminution de la quantité du bleu de méthylène adsorbé, sur le charbon oxydé est due à la présence des groupements oxygénés de surface, qui empêchent l'accessibilité de la molécule de BM à la texture poreuse.

Les courbes  $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$  (figures 37-a et 37-b) et  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$  (figures 38-a et

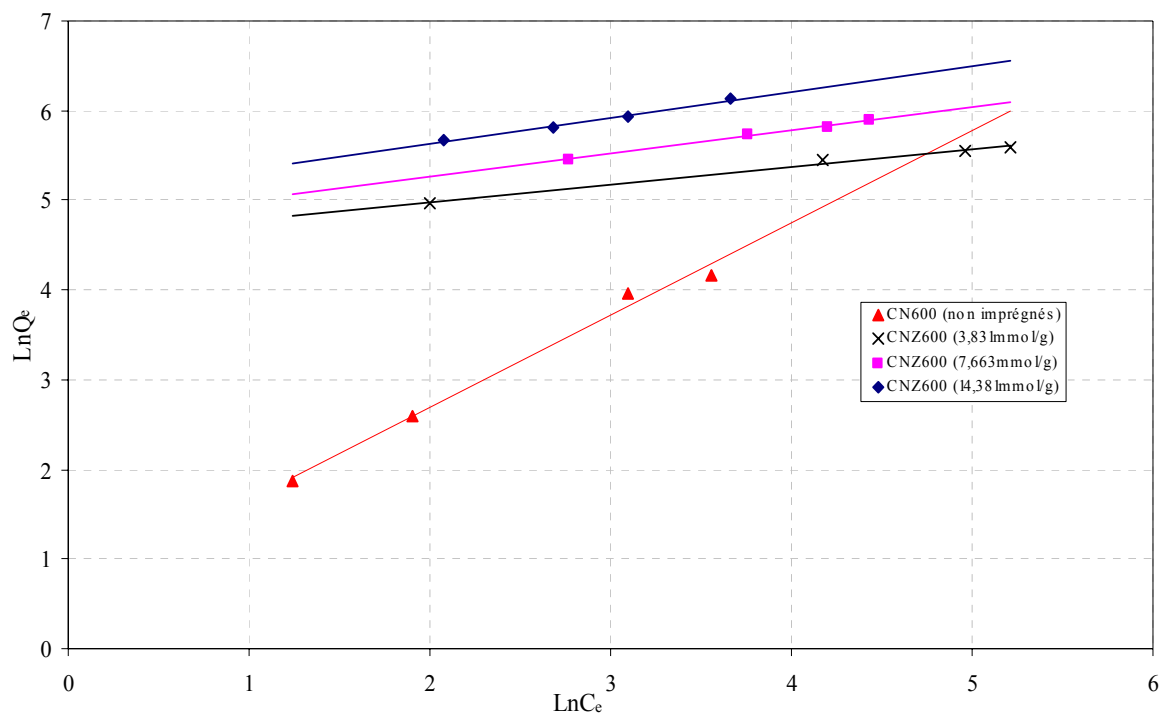
38-b) représentent les transformées linéaires des isothermes de Langmuir et de Freundlich, respectivement.



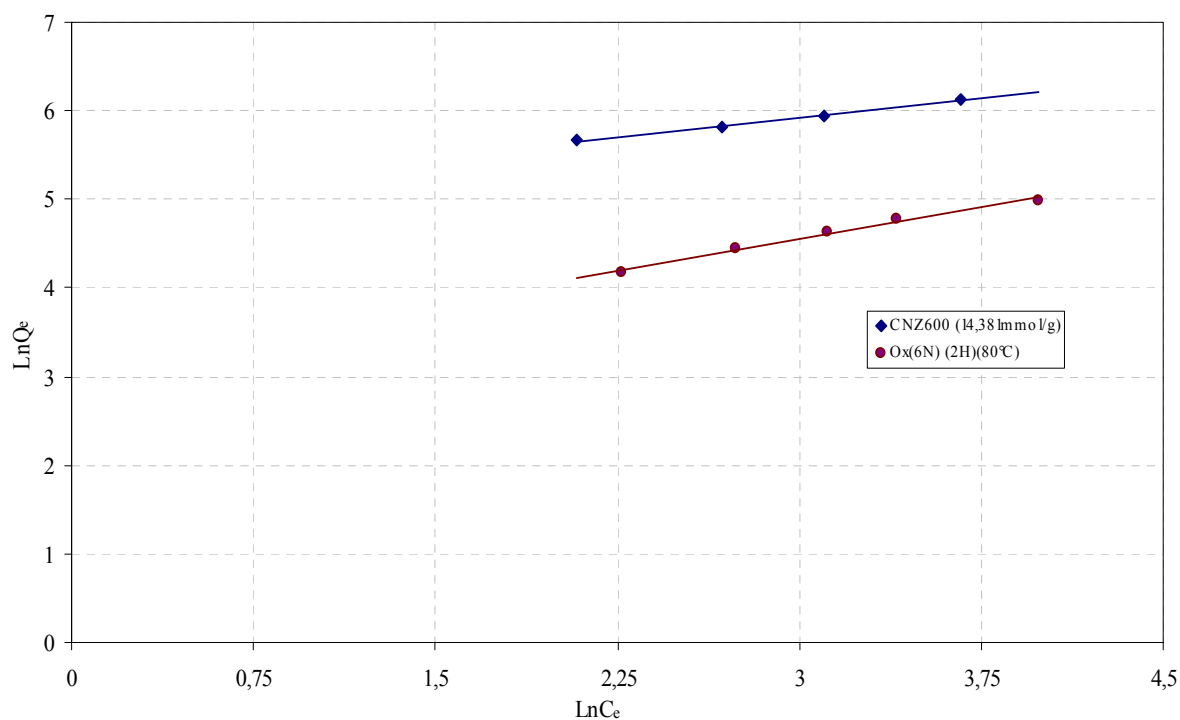
**Figure 37-a :** Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de BM sur les noyaux d'olives activés par différents taux en  $ZnCl_2$ , et carbonisés à  $600^\circ C$ , selon le modèle de Langmuir.



**Figure 37-b :** Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de BM sur le charbon CNZ600(14,381 mmol/g) non traité et traité par  $HNO_3$  (6N) à  $80^\circ C$  pendant 2H., selon le modèle de Langmuir.



**Figure 38-a :** Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de BM sur les noyaux d'olives activés par différents taux de  $ZnCl_2$ , et carbonisés à  $600^\circ C$ , selon le modèle de Freundlich



**Figure 38-b :** Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de BM sur le charbon CNZ600(14,381mmol/g) non traité et traité par  $HNO_3$  (6N) à  $80^\circ C$  pendant 2H., selon le modèle de Freundlich.

Les résultats de la linéarisation selon les modèles de Langmuir et Freundlich sont donnés dans le tableau V-10.

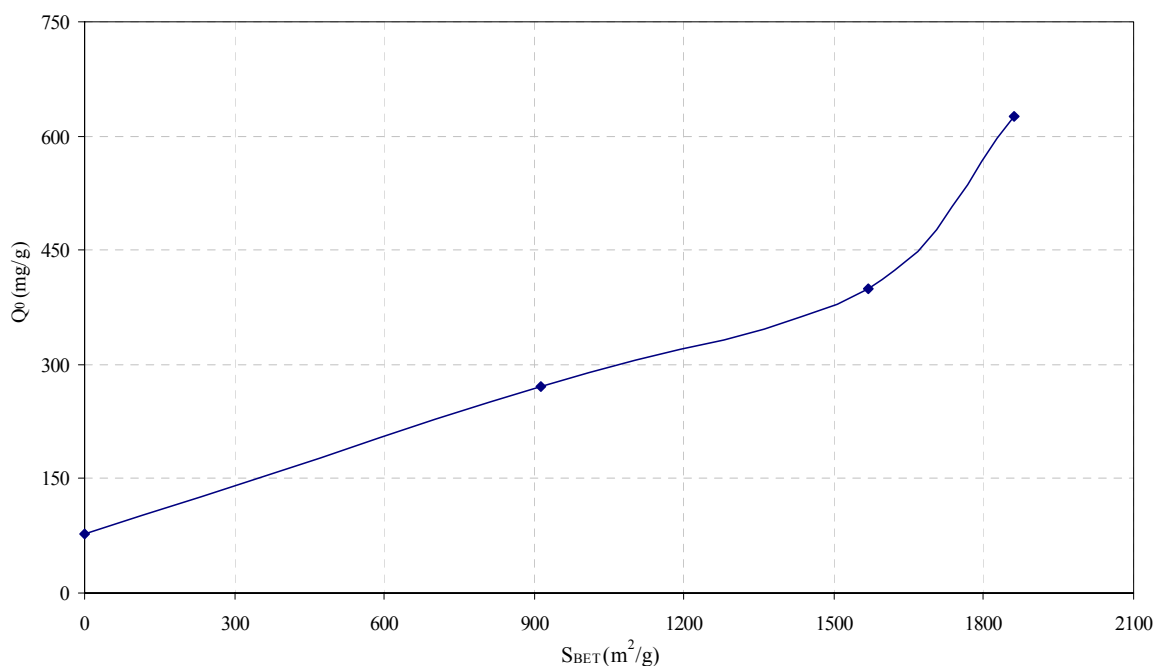
**Tableau V-10 :** Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich relatives à l'adsorption du bleu de méthylène sur différents charbons actifs.

Adsorbant	Langmuir			Freundlich		
	Q <sub>0</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (l/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (l/g)	1/n	R <sup>2</sup>
CN600 (non imprégnés)	76,92	0,12147	0,9985	1,8781	1,03	0,9897
CNZ600 (3,831mmol/g)	270,28	0,17788	0,9996	97,5338	0,18	0,9839
CNZ600 (7,663mmol/g)	400,00	0,08591	0,9952	113,9887	0,26	0,9942
CNZ600 (14,381mmol/g)	625,00	0,07476	0,9980	151,6992	0,29	0,9935
Ox (6N) (2H) (80°C)	172,41	0,00185	0,9979	23,0254	0,47	0,9910

Le tableau V-11 donne l'évolution de la quantité maximale du bleu de méthylène adsorbé en fonction de la surface spécifique; ces mêmes résultats sont représentés sur la figure 39.

**Tableau V-11 :** Evolution de la quantité maximale de BM adsorbé en fonction de la surface spécifique des adsorbants.

Echantillon	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Q <sub>0</sub> (mg/g)
CN600 (non imprégnés)	0	76,92
CNZ600 (3,831mmol/g)	912,77	270,28
CNZ600 (7,663mmol/g)	1569,55	400,00
CNZ600 (14,381mmol/g)	1860,85	625,00
Ox (6N) (2H) (80°C)	1411,96	172,41



**Figure 39 :** Variation de la quantité maximale de BM adsorbé, en fonction de la surface spécifique des NO activés par  $ZnCl_2$  à  $600^\circ C$ .

L'examen du tableau V-11 montre des différences notables au niveau des capacités maximales d'adsorption. Nous constatons que la quantité maximale du bleu de méthylène adsorbé augmente avec le taux d'imprégnation de  $ZnCl_2$ . Par ailleurs, l'oxydation par l'acide nitrique fait diminuer de façon notable la capacité d'adsorption. On note également que la capacité d'adsorption est d'autant plus importante que la surface spécifique est plus grande.

La forte quantité de BM adsorbé sur CNZ600(14,381mmol/g) est due probablement à la présence de pores de dimension large. La quantité maximale du bleu de méthylène adsorbé sur le charbon actif oxydé est plus faible; ceci s'explique par la présence de fonctions oxygénées qui réduisent le diamètre de pores limitant ainsi l'accessibilité de la molécule de BM à une proportion importante de la texture poreuse.

En conclusion, la capacité d'adsorption des charbons dépend de leur texture poreuse et de leur structure chimique.

# **CONCLUSION GENERALE**

## VI. CONCLUSION GENERALE

Le but de notre travail est l'étude des propriétés d'adsorption d'un composé lignocellulosique local (noyaux d'olives) activé chimiquement, par les techniques d'adsorption et de calorimétrie d'immersion.

Dans un premier temps, nous avons préparé des charbons actifs par des traitements thermiques, à différentes températures, des noyaux d'olives, en l'absence et en présence d'un agent activant ( $ZnCl_2$ , KOH).

Ensuite, on a étudié l'influence de l'oxydation du charbon actif, par des solutions aqueuses d'acide nitrique de différentes concentrations, sur le développement de la texture poreuse et de la structure chimique.

Les caractéristiques texturales des matériaux préparés ont été déterminées par les techniques d'adsorption d'azote à 77 K et de calorimétrie d'immersion dans le cyclohexane et dans l'eau, à la température ambiante.

Les résultats obtenus montrent que la texture poreuse des charbons actifs est d'autant plus développée que le taux de l'agent activant est plus élevé; à titre d'exemple, la surface spécifique, déterminée par la méthode B.E.T., du charbon imprégné par 14,381mmoles  $ZnCl_2/g$  et pyrolysé à 600°C, atteint la valeur de 1860  $m^2/g$  alors que la pyrolyse, à la même température, du charbon non imprégné ne développe pas de texture poreuse,  $S_{BET}$  n'étant pas mesurable ( $S_{BET} \approx 1 m^2.g^{-1}$ ).

Les enthalpies d'immersion dans le cyclohexane sont parfaitement corrélées aux surfaces spécifiques; ceci peut être expliqué par l'élargissement progressif du diamètre des pores et donc une meilleure accessibilité de cette molécule à la texture poreuse.

Le traitement oxydant à ébullition fait considérablement augmenter les fonctions acides superficielles des charbons et diminuer la surface spécifique.

Les enthalpies d'immersion des charbons oxydés, dans le cyclohexane, diminuent avec la concentration de l'acide nitrique; ceci est dû à une "obstruction" des pores les plus fins par les fonctions acides superficielles. Par contre, les enthalpies d'immersion des mêmes charbons dans l'eau augmentent de façon très significatives consécutives aux fortes interactions " fonctions oxygénées-eau " .

Enfin, les charbons actifs à base de noyaux d'olives ont une capacité d'adsorption très élevée vis-à-vis du bleu de méthylène; cette dernière est parfaitement modélisée par les expressions des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

# **BIBLIOGRAPHIE**

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso; *Carbon* **29**, 999, (1991).
- [2] Z. Hu, M.P. Srinivasan, Y. Ni; *Carbon* **39**, 877, (2001).
- [3] U. Hofmann, D. Z. Wilm; *Electrochem. Angew. Physik. Chem.* **42**, 504, (1936).
- [4] W. F. Wolff; *J. Phys. Chem.* **62**, 653, (1959).
- [5] P. L. Walker; *Jr. Am. Scientist* **50**, 259, (1962).
- [6] H. F. Stoeckli; *Carbon* **28**, 1, (1990).
- [7] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio; *Advances in colloid and Interface science* **76-77**, 271, (1998).
- [8] International Union of Pure and Applied Chemistry; *Pure & Appl. Chem.* **57**, 603, (1985).
- [9] A. A. El-Hendawy; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **75**, 159, (2006).
- [10] C. O. Ania, J. B. Parra, J. J. Pis; *Fuel Processing Technology* **79**, 265, (2002).
- [11] C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-Garcia, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marin, J. Rivera-Utrilla; *Langmuir* **11**, 4386, (1995).
- [12] C. Moreno-Castilla, M. V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin; *Carbon* **38**, 1995, (2000).
- [13] J. Choma, W. Burakiewicz-Mortka, M. Jaroniec, Z. Li, J. Klinik; *J. Colloid Interface Sci.* **214**, 438, (1999).
- [14] Y. Otake, R. G. Jenkins; *Carbon* **31**, 109, (1993).
- [15] A. Arenillas, S. Cuervo, A. Domínguez, J. A. Menéndez, F. Rubiera, J. B. Parra, C. Merino, J. J. Pis; *Thermochimica Acta* **423**, 99, (2004).
- [16] B. K. Pradhan, N. K. Sandle; *Carbon* **37**, 1323, (1999).
- [17] M. Molina-Sabio, M. T. González, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano; *Carbon* **34** (4), 505, (1996).
- [18] H. P. Boehm; *Advances In Catalysis* **16**, 179, (1966).
- [19] H. P. Boehm; *Carbon* **32**, 759, (1994).
- [20] H. P. Boehm; *Carbon* **40**, 145, (2002).
- [21] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. J. Teller; *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309, (1938).
- [22] F. Goldman, M. Polanyi; *Z. Phys. Chem.* **132**, 321, (1928).
- [23] M. M. Dubinin, V. A. Astakhov; *Adv. Chem. Ser.* **102**, 69, (1970).
- [24] M. M. Dubinin, H. F. Stoeckli; *J. Colloid Interface Sci.* **75**, 34, (1980).
- [25] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L.V. Radushkevich; *Zh. Fiz. Khim.* **21**, 1351, (1947).

- [26] M. M. Dubinin; *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 487, (1967).
- [27] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, *Zh. Fiz. Khimii* **23**, 1129 (1949).
- [28] I. Langmuir; *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361, (1918).
- [29] H. M. F. Freundlich; *J. Phys. Chem.* **57**, 385, (1906).
- [30] D. H. Everett; *Pure Appl. Chem.* **31**, 579, (1972).
- [31] H. F. Stoeckli, F. Kraehenbuhl; *Carbon* **19**, 353, (1981).
- [32] H. F. Stoeckli, F. Kraehenbuhl; *Carbon* **22**, 297, (1984).
- [33] R. Denoyel, J. Fernandez-Colinas, Y. Grillet, J. Rouquerol; *Langmuir* **9**, 515, (1993).
- [34] O. Hacini, A. Addoun, L. Robert; *J. C. R. Acad. Sci.* **284**, 53, (1977).
- [35] E. Calvet, H. Prat; *Recent Progress in Microcalorimetry*, Pergamon Press, Exford, (1963).
- [36] E. Calvet, H. Prat; *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, (1956).
- [37] L. Robert; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **9**, 3356, (1972).
- [38] S. Partyka, F. Rouquerol, J. Rouquerol; *J. Colloid Interface Sci* **68 (1)**, 21, (1979).
- [39] M. Molina-Sabio, M. T. González, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano; *Carbon* **34 (4)**, 505, (1996).
- [40] J. Silvestre-Albero, C. Gómez de Salazar, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **187-188**, 151, (2001).
- [41] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio; *Carbon* **30**, 1111, (1992).
- [42] S. Balci, T. Dogu, H. Yiicel; *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **60**, 419, (1994).
- [43] Z. Yue, C. L. Mangun, J. Economy; *Carbon* **40**, 1181, (2002).
- [44] Y. Yamashita, K. Ouchi; *Carbon* **20**, 41, (1982).
- [45] C. A. Mins, J. K. Past; *Fuel* **62**, 176, (1983).
- [46] D. W. McKee, D. Chatterji; *Carbon* **13**, 381, (1975).
- [47] D. W. McKee; *Fuel* **62 (2)**, 170, (1983).