

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene - USTHB

Faculté de chimie



THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée pour de l'obtention du grade de Docteur

Spécialité : **Chimie**

Option : **Chimie Physique et Théorique**

Présentée par : **M. Mounir DAOUD**

Thème

Valorisation des déchets agricoles : production du charbon actif et de l'énergie renouvelable

Soutenu publiquement le 17 / 06 / 2019, devant le jury composé de :

M. CHALGHOUM Chaâbane	Professeur, USTHB	Président
Mme. BENTURKI Oumessaâd	Professeur, USTHB	Directrice de thèse
M. MOULAI-MOSTEFA Nadji	Professeur, Université Yahia Farès de MEDEA	Examineur
Mme. MOHAMMEDI Ourida	Professeur, Académie Militaire de Cherchell	Examinatrice
Mme. HASSANI Aicha	Professeur, ENS de Kouba	Examinatrice
Mme. MERZOUGUI Zoulikha	Professeur, USTHB	Examinatrice

Remerciement

Tous d'abord je remercie mon grand Dieu pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

Le travail présenté dans ce document a été réalisé au sein du 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 Mme Oumessaâd BENTURKI Professeur à l'USTHB.

Je remercie ma directrice de thèse Mme Oumessaâd BENTURKI, qui a encadré ce travail avec beaucoup d'intérêt et d'optimisme. Je la remercie également pour la patience dont elle a fait preuve lors des multiples discussions et pour l'intérêt constant qu'elle a manifesté pour mes recherches et ses conseils éclairés au cours du développement de ce travail, et pour son côté humain.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Mr Chaâbane CHELGHOUM, Professeur à l'USTHB, qui me fait l'honneur de présider le jury de cette Thèse. Ainsi que : Mr Nadji MOULAI-MOSTEFA, Professeur à l'Université Yahia Farès de MEDEA ; Mme Ourida MOHAMMEDI, Professeur à l'Académie Militaire de Cherchell ; Mme Aicha HASSANI, Professeur à l'ENS de Kouba et Mme Zoulikha MERZOUGUI, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je souhaiterais également remercier Mr Pierre GIRODS Maître de conférences à l'Université de Lorraine (France), pour m'avoir accueilli au sien du Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB) sis à l'Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois d'Epinal en France et pour avoir encadré la partie qui concerne la production de l'énergie renouvelable.

Mes vifs remerciements vont aussi à monsieur Omar BENKIH gérant de la teinturerie Eurl.GTF (Ghardaia) pour son aide précieuse. Je voudrais remercier également Pr Youcef BOUCHEFFA et Mme Salima KHERROUBI pour l'analyse de la porosité et la surface BET. Je tiens également à exprimer ma sincère gratitude au Pr Boubeker SAIDAT pour l'analyse par FTIR de mes échantillons. Je remercie profondément Mlle Zineb THAMINY pour avoir assuré à plusieurs reprises la correction de mes articles en anglais.

J'en profite pour remercier tous mes collègues du laboratoire et très spécialement: Pr Aissa KHELIFI, Zoubida KECIRA, Radia FENNOUH, Badreddine BELHAMDI, Hamza LAKSACI, Souhila AIT HAMOUDI, Hafida HADJAR, Samira CHEURF, Hadjer BEKHTI, Chahrazed BOUHDIB, Asma MOKHATI pour l'aide et l'amitié qu'ils m'ont témoigné, leurs conseils, leurs encouragements et leur bonne humeur.

Je tiens particulièrement à remercier Pr Yann ROGAUME, Dr André DONNOT, Dr Sébastien FONTANA, Dr Matthieu DEBAL, Dr Benoit BRANDELET, Dr Gaetan RIVIERE et Mme Linda BOSSERRR qui ont occupés avec dévouement du bon déroulement de mes séjours scientifiques au sien du LERMAB en France.

Dédicace

Je dédie ce travail à

Mes parents qui m'ont soutenu, transmis le désir d'apprendre, et encouragé durant toutes ces années. Je les remercie du fond du cœur pour m'avoir permis d'aller aussi loin dans mes études avec leur amour, leur soutien, et leur compréhension.

Ma grande mère, pour ses bénédictions.

Ma femme Siham pour son amour, ses encouragements et son soutien pendant ces années.

Mon petit ange Ahmed Amine pour le bonheur qu'il m'a apporté.

Ma sœur Saliha, mes frères Hadj et Mustapha, et leurs familles, pour leurs encouragements.

Enfin, il me tenait à cœur de remercier tous ceux qui me sont, qui me seront toujours chers et tous mes amis. Ils sauront se reconnaître. Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de ce travail, ils savent bien la place que je leur réserve au fond de mon cœur.

Résumé

L'étude présentée dans ce manuscrit s'inscrit dans les contextes environnementaux de la valorisation des déchets agricoles et de la production d'énergie renouvelable. L'objectif de ce travail est d'élaborer, de caractériser et d'évaluer les performances de nouveaux types de charbons actifs à partir de biomasses disponibles localement telles que les rachis de palmier et les noyaux de jujubes, d'une part ; et d'autre part, de valoriser ces biomasses par voie thermochimique par les procédés de pyrolyse et gazéification.

L'activation chimique de la biomasse par KOH et H₃PO₄ a été élaborée afin de produire des matériaux poreux (charbons actifs). Les performances des matériaux obtenus sont évaluées par l'élimination d'un colorant commercial de textile (Rouge S-MAX). Les résultats obtenus démontrent que le type de la biomasse et de l'agent chimique activant impactent les caractéristiques des charbons actifs préparés. L'utilisation de H₃PO₄ favorise la production de matériaux mésoporeux ($V_{\text{mésoporeux}} > 80\%$) avec des surfaces spécifiques S_{BET} allant jusqu'à 1283 m²/g et 1896 m²/g pour les charbons actifs issus des rachis de palmier et les noyaux de jujubes, respectivement. Les charbons actifs préparés par activation par KOH ont des textures microporeuses et mésoporeuses. Les matériaux issus des rachis de palmier se sont révélés favorables à l'élimination du colorant testé en solution aqueuse avec $Q_{\text{max}} = 128$ et 196 m²/g, et au traitement d'un rejet réel des effluents de textile avec des taux d'élimination $R\% = 86,5\%$ et 89,4 % pour les charbons activés par KOH et H₃PO₄, respectivement. La régénération thermique des matériaux utilisés a été réalisée à 400°C.

Le procédé proposé pour la valorisation énergétique des biomasses vise dans un premier temps à éliminer l'azote contenu dans le déchet agricole pour produire un solide de type charbon dont la valorisation est envisagée dans un second temps par la gazéification par la vapeur d'eau. La première étape consiste en une pyrolyse (à 800°C) pendant 30 minutes. La gazéification à la vapeur d'eau du résidu de la première étape est ensuite étudiée à 800°C pour différentes valeurs de burn-off. Les deux étapes sont accompagnées de bilan matière et énergie de chaque procédé. En revanche, la pyrolyse des biomasses conduit à une production des gaz entre 30% et 40% et de charbon entre 27% et 31% de matière initiale. Celui-ci après une étape de gazéification produit du gaz et du charbon actif et de l'énergie (>70,7% d'énergie initiale contenue dans la biomasse) ce qui indique que le bilan énergie global est positif. Ainsi, les travaux effectués montrent qu'un procédé pyrolyse-gazéification est une voie intéressante pour valoriser des sous-produits agricoles à faible coût en leur donnant une forte valeur ajoutée.

Mots clés : Charbon actif, Adsorption, Colorant et effluent, Pyrolyse, Gazéification, Bilans matière et énergie.

Abstract:

Within the environmental contexts of waste disposal and power generation, the present work deals with the valorization of agricultural waste and the production of renewable energy. The aim of this work is to develop, characterize and evaluate the performance of new types of activated carbons from locally available biomass such as palm rachis and jujube stones, on the one hand; and on the other hand, to valorize these biomasses thermo-chemically by the pyrolysis and gasification processes.

The chemical activation of biomass by KOH and H₃PO₄ was developed to produce porous materials (activated carbons). The performances of the obtained materials are evaluated by the elimination of a commercial textile dye (Red S-MAX). The obtained results demonstrate that the type of biomass and the chemical agent affect the characteristics of the activated carbons. The use of H₃PO₄ favors the production of mesoporous materials ($V_{\text{meso}} > 80\%$) with specific surfaces area S_{BET} of up to 1283 m²/g and 1896 m²/g for activated carbons from palm rachis and jujube stones, respectively. The activated carbons prepared from KOH activation have microporous and mesoporous textures. The material from the palm rachis was found to be favorable for the elimination of the aqueous test dye with $Q_{\text{max}} = 128$ m²/g and 196 m²/g, and the treatment of a dyestuff wastewater with removal rates $R \% = 86.5\%$ and 89.4% for the material activated by KOH and H₃PO₄, respectively. Thermal regeneration of used materials was performed at 400 °C.

The proposed method for the energetic valorization of the biomasses aims in first time to eliminate the nitrogen contained in the agricultural waste to produce a solid carbon whose valorization is considered in a second time by gasification by water steam. The first step is pyrolysis (at 800° C) for 30 minutes. The steam gasification of the residue of the first stage is then studied at 800° C for different burn-off values. Both stages are accompanied by matter and energy balance of each process. On the other hand, the pyrolysis of biomasses leads to a gas production between 30% and 40% and inactive carbon between 27% and 31% of initial material. The latter, after a gasification step, produces gas and activated carbon and energy (> 70.7% of initial energy contained in the biomass), which indicates that the overall energy balance is positive. Thus, the work carried out shows that a pyrolysis-gasification process is an interesting way to valorize agricultural by-products at low cost by giving them a high added value.

إن الدراسة المقدمة في هذا العمل تدخل ضمن النطاق البيئي لثمين المخلفات الفلاحية وإنتاج الطاقة المتجددة. إن الهدف من هذا العمل هو دراسة خصائص فحوم منشطة منتجة انطلاقاً من سعف النخيل المحلي (آت يزجن- غرداية) ولب العناب (المدية) وكذا ثمين هذه البيومواد عن طريق كيميائي-حراري باستعمال طريقتي التفكيك الحراري والتنشيط الفيزيائي.

إن التنشيط الكيميائي باستعمال KOH و H_3PO_4 أدى إلى إنتاج مواد مسامية ذي مساحات خاصة تصل إلى 1283 m^2/g و 1896 m^2/g بالنسبة للفحوم المنشطة بـ H_3PO_4 والمنتجة انطلاقاً من سعف النخيل و لب العناب بالترتيب. تم تطبيق المواد المنتجة في عملية ادمصاص الملون النسيجي Rouge S-MAX حيث تم الحصول على قيم ادمصاص أعظمية $Q_{\max}$ بقيمة 128 mg/g و 196 mg/g بالنسبة لمشتقات سعف النخيل. كما تم تطبيق هذه المواد من أجل ادمصاص مخلفات حقيقية محصلة من معمل النسيج وتم الحصول على نسب حذف أكثر من 86% لجميع الفحوم المنشطة المنتجة. إن إعادة تدوير المواد المنشطة قد تم باستعمال الطريقة الحرارية عند درجة حرارة 400°C .

تهدف الطريقة المستعملة في الثمين الطاقوي في مرحلة التفكيك الحراري إلى حذف غاز الأوزون المتواجد في المخلفات الفلاحية لإنتاج مادة صلبة عند درجة حرارة 800°C لمدة 30 min. يتبع هذه المرحلة بالتنشيط الفيزيائي عند درجة حرارة 800°C . تمت دراسة حصيلة المادة وحصيلة الطاقة لكل مرحلة مع الخروج بحصيلة نهائية لكل من المادة والطاقة، حيث تحصلنا في مرحلة التفكيك الحراري على نسب تتراوح بين 30% و 40% للغاز وكذا على نسب تتراوح بين 27% و 31% للفحم بالنسبة للمادة الابتدائية. تنتج مرحلة التنشيط الفيزيائي كذلك غازات و فحم منشط و طاقة مقدرة بنسبة تزيد عن 70.7% بالنسبة للطاقة الابتدائية للمادة الحية مما يؤدي إلى حصيلة كلية إيجابية.

كلمات مفتاحية: فحم منشط، ادمصاص، ملون، التفكيك الحراري، التنشيط الفيزيائي، حصيلة المادة و الطاقة.

Abréviation

ATG	Analyse thermogravimétrique
B 800	Bois pyrolysé à 800°C
BCA45	Bois: charbon activé (45% burn-off)
BCA55	Bois: charbon activé (55% burn-off)
BET	Brunauer, Emmet et Teller
BRSM	BEZAKTIF Rouge S-MAX
CAC	Charbon actif commercial
FTIR	Infra-Rouge à Transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
NJ	Noyaux de jujubes
NJ 800	Noyaux de jujubes pyrolysé à 800°C
NJAP	Noyaux de jujubes activés par H_3PO_4
NJCA30	Noyaux de jujubes: charbon activé (30% burn-off)
NJCA45	Noyaux de jujubes: charbon activé (45% burn-off)
NJCA50	Noyaux de jujubes: charbon activé (50% burn-off)
NJCA55	Noyaux de jujubes: charbon activé (55% burn-off)
NJK	Noyaux de jujubes activés par KOH
NRJ	Energie
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
pH_{PZC}	pH à charge nulle
RP	Rachis de palmier
RP 800	Rachis de palmier pyrolysé à 800°C
RPAP	Rachis de palmier activé par H_3PO_4
RPCA45	Rachis de palmier: charbon activé (45% burn-off)
RPCA55	Rachis de palmier: charbon activé (55% burn-off)
RPCA70	Rachis de palmier: charbon activé (70% burn-off)
RPCA80	Rachis de palmier: charbon activé (80% burn-off)
RPK	Rachis de palmier activé par KOH

Remerciement.....	I
Dédicace.....	II
Résumé	III
Abstract.....	IV
Abréviation	VI
Sommaire.....	1
I. Introduction.....	9
Rappels bibliographiques	
II. Adsorption.....	13
II.1 Introduction.....	13
II.2 Définition de l'adsorption	13
II.2.1 Adsorption physique (Physisorption).....	13
II.2.2 Adsorption chimique (Chimisorption)	14
II.3 Description du mécanisme d'adsorption	15
II.4 Application d'adsorption.....	16
II.5 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	17
II.6 Cinétique d'adsorption	18
II.7 Classifications des isothermes d'adsorption :	18
II.7.1 Classe L	19
II.7.2 Classe S	19
II.7.3 Classe H.....	19
II.7.4 Classe C.....	20
II.8 Etude thermodynamique	20
III. Charbon actif.....	21
III.1 Définition	21
III.2 Matière première utilisées dans la fabrication du charbon actif.....	21
III.3 Application des charbons actifs.....	22
III.4 Structure et texture du charbon actif	22
III.5 Fonctions de surface.....	24
III.6 Régénération des charbons actifs	25
III.7 Production du charbon actif	27
III.7.1 Pyrolyse.....	27
III.7.2 Activation.....	27
IV. Colorants	29

IV.1	Introduction	29
IV.2	Colorants de textile.....	29
IV.3	Couleur et structure chimique	29
IV.4	Toxicité des rejets textiles [18]	30
IV.4.1	Dangers évidents	30
IV.4.2	Dangers à long terme :	31
V.	Etude des voies de valorisation thermochimique des biomasses	32
V.1	Valorisation par pyrolyse	32
V.1.1	Description des produits de pyrolyse	32
V.1.1.1	Gaz	32
V.1.1.2	Phases condensables.....	33
V.1.1.3	Charbon	34
V.1.2	Effet des conditions de réaction	35
V.2	Valorisation par gazéification	38

Méthodes et techniques

VI.	Préparation des matériaux pour l'adsorption.....	41
VI.1	Introduction	41
VI.2	Préparation de la biomasse.....	41
VI.3	Protocole de carbonisation des adsorbants.....	42
VI.4	Préparation des adsorbants	43
VI.4.1	Activation chimique par l'hydroxyde de potassium (KOH)	43
VI.4.2	Activation chimique par l'acide phosphorique (H_3PO_4)	43
VII.	Dispositif d'analyse du solide	44
VII.1	Détermination de la surface spécifique	44
VII.2	Analyse élémentaire	46
VII.3	Analyse immédiate des matériaux (Analyses thermogravimétriques ATG).....	46
VII.4	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	47
VII.5	Analyse par Infrarouge (FTIR)	47
VII.6	Mesure de l'humidité	48
VII.7	Taux de cendres des matériaux	48
VII.8	Mesure du pouvoir calorifique en bombe calorimétrique	49
VII.8.1	Principe et mode opératoire.....	49
VII.8.2	Etalonnage.....	50
VII.8.3	Protocole d'essais.....	50
VII.8.4	Méthode de calcul du PCI à partir du PCS.....	50
VII.9	Détermination des fonctions de surface	51

VII.10	Méthode de pH à charge nulle (pH_{PZC})	52
VIII.	Dispositif d'analyse du liquide / gaz	53
VIII.1	Analyse des gaz	53
VIII.1.1	Gaz étalons	53
VIII.2	Analyses par micro chromatographie en phase gazeuse (μGC)	53
VIII.3	Spectrophotométrie UV-Visible	58
VIII.4	Mesure de l'eau par la méthode Karl-Fischer	58
VIII.4.1	Principe	58
VIII.4.2	Méthode de quantification	59
IX.	Application des matériaux à l'adsorption en milieu aqueux	59
IX.1	Choix de la molécule étudiée	59
IX.2	Cinétique d'adsorption	60
IX.3	Isotherme d'adsorption	60
IX.4	Effet du pH	61
IX.5	Effet de température	61
IX.6	Paramètres thermodynamiques	61
IX.7	Désorption et régénération des charbons actifs	62
IX.8	Application environnementale	62
IX.9	Etude de la pyrolyse des biomasses	63
IX.9.1	Banc d'essai de pyrolyse	63
IX.9.1.1	Alimentation en azote	65
IX.9.1.2	Lit fixe	65
IX.9.1.3	Traitement des gaz	66
IX.9.1.4	Analyse des gaz	67
IX.9.2	Méthode de quantification	67
IX.9.2.1	Méthode de quantification des gaz	67
IX.9.2.2	Méthode de quantification des condensables	67
IX.9.3	Bilan matière et énergie	68
IX.9.3.1	Bilan matière	69
IX.9.3.2	Bilan énergie et rendement	71
IX.10	Etude de la gazéification des charbons	72
IX.10.1	Banc d'essai de gazéification	72
IX.10.1.1	Alimentation en vapeur d'eau/azote	75
IX.10.1.2	Lit fixe	75
IX.10.1.3	Traitement des gaz	76
IX.10.1.4	Analyse des gaz	76

IX.10.2	Bilan matière	76
IX.10.3	Bilan énergie	78
Résultats et discussion		
X.	Caractérisation des charbons activés chimiquement	82
X.1	Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ à 77K des charbons activés.....	82
X.2	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	84
X.3	Analyse élémentaire CHNO.....	85
X.4	Analyses thermogravimétriques (ATG)	86
X.5	Analyse structurale par spectroscopie FTIR	89
X.6	Détermination des fonctions de surface	91
X.7	Détermination du pH à charge nulle (pH _{pzc})	92
X.8	Etude de la cinétique d'adsorption	92
X.8.1	Modélisation de la cinétique d'adsorption	95
X.8.1.1	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	96
X.8.1.2	Modèle de la cinétique du pseudo second ordre.....	97
X.8.1.3	Modèle d'Elovich.....	97
X.8.1.4	Modèle de la diffusion intra particule	104
X.9	Etude de l'isotherme d'adsorption	108
X.9.1	Isotherme d'adsorption.....	108
X.9.2	Isotherme de Langmuir	109
X.9.3	Isotherme de Freundlich.....	111
X.9.4	Isotherme de Temkin.....	112
X.10	Effet du pH.....	115
X.11	Effet de la température	117
X.12	Paramètres thermodynamiques	118
X.13	Désorption régénération des charbons actifs.....	119
X.14	Application environnementale	121
XI.	Etude de la voie de la valorisation thermochimique	122
XI.1	Caractérisation de la matière solide.....	122
XI.1.1	Analyse élémentaire et ATG	122
XI.1.2	Rendement énergétique des matériaux solides.....	124
XI.2	Etude de la pyrolyse des biomasses	126
XI.2.1	Bilan matière	126
XI.2.1.1	Evolution des gaz produits durant la pyrolyse	127
XI.2.2	Bilan énergie	129
XI.3	Etude de la gazéification des charbons.....	131

XI.3.1	Bilan matière	131
XI.3.2	Bilan énergie	134
XI.4	Etude du procédé global (Activation- Gazéification).....	136
XI.4.1	Bilan matière global	136
XI.4.2	Bilan énergie global	138

Conclusion générale et Références

XII.	Conclusion générale	142
XIII.	Références	146

Liste des Tableaux

Tableau 1 :	Comparaison entre l'adsorption physique et L'adsorption chimique.....	14
Tableau 2:	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	30
Tableau 3 :	Récapitulatif des conditions expérimentales pour la fabrication des charbons.	43
Tableau 4 :	Cycle de rotation des vannes pour une analyse	55
Tableau 5 :	Récapitulatif des méthodes de mesures utilisées pour la pyrolyse	68
Tableau 6 :	Calcul du bilan matière du procédé de pyrolyse	70
Tableau 7 :	Calcul du bilan énergie du procédé de pyrolyse.....	72
Tableau 8 :	Calcul du bilan matière du procédé de gazéification.....	77
Tableau 9 :	Calcul du bilan énergie du procédé de gazéification.....	78
Tableau 10 :	Caractéristiques des charbons activés chimiquement par l'adsorption-désorption N ₂	84
Tableau 11 :	Analyse élémentaire des biomasses et des charbons activés chimiquement	86
Tableau 12 :	Analyse thermogravimétriques des matériaux examinés	87
Tableau 13 :	Quantification des groupements oxygénés de surface par la méthode de Boehm.....	91
Tableau 14 :	Valeurs du p _H _{PZC}	92
Tableau 15 :	Paramètres de la cinétique d'adsorption des charbons actifs préparés à partir des rachis de palmier et le CAC examiné	102
Tableau 16 :	Paramètres de la cinétique d'adsorption des charbons actifs préparés à partir des noyaux de jujubes et le CAC examiné.....	103
Tableau 17 :	Paramètres de Diffusion intra particulaire des charbons actifs préparés et le CAC examiné	107
Tableau 18 :	Les constantes des isothermes d'adsorption du BRSM sur les matériaux étudiés.	114
Tableau 19 :	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BRSM	118
Tableau 20 :	Etude comparative de l'adsorption du colorant BRSM avant et après la régénération thermique.....	121
Tableau 21 :	Adsorption du RR sur les charbons actifs étudiés	121
Tableau 22 :	Résultat d'analyse élémentaire et analyse immédiate des matériaux.....	123
Tableau 23 :	Résultats des pouvoirs calorifiques	125

Tableau 24 : Bilans matière pyrolyse pour différents biomasses étudiées.	126
Tableau 25 : Etude comparative de la pyrolyse de bois.	127
Tableau 26 : Etude comparative entre différents gaz produits.	128
Tableau 27 : Bilan énergie du procédé de la pyrolyse (kJ/kg biomasse sèche / %)	130
Tableau 28 : Bilan matière du procédé de la gazéification	132
Tableau 29 : La composition des gaz issus de la gazéification	133
Tableau 30 : Bilan énergie du processus d'activation	135
Tableau 31 : Bilan de la matière globale du processus de production de charbon actif à partir de biomasse (g ou wt%).....	137
Tableau 32 : Bilan énergie global du procédé de production du charbon actif à partir de biomasse (kJ/kg de biomasse sèche / %).	139

Listes de Figures

Figure 1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain	15
Figure 2 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.	17
Figure 3 : Classes des isothermes d'après Gilles et coll.....	19
Figure 4: Représentation de la microstructure d'un charbon actif.	23
Figure 5 : Représentation de la structure de pores d'un charbon actif [34].	24
Figure 6 : Structure des fonctions de surface acides sur le charbon actif [37].	25
Figure 7 : Structure des fonctions de surface basiques sur le charbon actif [37].	25
Figure 8: Modèle de l'USB.....	28
Figure 9 : diagramme de Van Krevelen avec l'évolution de la composition élémentaire et du rendement de production en charbon de bois, en fonction de la température de pyrolyse.....	34
Figure 10 : Produits issus de la pyrolyse de la biomasse et leurs utilisations.	35
Figure 11 : influence du flux de chaleur et de la température sur les produits de la pyrolyse.	35
Figure 12 : étapes de la pyrolyse lente.	36
Figure 13 : Composition moyenne des produits de la pyrolyse lente (400°C à 600°C).....	37
Figure 14 : Exemple de composition des produits issus d'une pyrolyse rapide (900°C).	37
Figure 15 : principaux mécanismes mis en jeu dans la gazéification.....	38
Figure 16 : Représentation schématique d'une palme dattiers.....	41
Figure 17 : Représentation schématique du montage utilisé pour la carbonisation.	42
Figure 18 : Caractérisation des matériaux.....	47
Figure 19 : Schéma du système de détermination du PCI par bombe calorimétrique.	49
Figure 20 : Schéma représentatif de l'étalonnage du CG et μ GC.....	53
Figure 21 : Schéma du dispositif de prélèvement et d'analyse pour la GC	54
Figure 22 : Système d'injection de la GC	55
Figure 23 : Exemple d'un chromatogramme obtenu par GC-TCD.....	56

Figure 24 : Principe de protection des colonnes de la μ GC	57
Figure 25 : Chromatogrammes obtenus par μ GC-TCD	58
Figure 26 : Schéma du banc d'essai pour la pyrolyse en lit fixe.....	64
Figure 27 : Schéma représentatif du lit fixe de la pyrolyse.....	66
Figure 28 : Données en entrée et en sortie du réacteur (en caractères droits : valeurs imposées ; en caractères italiques : valeurs mesurées).....	68
Figure 29 : Schéma du banc d'essai pour la gazéification en lit fixe.	74
Figure 30 : Schéma représentatif du lit fixe de la gazéification.	75
Figure 31 : Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur charbons actifs issus (a) Rachis de palmier (b) Noyaux de jujubes (c) Charbon actif commercial.....	82
Figure 32 : Structures des charbons actifs examinés par MEB.....	85
Figure 33 : Mécanisme de formation de l'ester de phosphate par la phosphorylation de la cellulose ..	88
Figure 34 : Spectres IRTF pour le rachis de palmier et les noyaux de jujubes et leurs charbons actifs dérivés RPK, RPAP, NJK et NJAP	89
Figure 35 : Cinétiques d'adsorption du BRSM sur charbons actifs issus des rachis de palmier.....	93
Figure 36 : Cinétiques d'adsorption du BRSM sur charbons actifs issus des noyaux de jujubes	94
Figure 37 : Courbe de cinétique pseudo premier ordre sur les charbons actifs fabriqués	100
Figure 38 : Courbes de cinétique pseudo second ordre sur les charbons actifs fabriqués.....	100
Figure 39 : Courbes de cinétique d'Elovich sur les charbons actifs fabriqués.....	101
Figure 40 : Courbes de Diffusion intra particulaire sur les charbons actifs fabriqués	106
Figure 41 : Isothermes d'adsorption du BRSM sur différents charbons actifs étudiés.	108
Figure 42 : Linéarisation des équations de Langmuir pour l'adsorption du BRSM sur charbons actifs examinés à 25°C.....	110
Figure 43 : Effet de la concentration du colorant BRSM sur le paramètre d'équilibre R_L	111
Figure 44 : Linéarisation des équations de Freundlich pour l'adsorption du BRSM sur charbons actifs examinés à 25°C.....	112
Figure 45 : Linéarisation des équations de Temkin pour l'adsorption du BRSM sur charbons actifs examinés à 25°C.....	113
Figure 46 : Influence du pH sur l'adsorption du colorant BRSM.	116
Figure 47 : Influence de la température sur l'adsorption du BRSM sur les charbons actifs examinés	117
Figure 48 : La relation entre $\ln K_c$ et $1/T$ pour l'adsorption du BRSM par les charbons actifs testés.	118
Figure 49 : Schéma représentatif de la biomasse au charbon actif.....	122
Figure 50 : Rendement des gaz produit à partir de la pyrolyse	128
Figure 51 : Diagramme de Sankey du bilan matière global du procédé (cas de RPCA55).....	137
Figure 52 : Diagramme de Sankey du bilan énergie global du procédé (cas de RPCA55).....	141

Introduction

I. Introduction

La croissance démographique mondiale, l'industrialisation et l'urbanisation de nos sociétés modernes se sont accompagnées d'une forte augmentation de la demande en eau et en énergie primaire. De ce fait, la pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé publique [1, 2]. Par ailleurs, Les stocks des énergies primaires se sont constitués en plusieurs milliers d'années et seront épuisés dans quelques dizaines d'années. Cette échéance proche impose une transition énergétique basée sur deux principes simples: la réduction des consommations énergétiques et le développement des énergies renouvelables permettant des productions pérennes. Ces problèmes suscitent actuellement un intérêt majeur partout dans le monde de la part de divers opérateurs (fournisseurs, scientifiques, législateurs, associations,...) [3-5].

La pollution de l'eau est due au rejet de certains composés chimiques dangereux peu ou non biodégradables (hydrocarbures, composés phénoliques, métaux lourds, colorants, insecticides...) par différentes industries : chimiques, textiles, tannerie, agroalimentaires, pharmaceutiques....etc. [6]. L'impact de ces effluents d'origine industrielle sur l'écosystème est très néfaste. De nombreuses méthodes et techniques de dépollution de l'eau sont développées au cours de ces dernières années. On peut citer comme techniques, les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ion, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [7-11]. L'adsorption sur charbon actif est un procédé utilisé et recommandé pour le traitement des eaux résiduaires dans les industries. Malgré son efficacité, le charbon actif reste un matériau onéreux et pour la plupart des temps importé. Ainsi, la recherche de charbons actifs qui proviennent d'une source disponible et abondante, s'avère utile.

D'autre part, la production énergétique mondiale est par conséquent dépendante des énergies dites épuisables (le pétrole (31,4%), le charbon (29%), le gaz naturel (21,3%) et le nucléaire (4,8%) [12]. Les énergies dites renouvelables ne représentant « uniquement » 13,5% de l'énergie primaire produite en 2012 : 2,4% pour l'hydraulique, 10% pour la « biomasse et déchets » et seulement 1,1% pour l'ensemble géothermie, solaire, et éolien) puisqu'on estime à plusieurs milliers d'années voire des millions d'années pour que les réserves géologiques se reforment [13]. Dans le contexte du réchauffement climatique et de l'épuisement des ressources fossiles, l'utilisation de déchets lignocellulosiques pour la production d'énergie et

de matériaux bio-sources à valeur ajoutée apparaît comme une évidence et elle est de plus en plus envisagée. La production de charbon actif par le biais d'un mécanisme thermo-physique est un moyen à double intérêt, qui permet de combiner la production d'énergie, et de matériaux à valeur ajoutée pour le traitement des eaux contaminées, à l'aide du matériau obtenu de ce procédé. De nombreuses études ont été menées sur l'utilisation de biomasses peu coûteuses pour produire du charbon actif [14-17], cependant, néanmoins, très peu d'ouvrages présentés dans la littérature fournissent des données fiables pour réaliser une étude technico-économique d'un tel processus industriel.

Dans ce contexte, nous situons notre travail qui repose sur la valorisation de deux déchets agricoles Algériens : les noyaux de jujubes de la région de Médéa (nord Algérien), un sous-produit agricole lignocellulosique utilisé souvent comme aliment et médicament pour ses propriétés thérapeutiques, tandis que les rachis de palmiers dattiers de la palmeraie d'At Izgen de la wilaya de Ghardaia (sud Algérien) ont été utilisés dans le passé comme matériau structural pour soutenir les plafonds des maisons dans le sud Algérien, car il est robuste et résistant.

La démarche scientifique adoptée consiste à fabriquer des charbons actifs par activation chimique des biomasses étudiées et mener des expériences d'adsorption en système batch d'un colorant de textile BEZAKTIV Rouge S-MAX, utilisé par les opérateurs économiques Algériens intervenant dans le secteur de textile. Pour cela, l'hydroxyde de potassium KOH et l'acide phosphorique H_3PO_4 ont été utilisés comme agents activants pour les deux biomasses examinées. Les produits obtenus après pyrolyse des mélanges (biomasse-adjuvant) ont été caractérisés par différentes méthodes tel que l'adsorption-désorption N_2 , l'analyse thermogravimétrique, l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

La deuxième démarche consiste à réaliser un montage qui nous permet d'établir des bilans matière et des bilans énergie durant le procédé de pyrolyse des biomasses examinées et de gazéification des charbons issus du premier procédé. Au cours de la pyrolyse et de la gazéification de la biomasse, la majeure partie de la masse de matériau est libérée sous forme de solide, de gaz, d'eau et de goudron, ce qui rend la description du procédé importante pour les deux étapes au cours de la conversion thermochimique. La production d'énergie à l'aide des procédés de pyrolyse et de gazéification n'est qu'une forme d'énergie renouvelable pouvant contribuer à réduire l'impact de la production d'énergie. La pyrolyse est la première étape de la conversion thermochimique qui joue un rôle essentiel dans la distribution, le rendement et la composition des produits de pyrolyse en fonction de différents paramètres tels

que la vitesse de chauffage, le temps de séjour des gaz et la température du réacteur. Les produits de pyrolyse sont de l'eau, des gaz (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6) et du goudron. La gazéification du charbon par la vapeur d'eau est l'étape qui suit celle de la pyrolyse afin de produire du charbon actif. Seule la production de charbon actif grâce à l'étape thermo-physique entraîne la libération de gaz combustibles, principalement sous forme de H_2 et de CO , valant de l'énergie.

Ce document sera présenté en trois grandes parties, la première est dédiée à une brève revue de la littérature relative à l'adsorption, charbons actifs, colorants et à l'étude de voie thermochimique des biomasses. La deuxième partie présente des modes opératoires de la préparation des matériaux, les dispositifs d'analyse du solide et du fluide (liquide/gaz) et les méthodes de quantification. La troisième partie est consacrée à l'application des charbons activés chimiquement pour l'adsorption du colorant testé, l'étude de la voie de la valorisation thermochimique des biomasses par le biais des bilans matière et énergie du procédé pyrolyse et gazéification et la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations et enfin une conclusion générale.

Rappels bibliographiques

II. Adsorption

II.1 Introduction

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour le traitement des effluents contenant des colorants de textile. En effet, l'adsorption de ce type colorant sur la phase solide est largement utilisée en raison de sa facilité d'emploi. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [18].

II.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat.

Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a adsorption. L'adsorption est la fixation des molécules sur les surfaces des adsorbants selon divers processus qui peuvent être physique (physisorption) et/ou chimique (chimisorption). Le processus inverse de l'adsorption est appelé désorption.

II.2.1 Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparative étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'interaction des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules d'adsorbants et celles de l'adsorbat. Le déplacement de l'équilibre dans le sens de l'adsorption est favorisé aux basses températures. Les énergies d'interaction mises en jeu, qui sont de l'ordre de 30 à 40 kJ/mol. L'adsorption physique le résultat d'interactions physiques de types Van der Waals ou forces de London, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface [19].

II.2.2 Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption résulte d'une interaction chimique qui se manifeste par un transfert électronique sous forme de liaison ionique ou covalente entre les molécules adsorbées et le groupement fonctionnel de l'absorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte (entre 40 et 200 kJ/mol) que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est irréversible. Cette réaction chimique provoque alors la formation d'un nouveau type de composé à la surface de l'absorbant [20]. Ce type d'adsorption est rencontré lors des réactions catalytiques à la surface du solide et lors du stockage de substances par immobilisation chimique des polluants par formation de composés moins solubles. Ainsi, ce type d'adsorption met en jeu une enthalpie de transformation élevée. Dans ce cas la désorption du produit adsorbé est difficile et nécessite des procédés onéreux à cause de la formation de liaison forte entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. L'ensemble de ces critères est regroupé dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Comparaison entre l'adsorption physique et L'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	Individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 40 kJ/mol	Supérieur à 40 kJ/mol
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

II.3 Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. La Figure 1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [21].

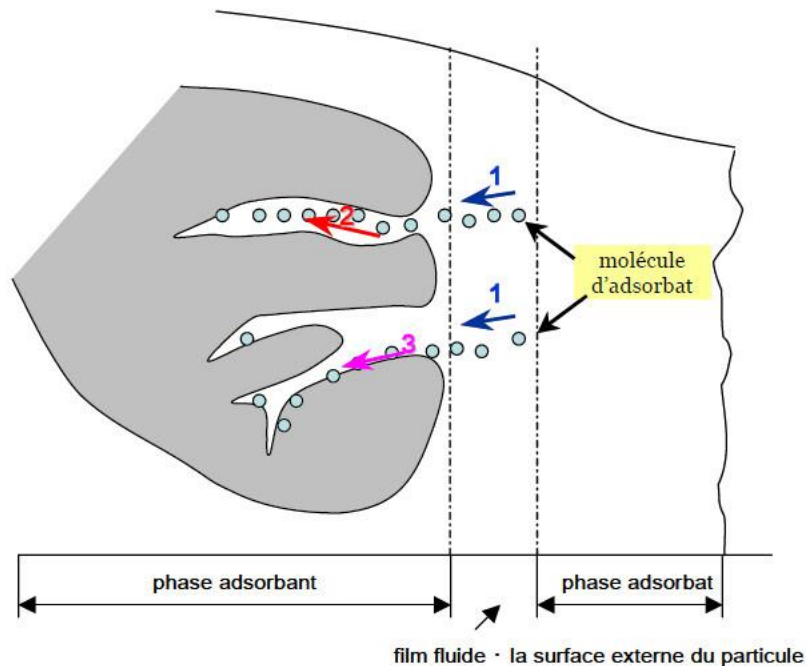


Figure 1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain : 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface.

Etape 1 : Transfert de masse externe (résistance de surface) : les molécules doivent traverser une couche, dite de diffusion, autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. On parle parfois de résistance de surface au transfert vers la particule. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physicochimiques du milieu. Le coefficient de transfert correspondant peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires par exemple.

Etape 2 : Transferts de masse internes : transfert de masse interne macroporeux et transfert de masse interne microporeux. Dans la phase de transfert de masse interne microporeux, les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores. Cette diffusion à l'intérieur du charbon se fait sous l'influence du gradient de concentration. En général on distingue la diffusion dans le volume des pores et la diffusion à la surface des pores pour les molécules déjà adsorbées.

Etape 3 : Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique.

II.4 Application d'adsorption

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation [22], à savoir :

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

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
- La décoloration des liquides;
- La chromatographie gazeuse.

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté (Figure 2). La concentration du soluté adsorbé est donc liée à la concentration résiduelle du soluté. Il est souhaitable de réaliser une floculation et une décantation suivi d'une filtration de l'eau à traiter pour éliminer les matières en suspension finement divisées avant d'effectuer le passage sur lit de carbone ou sur les colonnes. Ainsi, il a été établi que les matières organiques qui se frayent un passage à travers les lits de charbon actif sont en rapport avec les matières en suspensions dans l'eau résiduaire non clarifiée. Sur le plan expérimental, l'étude de l'adsorption à partir d'une solution liquide est beaucoup plus simple que celle concernant les gaz. Il suffit de mettre ensemble une quantité connue d'un adsorbant (solide) et un volume d'une solution de concentration C , à une température fixe, jusqu'à ce que la concentration dans la solution surnageante soit sensiblement constante. Cette concentration peut être déterminée à l'aide de nombreuses méthodes d'analyse chimique ou physique : titrage volumétrique, spectrophotométrie, indice

de réfraction, etc. Les données expérimentales sont en générale exprimées à l'aide d'une isotherme d'adsorption et d'une cinétique d'adsorption [23].

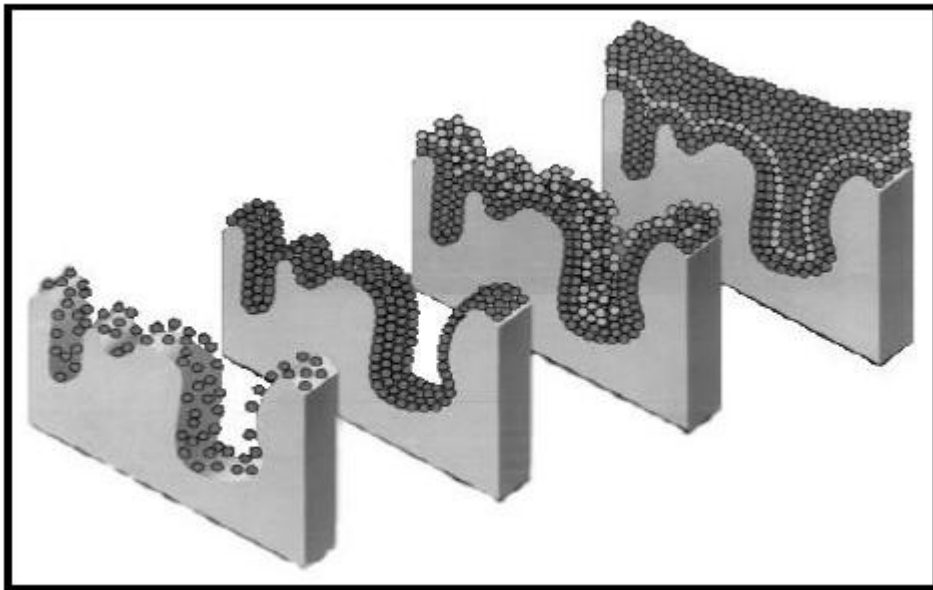


Figure 2 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.

II.5 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption adsorbant - adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

- 1- **Nature de l'adsorbât** : D'après la règle de LUNDENIUS : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de TRAUBE, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues [24].
- 2- **Surface spécifique de l'adsorbant** : La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [25].
- 3- **Porosité** : La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [26].
- 4- **pH** : Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [25].

- 5- **Polarité** : Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [27].
- 6- **Température** : L'adsorption est un phénomène exothermique. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C.

II.6 Cinétique d'adsorption

Il est nécessaire de bien connaître les cinétiques d'adsorption quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes des performances des procédés. La maîtrise des cinétiques d'adsorption devient de plus en plus importante avec l'utilisation de cycles de plus en plus rapides des procédés industriels d'adsorption. En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration à l'équilibre du soluté C_e [28]. La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation (1):

$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

V : volume de la solution (L) ;

m: Masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L);

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

II.7 Classifications des isothermes d'adsorption :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et coll. [29] en quatre principales classes (Figure 3): S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire) ;

- l'orientation des molécules adsorbées.

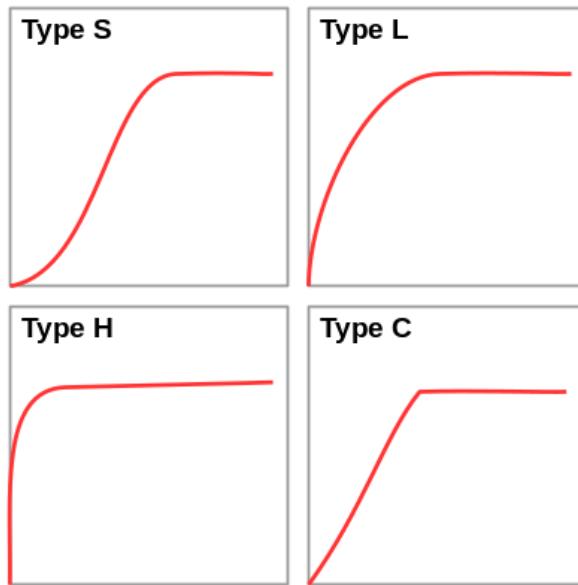


Figure 3 : Classes des isothermes d'après Gilles et coll.

II.7.1 Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

II.7.2 Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

II.7.3 Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

II.7.4 Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

II.8 Etude thermodynamique

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final, $\Delta G^\circ = \text{enthalpie libre de l'état final} - \text{enthalpie libre de l'état initial}$

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique ΔH° (kJ/mol) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ΔS° (J/mol.K) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG° (KJ/mol), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG° soit négatif.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (2)$$

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [30], alors que :

$$\Delta H^\circ < 40 \text{ KJ/mol (physisorption)}$$

$$40 \text{ KJ/mol} < \Delta H^\circ < 100 \text{ KJ/mol (chimisorption)}$$

Et en appliquant l'équation (3) :

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (3)$$

K_C : la constante d'équilibre ;

C_0 : concentration initiale (mg/L) ;

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

La variation de l'enthalpie standard d'adsorption ΔH° , est déterminée par une relation qui lie la constante relative d'équilibre K_C à la chaleur d'adsorption et à la température T , (Principe général de Clausius-Clapeyron) dont la relation est la suivante (4) :

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4)$$

En portant $\ln K_C$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite dont la pente permet de déterminer ΔH° . L'ordonnée à l'origine permet de calculer la variation de l'entropie de l'adsorption ΔS° .

Enfin, la valeur de la variation de l'enthalpie standard libre d'adsorption ΔG° est déduite à partir de l'équation (5):

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln K_C \quad (5)$$

III. Charbon actif

III.1 Définition

Les charbons actifs sont des matériaux adsorbants constitués essentiellement de matières carbonées. Ils sont dotés d'une porosité très développée qui leur donne la propriété d'adsorber, c'est à dire de fixer sur sa surface de nombreuses molécules [31]. Cette caractéristique est due à des millions des micropores créés lors de sa fabrication [32]. Les charbons actifs se caractérisent en général par une grande surface spécifique pouvant dépasser 1500 m²/g avec des volumes poreux très importants [33]. Cette porosité, ainsi que la nature chimique de la surface permettent d'adsorber certains composés de manière préférentielle, dans une phase liquide ou gazeuse [34]. Aussi, ils peuvent être obtenus à partir de tout type de matériaux solides à base de carbone qui peuvent être d'origines végétale ou minérale (houille, coke, tourbe [35]). Actuellement, les récentes études sont orientées vers l'exploitation de la voie végétale par la conversion des déchets organique, et cela pour plusieurs raisons (environnement et la disponibilité de la matière première).

III.2 Matière première utilisées dans la fabrication du charbon actif

La fabrication des charbons actifs provenant des différents matériaux de déchet végétal a pu atteindre le stage pratique où il a été accordé un grand intérêt à son application dans différents domaines de traitement des eaux et d'épuration des effluents industriels. Plusieurs

chercheurs ont étudié la fabrication de cet adsorbant à partir d'une variété de matériaux végétaux. Il peut être préparé à partir de plusieurs types de matières premières telles le bois [36], la lignine [37], la bagasse [38], la coque de noix de coco [39], la coque d'amande [40], les noyaux d'olives [41], la pulpe de pommes [42], les noyaux de dattes [43], les noyaux de jujube sauvages [44], le marc de café [45] et les noyaux d'abricots [46].

III.3 Application des charbons actifs

Les charbons actifs sont utilisés dans de nombreux domaines. En effet, les différentes caractéristiques de ces matériaux peuvent justifier leur large spectre d'application incluant le stockage de gaz, la purification de gaz et d'air et le traitement de liquide comme l'eau qui est l'objet de notre étude. D'abord reconnus pour leur efficacité en tant qu'adsorbant de multiples espèces moléculaires ou ioniques, ils sont également utilisés en tant que catalyseurs et supports de catalyseurs du fait de leur grande surface spécifique permettant une grande dispersion des sites actifs, pour de nombreuses réactions incluant l'hydrogénation, l'oxydation, l'halogénéation, l'hydrolyse, l'isomérisation et la polymérisation. Aujourd'hui, les charbons actifs interviennent dans plusieurs applications industrielles, telles que le traitement de l'eau pour éliminer les colorants de textile, les métaux lourds ou certains polluants organiques comme le phénol et molécules dérivées [47]. L'efficacité de l'adsorption sur charbon actif pour diminuer de manière significative la charge globale polluante des effluents n'est plus à démontrer. Les charbons actifs sont utilisés pour la décoloration [48], pour piéger les métaux lourds [49], et les pesticides [50] etc. Divers charbons actifs préparés à partir de précurseurs lignocellulosiques ont été utilisés pour le traitement des eaux usées visant à réduire leur toxicité ; et ils possèdent généralement une texture micro ou mésoporeuse.

III.4 Structure et texture du charbon actif

La structure et la nature chimique d'un charbon activé, évoluent au long des processus de carbonisation et d'activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400°C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme de cycles aromatiques condensés. La montée de température, facilite le réarrangement de la matière organique, et conduit à une structure poreuse [51]. Ce qui provoque une compression sur les parois des différents pores, et par conséquent diminue leur volume. Au-delà de 1000°C, on aboutit à une structure cristalline de type graphitique. En revanche l'ordre dans lequel les feuillets sont arrangés, est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, turbostratique, est appelée « noir de carbone » (Figure 4).

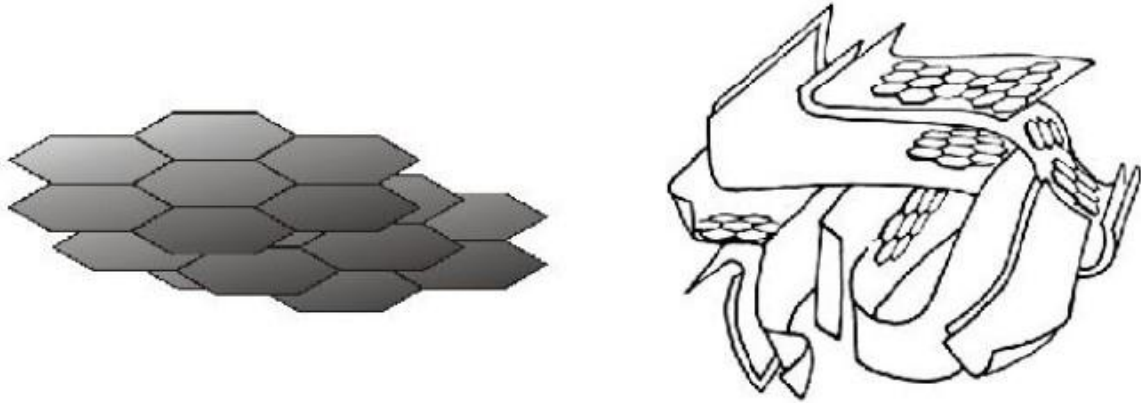


Figure 4: Représentation de la microstructure d'un charbon actif.

La texture du charbon actif est définie par la figure géométrique que constitue l'arrangement des particules microscopiques et des pores dans un grain de charbon actif. Diverses techniques permettent d'analyser la texture du charbon actif et des solides poreux en général, on cite : la chromatographie gaz – solide, les rayons X, la microscopie électronique, la porosimétrie au mercure, etc. On rend compte de cette texture par deux paramètres : la surface spécifique et la distribution poreuse.

La surface spécifique ou aire massique (m^2/g) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend donc la surface externe et la surface interne d'un adsorbant

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leurs volumes massiques (cm^3/g), leurs rayons ($\text{\AA}$) et leurs surfaces (cm^2). Ils sont généralement classés en trois catégories :

- Les micropores : ils ont des rayons de 5 à 20 $\text{\AA}$, des volumes poreux de 0,2 à 0,6 cm^3/g et des surfaces spécifiques de 600 à 1500 m^2/g . Ces micropores représentent généralement 90 à 95% de la surface spécifique totale du charbon actif, et sont responsables de la grande capacité d'adsorption des molécules de faible poids moléculaire.
- Les mésopores ou pores de transition : ils ont des rayons de 20 à 500 $\text{\AA}$, des volumes poreux de 0,02 à 0,1 cm^3/g , des surfaces spécifiques de 20 à 70 m^2/g et constituent en moyenne 5% de la surface totale.
- Les macropores : ils ont des rayons de 500 à 2000 $\text{\AA}$, certains jusqu'à 20000 $\text{\AA}$, des volumes poreux de 0,2 à 0,8 cm^3/g et des surfaces spécifiques faibles comprises entre 0,5

et $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Ces macropores jouent le rôle de couloirs de passage pour les molécules du soluté, vers les mésopores et les micropores (Figure 5).

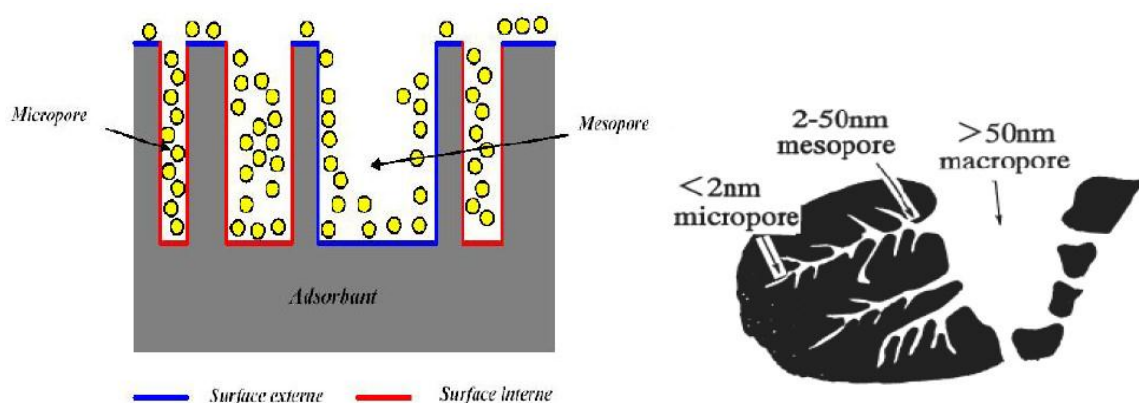


Figure 5 : Représentation de la structure de pores d'un charbon actif [52].

III.5 Fonctions de surface

Les analyses effectuées en Infra-rouge, R.M.N., les mesures calorimétriques etc., montrent que la surface du charbon actif présente des fonctions superficielles dont la majorité comporte l'élément oxygène. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits. En outre, ces groupements peuvent lui conférer un caractère acide, basique ou neutre. La chimie de surface peut jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du charbon actif dans un processus d'adsorption [53]. Selon la nature des groupements et le pH de la solution, la surface du matériau peut développer des charges positives et/ou négatives, qui sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion entre le l'adsorbant et l'adsorbat. Ces propriétés de surface influent donc sur la sélectivité du charbon actif vis-à-vis des espèces en solution et en fonction des conditions opératoires.

Pour réaliser l'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif, la méthode de Boehm est couramment utilisée. Selon Boehm [54], les fonctions acides de surface (Figure 6) sont (Ph- COOH) l'acide carboxylique (a), {Ph-(C=O-O-O=C)} l'anhydride carboxylique (b), (Ph-C=OO-Ph') fonction lactone (c), (Ph-OH) phénol (d), (Ph-C=O) carbonyle (e), (O=Ph=O) quinone (f) et (Ph (-O-) Ph') éther (xanthène) (g).

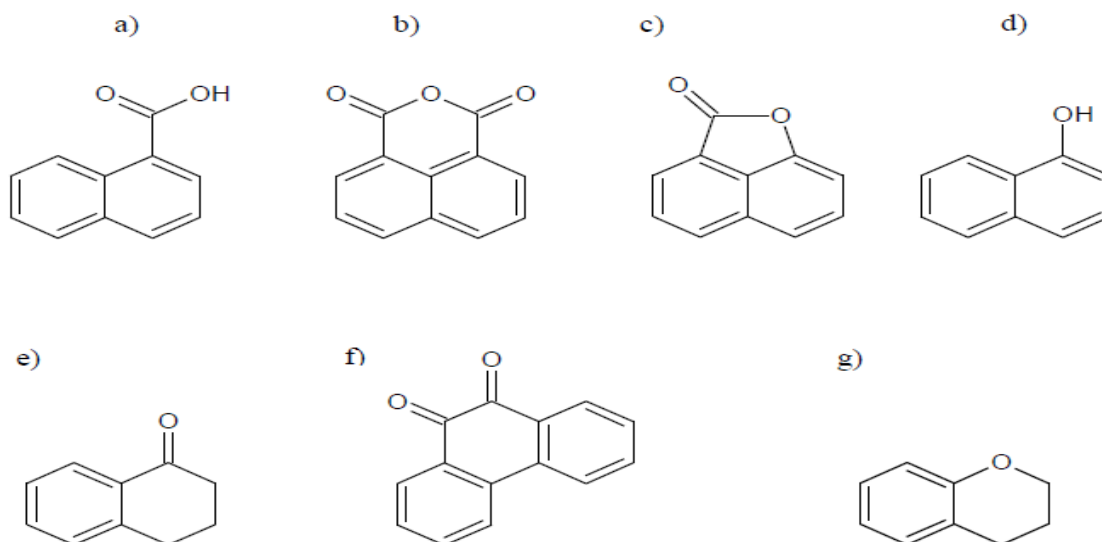


Figure 6 : Structure des fonctions de surface acides sur le charbon actif [55].

Les groupements de surface basiques identifiés dans la littérature jusqu'à présent sont le chromène (a), les pyrones et les graphèmes (b) (Figure 7). La méthode de Boehm est couramment utilisée pour réaliser l'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif.

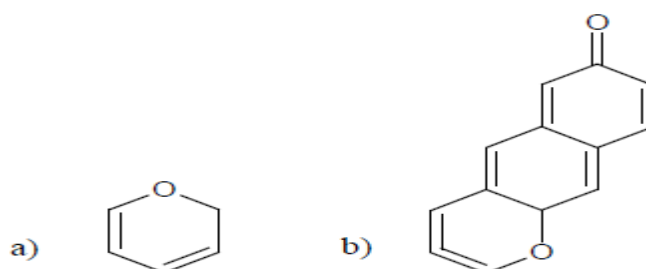


Figure 7 : Structure des fonctions de surface basiques sur le charbon actif [55].

III.6 Régénération des charbons actifs

Actuellement, le sort des charbons actifs utilisés durant le processus d'adsorption en milieu liquide suscite beaucoup de polémique chez la communauté scientifique pour plusieurs raisons : le coût de la fabrication du matériau, limite sa durée d'utilisation et la toxicité des molécules adsorbées, d'où la nécessité de leur régénération. En effet, plusieurs méthodes de régénération (thermique, chimique, biologique ou électrochimique) ont été élaborées pour lui redonner tout ou partie de sa capacité d'adsorption.

- Régénération thermique: En général, la régénération thermique s'effectue par la carbonisation et/ou l'activation ; le but de l'opération est d'éliminer l'adsorbat par l'augmentation de la température sans perdre beaucoup de masse. On peut chauffer le charbon dans des réacteurs ou par infrarouge. Le charbon régénéré thermiquement présente

des propriétés légèrement différentes du charbon originel ; la taille des grains, la microporosité et la densité apparente, subissent une légère diminution (ou augmentation) tandis que la teneur en cendre augmente. Ce type de régénération, est efficace à 100% et reste le procédé le plus appliqué actuellement, bien que la consommation d'énergie soit importante, et que la manipulation du charbon saturé entraîne 5 à 10% de perte de masse par cycle de régénération. Donc, ce type de régénération est certainement le procédé qui donne la meilleure qualité de charbon, mais il est gros consommateur d'énergie, c'est pourquoi d'autres procédés plus économiques sont également utilisés [16].

- Régénération chimique : l'objectif de l'opération est de réutiliser le matériau et de récupérer la molécule adsorbée dans le cas où elle précieuse. Cette technique est basée sur l'emploi d'un solvant spécifique de la substance polluante adsorbée sur la surface du charbon actif. En effet, les travaux de Martin et al. [56] ont permis de montrer que les solvants organiques sont généralement plus efficaces que les composés inorganiques oxydants, que la régénération est d'autant plus efficace que l'adsorbat est de grande taille et le régénérant de petite taille. L'efficacité de ce processus est donc liée aux choix du réactif d'extraction en plus de tous les paramètres influençant la désorption. Les solvants organiques les plus utilisés sont: l'acétone (CH_3COCH_3), l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), le méthanol (CH_3OH), l'acide formique (HCOOH), le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le chloroforme (CHCl_3), etc. On peut aussi citer les oxydants tels que le chlore, le permanganate de potassium et l'eau oxygénée. Dans certains cas, la régénération chimique est plus économique que la régénération thermique, les pertes de masse de charbon étant de l'ordre de 0,5% de la masse traitée [15]. Toutefois, l'utilisation fréquente de réactifs chimiques pose le problème des éluats pollués par la substance extraite du charbon actif régénéré.
- Régénération électrochimique : consiste à éliminer les substances polluantes ayant saturé un charbon actif par l'application sur ce dernier d'un potentiel électrique en présence d'électrolyte conducteur. Le charbon, placé dans une colonne, est porté à un potentiel anodique ou cathodique. La nature de l'électrolyte et sa concentration, les valeurs du courant électrique et du temps d'application du potentiel, le pH, jouent un rôle important dans la variation du taux de régénération [57].
- Régénération biologique : ou bio-régénération utilise les bactéries comme agent d'élimination des substances polluantes biodégradables adsorbées à la surface du charbon actif. Le charbon actif pollué est placé dans un récipient alimenté par un fluide bactérien contenant les nutriments nécessaires à l'activité bactérienne. Après destruction de

polluants, le charbon actif est lavé avant utilisation. Les avantages de la régénération biologique sont doubles: d'une part, elle évite les transferts de pollution, d'autre part, les économies d'énergie réalisées, et les faibles pertes de masse de charbon sont économiquement intéressantes. Cependant, la bio-régénération demande à être améliorée car la régénération n'est que partielle, lente et spécifique. Ainsi Speitel et Digiano [58] ont éliminé 8 à 15% de phénol et 5 à 22% de paranitrophénol, pendant une période de 10 jours pour une concentration en produit de 20 à 100 µg/L.

III.7 Production du charbon actif

Historiquement parlant, le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignite, et en général tout composé organique, suivi d'une activation chimique, physique ou combinée.

III.7.1 Pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéros atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone, accompagnés d'une perte de masse du matériau obtenu par rapport à la masse initiale du précurseur. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire [59]. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont :

- la vitesse du chauffage du four ;
- la température finale de pyrolyse ;
- le temps de résidence dans le four;
- la nature du matériau du départ.

Par contre, le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire.

III.7.2 Activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation

supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.



Figure 8: Modèle de l'USB [60]

Il existe deux procédés d'activation, l'activation chimique et l'activation physique.

- L'activation chimique est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que KOH, ZnCl_2 et H_3PO_4 qui favorisent la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape ou en deux étapes séparées. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation ; plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [61]. La texture du matériau est aussi dépend du temps de palier de maintenu en température.
- L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750- 1000°C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux tel que le dioxyde du carbone et la vapeur d'eau. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'activation est faible et le processus conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [62].

IV. Colorants

IV.1 Introduction

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.

IV.2 Colorants de textile

Un colorant de textile doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre les tissus et les produits de textile. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [63].

IV.3 Couleur et structure chimique

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [64], la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le Tableau 2). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons p ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées.

Tableau 2: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

IV.4 Toxicité des rejets textiles [18]

IV.4.1 Dangers évidents

- Eutrophisation : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- Sous-oxygénation : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Albert T. Yeung [65] estime que la

dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [66] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

IV.4.2 Dangers à long terme :

- La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- Bioaccumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

- Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [67].

- Sous-produits de chloration (SPD): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

V. Etude des voies de valorisation thermochimique des biomasses

Le sujet de ce présent travail étant l'étude de la valorisation énergétique de deux biomasses Algériennes : les noyaux de jujubes de la wilaya de Médéa et les rachis de palmier dattier de la wilaya de Ghardaia, considérés comme deux précurseurs modèle pour les études au laboratoire en matière de valorisation énergétique comme il a été déjà fait dans plusieurs travaux de recherche [68-71]. Cette partie de l'étude bibliographique est consacrée à la description des différentes voies de valorisation étudiées (pyrolyse et gazéification) avant de définir plus précisément les pistes choisies pour une valorisation optimale en fonction de l'ensemble de ces données bibliographiques.

V.1 Valorisation par pyrolyse

Le sens du terme pyrolyse peut être déduit de son étymologie : de *pyro* (feu) et de *lyse* (coupure), pyrolyse signifie décomposition thermique qui se fait sous vide, en l'absence d'oxygène ou d'autres comburants. Cette réaction, qui a lieu sous atmosphère inerte, conduit à la production d'un solide riche en carbone (charbon), de gaz condensables (eau + goudrons) et de gaz non condensables (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , ...) dont les proportions relatives dépendent des transferts de chaleur et de masse au sein de la ou des particules. Ces transferts sont eux-mêmes dépendants des conditions opératoires (température de réaction, vitesse de montée température des particules) et les caractéristiques du combustible (composition élémentaire, humidité, granulométrie, taux de matières volatiles). Donc, la pyrolyse est un ensemble de réarrangements chimiques de processus complexes définis avec peu de précisions jusqu'à nos jours. Les réactions produites sont en grande partie endothermiques et exothermiques à certains stades. D'un point de vue expérimental, on distingue deux grands types de pyrolyse :

- la pyrolyse lente associée à des faibles vitesses de chauffe de 10 à 20°C/min, des températures inférieures à 800°C et un temps de séjour de 60 minutes environ.
- la pyrolyse rapide dite aussi pyrolyse flash associée à des vitesses de chauffe de 300 à 800°C/min et des températures comprises entre 650°C et 850°C pour un temps de séjour de 1 à 10 minutes environ [72].

V.1.1 Description des produits de pyrolyse

V.1.1.1 Gaz

Les gaz non condensables sont appelés ainsi car ils demeurent sous forme gazeuse dans les conditions normales de température et de pression. Ces gaz, de masse moléculaire faible,

sont majoritairement les suivants : CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, H₂. Hormis le CO₂, tous sont combustibles ; le groupe C₂ est également précurseur de goudrons et de suies [73]. Aussi, on peut trouver des traces de formaldéhyde et d'acétaldéhyde.

V.1.1.2 Phases condensables

Les gaz condensables sont constitués de l'eau et des composés organiques dont la masse moléculaire est supérieure à celle des gaz cités précédemment. L'eau récupérée provient de l'humidité de la biomasse et de l'oxydation d'une partie de l'hydrogène constitutif, alors que la phase organique (les goudrons) est constituée d'un nombre impressionnant des composés (plus de 300) et aucune étude n'a abouti à un inventaire complet. Comme décrit précédemment, les conditions opératoires ont une influence importante sur la répartition des différents composés. Pour ce travail, nous considérons que les goudrons sont condensés à 0°C sous pression atmosphérique et récupérés sous forme liquide.

Les goudrons sont divisés en trois familles : primaires, secondaires et tertiaires qui se différencient par les processus de formation et les températures auxquelles ils sont obtenus.

Les goudrons dits primaires sont par définition les premiers goudrons à être formés par la pyrolyse. Ils proviennent directement de la dégradation des composés du bois sous l'effet de la chaleur et conservent encore une structure semblable à celle des réactifs dont ils sont issus (levoglucosan pour la cellulose, furfural pour les hémicelluloses et gaïacol pour la lignine par exemple). Une liste non exhaustive est donnée par Evans et Milne [74].

Les goudrons secondaires sont le résultat du craquage par la chaleur des goudrons primaires, ce sont généralement des dérivés phénoliques et des alcènes.

Les goudrons tertiaires, obtenus à plus haute température, peuvent être divisés en deux sous-groupes : les alkyls avec les dérivés méthyl des aromatiques et les condensés de nature aromatique ou poly-aromatique (HAP), comme le benzène, le naphthalène, l'indène, le pyrène ou le toluène [75]. Ces goudrons formés à différentes températures ne sont pas tous simultanément présents dans les produits.

A basse température (inférieures à 400°C), on observe la production de goudrons «primaires». Branca, P et al. [76] dans une étude sur les huiles générées au cours de la pyrolyse basse température du bois (entre 325°C et 600°C), ont identifié par GC-MS une partie de ces composés dont la liste est donnée dans le Tableau en dessous. Pour des températures de réaction supérieures, ces différents composés peuvent réagir entre eux ou

avec l'atmosphère réactionnelle pour générer de nouveaux composés nommés goudrons secondaires et tertiaires que différents auteurs ont identifiés [77-80].

V.1.1.3 Charbon

Le résidu solide de la biomasse (c.à.d. le charbon) est constitué à plus de 85 % de carbone, sa teneur en carbone est très élevée et dépend des conditions de la pyrolyse. Le taux de carbone augmente avec la température à laquelle celui-ci a été obtenu, comme le montre la Figure 9. L'augmentation de 50 % à plus de 85 % de carbone dans la partie solide est essentiellement due à la perte d'oxygène qui représente environ 44 % de la masse initiale de la biomasse. Ainsi, ce charbon peut contenir encore une faible quantité d'hydrogène et d'oxygène. Selon la teneur en cendres du combustible initial, le charbon peut contenir une grande quantité de matière minérale, qui peut même dépasser 10 %.

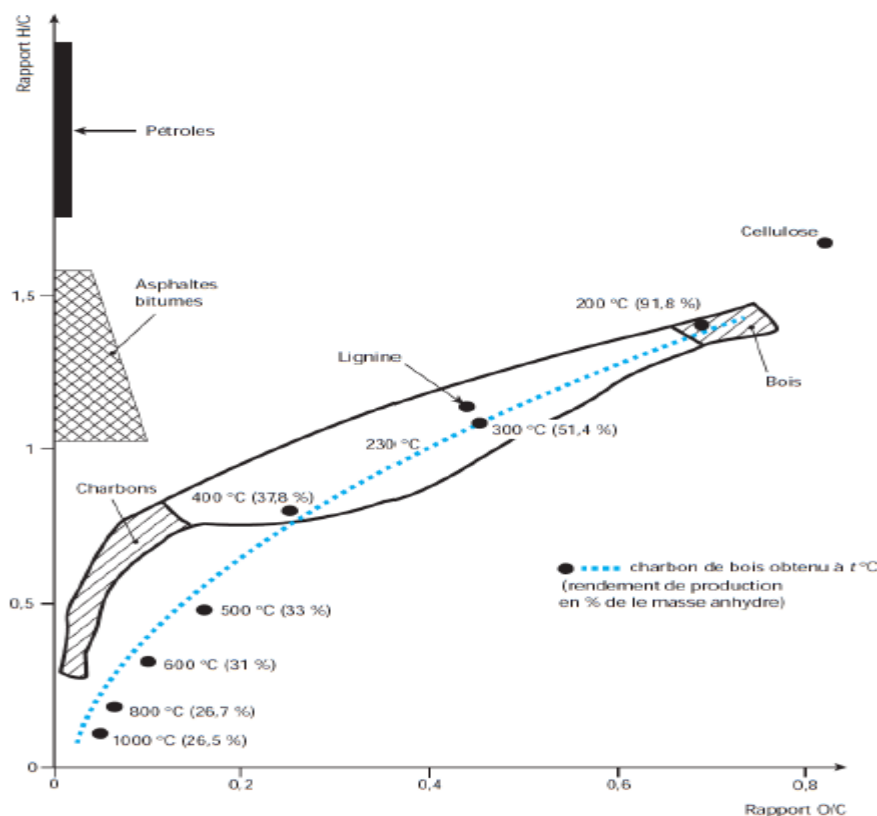


Figure 9 : diagramme de Van Krevelen avec l'évolution de la composition élémentaire et du rendement de production en charbon de bois, en fonction de la température de pyrolyse [81].

Les produits de pyrolyse peuvent être valorisés à différents niveaux comme l'illustre la Figure 10.

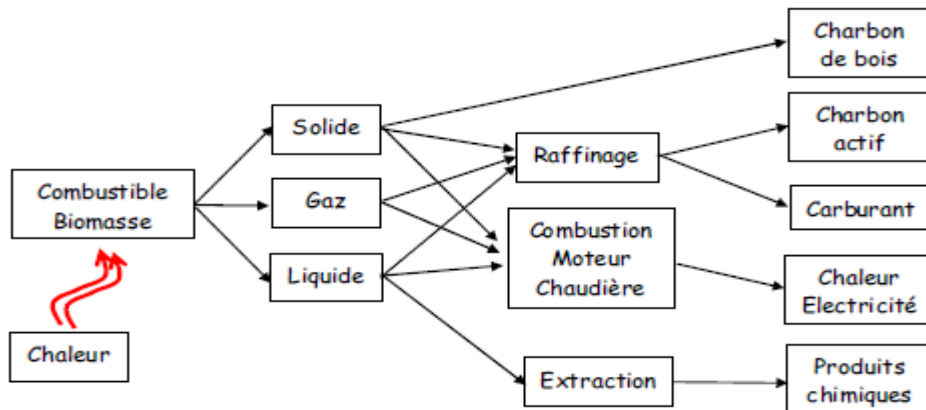


Figure 10 : Produits issus de la pyrolyse de la biomasse et leurs utilisations.

V.1.2 Effet des conditions de réaction

Deux paramètres principaux influent sur la pyrolyse : la température et le flux de chaleur. Une température élevée défavorise la production de charbon. La Figure en dessus montre également le rendement en charbon obtenu pour chaque température. La quantité de charbon obtenue en fin de réaction décroît fortement jusqu'à 500 °C, puis diminue ensuite plus lentement. Il est cependant difficile d'obtenir des charbons produits à des températures de l'ordre de 400 °C car les réactions de pyrolyses sont exothermiques à cette température.

Le flux de chaleur reçu par la biomasse a une influence très importante sur les proportions des différents produits de la pyrolyse (Figure 11). On distingue généralement deux types de pyrolyses : la pyrolyse lente dont le but est de produire du charbon, du gaz et des huiles et la pyrolyse rapide produisant un gaz combustible à PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) moyen.

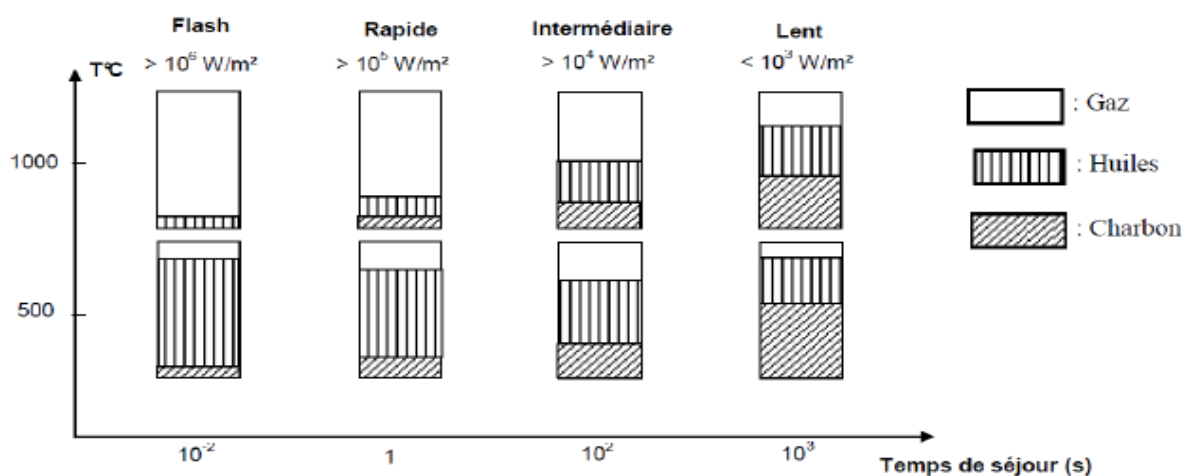


Figure 11 : influence du flux de chaleur et de la température sur les produits de la pyrolyse.

La pyrolyse lente, également appelée carbonisation, permet de produire principalement du charbon mais également du gaz ou des goudrons. Le temps de séjour de la biomasse est de quelques secondes à plusieurs jours selon les procédés. La majorité des processus utilisent le gaz comme combustible pour apporter la chaleur nécessaire à la pyrolyse. Le charbon ainsi produit peut servir de combustible ou peut également être activé pour être utilisé comme charbon actif. La pyrolyse lente est un procédé utilisé depuis longtemps dans les meules à charbon.

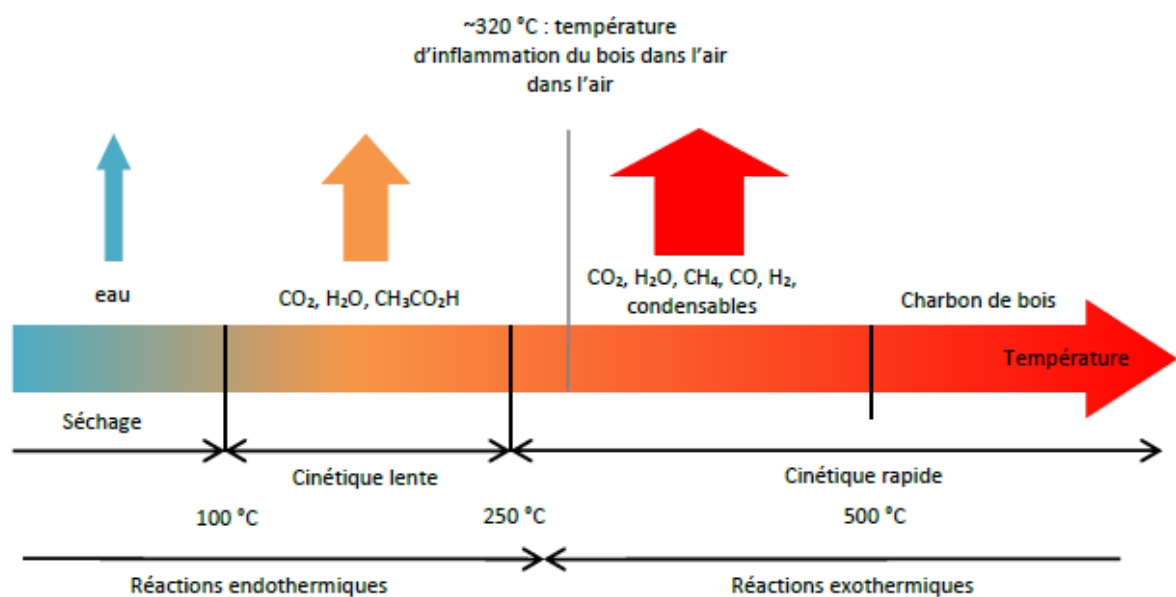


Figure 12 : étapes de la pyrolyse lente.

La biomasse est dans un premier temps séchée. Cette étape consomme plus ou moins d'énergie selon l'humidité du combustible. De 100 °C à 250 °C les réactions sont légèrement endothermiques et produisent de l'eau, du CO₂, du CO, de l'acide acétique et du méthanol. Certains auteurs appellent cette phase la torréfaction. Entre 250 °C et 500 °C, les dégagements gazeux sont beaucoup plus importants et contiennent les goudrons primaires évoqués auparavant ainsi que les gaz non condensables. La pyrolyse est alors exothermique, les gaz produits sont combustibles. La pyrolyse lente est généralement utilisée à faible température pour maximiser le rendement en charbon ou en goudrons [82].

Un exemple de répartition des produits obtenus au cours d'une pyrolyse (400°C à 600°C) de bois est donné sur la Figure 13 [83].

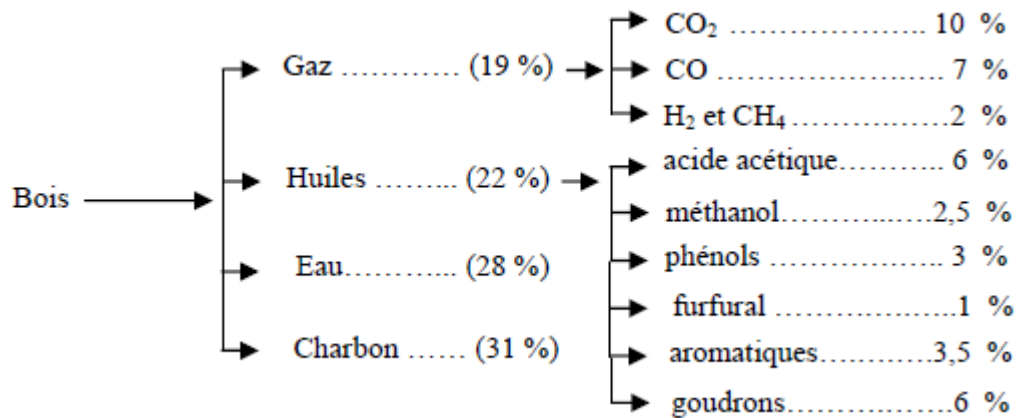


Figure 13 : Composition moyenne des produits de la pyrolyse lente (400°C à 600°C)

La pyrolyse rapide permet de produire des huiles ou du gaz selon le niveau de température du réacteur. La pyrolyse est dite rapide lorsque la vitesse de montée en température des particules est comprise entre 100 °C/min et 1000 °C/min. La vitesse de pyrolyse est alors limitée par les transferts thermiques, la diffusivité thermique des biomasses étant faible [84] par rapport à la cinétique de pyrolyse. Dans les conditions de pyrolyse rapide, la réaction de dégradation thermique ne se produit que dans une fine couche évoluant vers l'intérieur de la particule avec, d'un côté du front, le charbon résiduel, et de l'autre, la biomasse vierge [85]. Cette évolution implique donc des changements drastiques, la diminution de la densité et le faible changement de volume entraînent la formation de fissures et le rapport des volumes entre les produits (gaz) et le réactif (solide) est d'environ 500. Les produits volatils sont évacués, sous l'effet de la pression créée, à une vitesse suffisante pour entraîner des morceaux de charbon et des aérosols qui ne se seraient pas volatilisés à ces températures [86].

Pour permettre de tels flux de chaleur, les températures utilisées en pyrolyse rapide sont en majorité supérieures à 700 °C. À ces températures, la pyrolyse produit en majorité des gaz incondensables comme le montre la Figure 14. Un exemple de répartition des produits obtenus au cours d'une pyrolyse à 900°C de bois est illustré sur la Figure 14 [83].

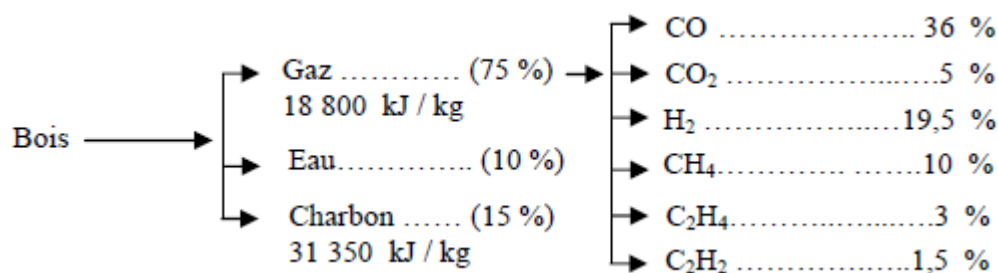


Figure 14 : Exemple de composition des produits issus d'une pyrolyse rapide (900°C).

V.2 Valorisation par gazéification

La gazéification a pour but de transformer l'ensemble de la biomasse en gaz combustibles. Une grande partie de ces gaz est issue de la phase de pyrolyse, le reste est produit par l'oxydation partielle des solides et goudrons résultants de la pyrolyse et le reformage et l'oxydation d'une partie des gaz issus de la pyrolyse. Le processus est schématisé en Figure 15. La bibliographie fait état de plusieurs agents gazéifiant utilisés dans les procédés, les plus utilisés étant : l'air, l' O_2 , le CO_2 , l' H_2O et l' H_2 [87]. Le CO_2 , H_2 et O_2 purs étant plus difficiles à obtenir que l'air et l'eau, ils ne sont pas développés à l'échelle industrielle.

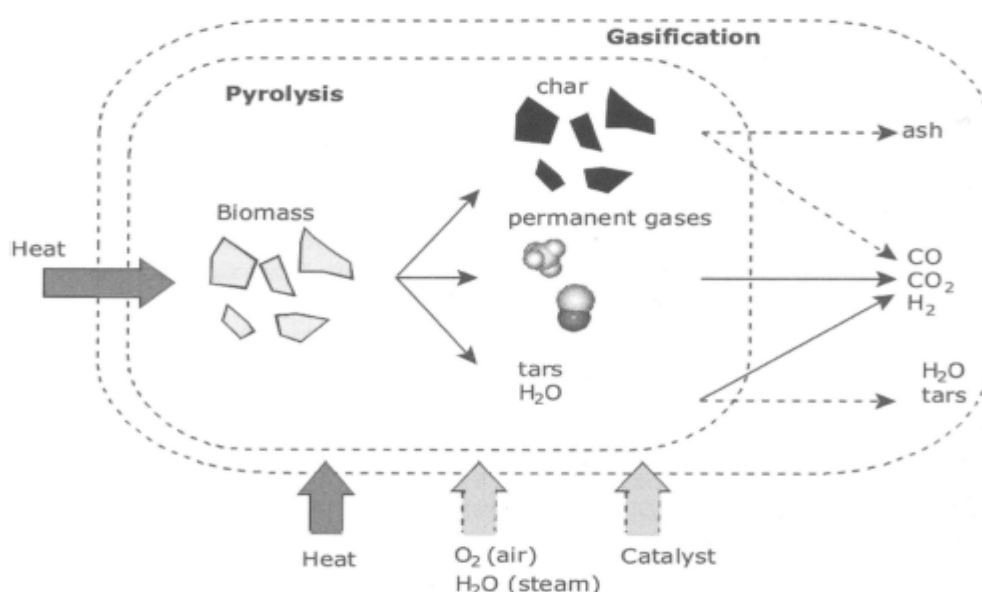


Figure 15 : principaux mécanismes mis en jeu dans la gazéification.

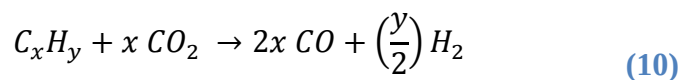
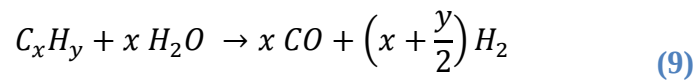
L'air est l'oxydant le plus couramment utilisé pour la gazéification. La quantité injectée est inférieure à la quantité stœchiométrique d'oxydation ; le facteur d'air utilisé est le plus souvent compris entre 0,3 et 0,6. Cependant, l'air contient 79 % de N_2 qui dilue fortement les gaz produits. Le gaz obtenu possède alors un PCI faible d'environ 5 MJ/Nm^3 . La gazéification sous air est suffisamment exothermique pour s'entretenir. L'absence de source de chaleur pour maintenir un régime permanent du réacteur simplifie les procédés associés. Ce type de gazéification est donc fréquemment utilisé pour sa mise en œuvre relativement simple et sa faible consommation d'énergie.

L'eau est le second agent gazéifiant utilisé couramment pour la biomasse, mais également pour les charbons. Les réactions de gazéification à la vapeur d'eau se font en phase hétérogène avec la réaction de gazéification à la vapeur d'eau :



Ces réactions se déroulent en phase hétérogène (attaque d'un solide par un gaz) et peuvent être suivies ensuite par des réactions en phase homogène (suivant le temps de séjour des gaz à haute température) qui peuvent être utilisées pour ajuster la composition du gaz produit. Les gaz obtenus possèdent alors un taux d'hydrogène élevé (de 30 % à 50 % selon les conditions) et un PCI de 10 MJ/Nm³ à 15 MJ/Nm³.

La décomposition de la molécule d'eau fournit alors du H₂ qui est combustible. Cela permet également d'obtenir un rapport H₂/CO proche de 2. Un tel rapport est très intéressant pour la synthèse de bio-méthanol pour une conversion de type Fisher-Tropsch permettant la production d'hydrocarbures [88]. La vaporisation de l'eau et les réactions en phase hétérogène nécessitent cependant beaucoup d'énergie ; cette transformation n'est donc pas autotherme. Le besoin d'une source de chaleur externe rend le système plus complexe. De ce fait, la gazéification sous vapeur d'eau est moins développée industriellement que la gazéification sous air. Lors de la gazéification, les goudrons et les suies produits peuvent être réformés en phase gazeuse par voie humide ou sèche pour former H₂ et CO :



Industriellement parlant, la gazéification est considérée comme étant la réaction qui transforme la biomasse en gaz combustibles. Elle englobe donc dans le même dispositif des réactions de pyrolyse de la biomasse, de gazéification du résidu et même souvent de combustion pour apporter la chaleur nécessaire au procédé. Pour éviter toute confusion, nous appellerons dans la suite du document :

- gazéification de la biomasse l'ensemble du processus de la transformation ;
- gazéification du résidu uniquement la réaction du résidu carboné issu de la pyrolyse avec les gaz réactifs (c'est le cas dans notre étude).

Méthodes et techniques

VI. Préparation des matériaux pour l'adsorption

VI.1 Introduction

Les charbons actifs utilisés dans ce travail sont des matériaux préparés à partir des déchets agricoles (noyaux de jujubes et rachis de palmiers). Pour développer la porosité du produit préparé, la matière première subit deux types d'activations différentes.

La première voie est chimique, en utilisant les adjuvants suivant : l'hydroxyde de potassium (KOH) et l'acide phosphorique (H_3PO_4) comme agent activant. Les matériaux issus de ce procédé sont par la suite, utilisés pour des essais d'élimination de colorant textile par adsorption en milieu aqueux. Un charbon actif commercial est aussi étudié afin de comparer ses propriétés d'adsorption avec celles des charbons actifs préparés chimiquement.

Alors que la deuxième voie est thermochimique, les biomasses sont tout d'abord pyrolysées ensuite gazéifiées par la vapeur d'eau. Ces deux procédés sont accompagnés par un bilan de matière et un bilan énergétique.

VI.2 Préparation de la biomasse

La première biomasse utilisée est les noyaux de jujubes ou bien petit jujube. Ce fruit provient de la variété appelée « *Zizyphus jujuba* » (nommé *Nebka* ou *Azaren*), dont l'abondance est importante dans notre pays et dont l'usage se limite souvent à la consommation alimentaire et à l'application médicinale. Nous avons utilisé les noyaux de jujube de la région de Médéa.

Cependant, la deuxième biomasse utilisée est les rachis des palmiers dattiers «*Phoenix dactylifera*» collecté juste après la récolte des dattes pendant la saison d'automne. Une Palme, ou *Touffa* (en mozabite), est une feuille composée et pennée (Figure 16) ou le rachis (nommé *Tayda* en mozabite) se trouve sous forme de tige et représente la partie dure et fibreuse de l'espèce végétale.

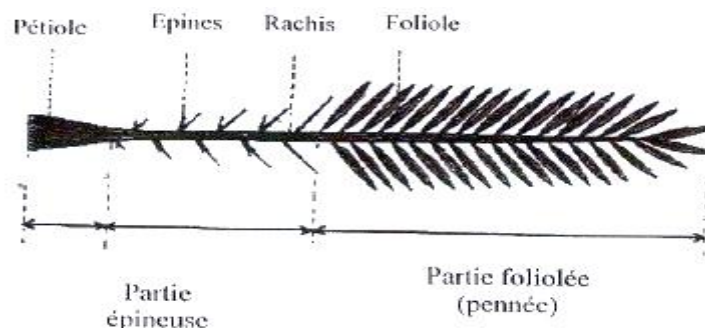


Figure 16 : Représentation schématique d'une palme dattiers.

Les palmes résultent de la récolte des dattes constitues un déchet organique, riche en carbone et reste sans recyclage. L'implication des rachis dans des processus de production des charbons actifs

représente un enjeu environnemental en matière de valorisation et de traitement des déchets. Les rachis utilisés dans cette étude sont récoltés de la palmeraie d'At Izgen sis dans la wilaya de Ghardaia.

Les biomasses utilisées sont tout d'abord, lavées à l'eau puis à l'eau distillée. Elles sont ensuite séchées dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures. Après refroidissement, elles sont broyées et tamisées à l'aide des tamiseurs de type Afnor, la granulométrie, comprise entre 500 et 1000 µm, est retenue. Les grains obtenus sont séchés de nouveau à 110 °C pendant 24 heures avant leur utilisation.

VI.3 Protocole de carbonisation des adsorbants

Comme il a été mentionné auparavant, les charbons actifs destinés à l'adsorption de colorant ont été activés chimiquement par KOH et H_3PO_4 . La préparation des carbonisats a été effectuée en mettant une masse donnée en gramme du mélange : grains de biomasses-adjuvant dans une nacelle en porcelaine. Ensuite, la nacelle est positionnée au centre d'un tube en quartz de 40 mm de diamètre ; ce dernier est introduit au centre d'un four horizontal Carbolite de façon à être placé au maximum de température (Figure 17).

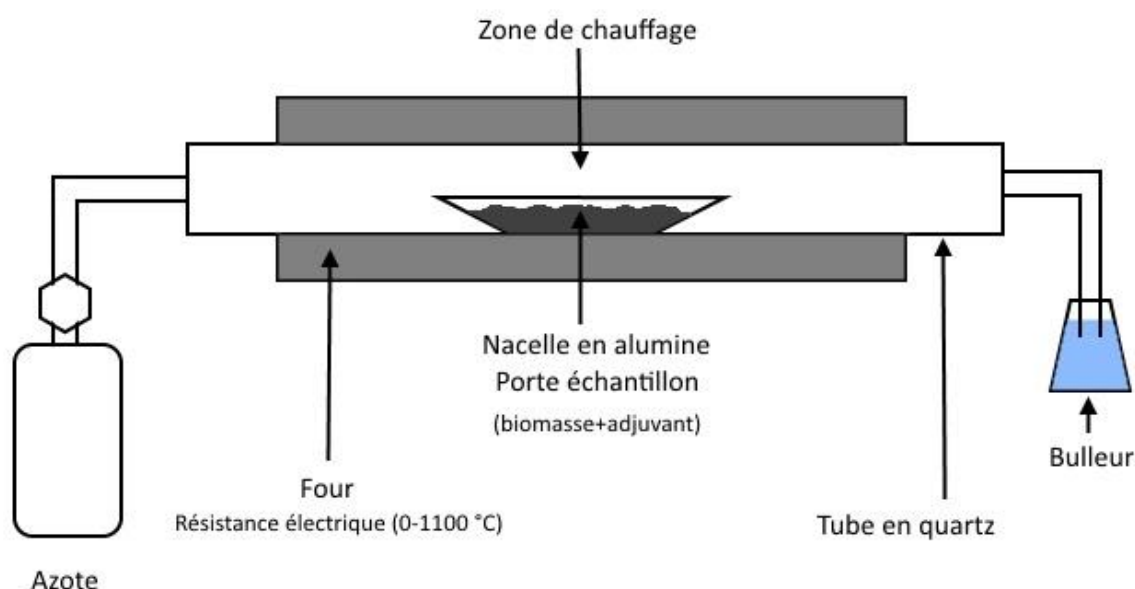


Figure 17 : Représentation schématique du montage utilisé pour la carbonisation.

VI.4 Préparation des adsorbants

VI.4.1 Activation chimique par l'hydroxyde de potassium (KOH)

L'activation chimique par KOH a été réalisée tout d'abord par mélange d'une masse en gramme de KOH à l'état de poudre (fourni par Prolabo de pureté de 92,5 %) avec des grains de biomasse, pour un taux d'imprégnation X égal à 0,74 g par 1 g de précurseur [89]. L'activation est faite sous courant d'azote à 800 °C pendant une heure de temps avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Après refroidissement l'échantillon est lavé abondamment à l'eau distillée puis à l'acide chlorhydrique 0,1 N dans de l'eau distillée à reflux durant 3 heures et de nouveau à l'eau distillée bouillante afin d'éliminer toute trace de chlore (test au nitrate d'argent négatif). L'échantillon est alors séché pendant 24 heures à 110°C. Le matériau issu des noyaux de jujubes sera noté NJK alors que celui issu des rachis de palmier sera noté RPK.

VI.4.2 Activation chimique par l'acide phosphorique (H₃PO₄)

Les grains de biomasse ont été imprégnés par une masse de H₃PO₄ (85% V/V) en solution aqueuse, pour un rapport massique (biomasse/ H₃PO₄) de 1:3 à raison d'une durée de 48 heures [90], puis la pyrolyse s'effectue à 500°C pendant 2 heures sous atmosphère d'azote. Après refroidissement sous courant d'azote, on procède au lavage par l'eau distillée bouillante sous reflux pour une durée de 3 heures, ensuite avec de l'eau distillée bouillante, d'une manière à éliminer toutes traces d'acide phosphorique, suivi d'une série de mesures de pH. Le processus continu jusqu'à ce que le pH de l'eau filtrée soit le même que celui de l'eau distillée utilisée pour le lavage. Enfin, l'échantillon obtenu doit être sécher à 110°C pendant 24 heures. Le matériau issu des noyaux de jujubes sera noté NJAP alors que celui issu des rachis de palmier sera noté RPAP.

Tableau 3 : Récapitulatif des conditions expérimentales pour la fabrication des charbons.

Biomasse	Echantillon	Agent activant	Taux d'imprégnation	Température de pyrolyse (°C)	Vitesse de chauffage (°C/mn)	Duré du palier (h)
Rachis de palmier	RPK	KOH	0,74	800	5	1
	RPAP	H ₃ PO ₄	1 : 3	500	5	2
Noyaux de jujubes	NJK	KOH	0,74	800	5	1
	NJAP	H ₃ PO ₄	1 : 3	500	5	2

VII. Dispositif d'analyse du solide

Afin d'atteindre les objectifs fixés dans la présente étude, les constituants solides produits au cours des diverses procédés de fabrication des charbons actifs ont été caractérisés. Ainsi, la surface spécifique, l'humidité, l'analyse élémentaire, ATG (Analyse Thermogravimétrique), FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier), MEB (Microscope Electronique à Balayage) et PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) de chaque matériau ont été déterminés.

VII.1 Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique BET (m^2/g) est la surface totale accessible à la molécule d'azote par unité de masse de charbon. Elle est généralement obtenue par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) qui est basée sur la capacité d'adsorption (en phase vapeur) d'azote liquide à 77 K. L'appareil utilisé pour notre étude est le Micromeritics ASAP 2010 du laboratoire LEPCMAE - USTHB, Algérie.

Les principales hypothèses de cette théorie sont les suivantes :

- La surface est supposée plane et uniforme, on ne tient pas compte des hétérogénéités ;
- Un nombre infini de couches peut se former sur la surface ;
- Toutes les couches sont identiques entre elles sauf la première ;
- Au sein des couches, il y a équilibre thermodynamique entre les molécules ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- On suppose qu'une adsorption multicouche a lieu même à très basse pression.

Le principe de cette méthode est fondé sur l'adsorption de gaz par les matériaux étudiés. Une masse déterminée de matière est soumise à un dégazage poussé par le vide [91]. L'ensemble de la cellule de mesure est plongé dans un bain d'azote afin de maintenir sa température constante. Les quantités connues d'azote sont alors successivement introduites dans la cellule. La pression résiduelle permet de calculer la surface spécifique qui est en relation directe avec la quantité d'azote adsorbée. Pour calculer la surface spécifique, il faut traiter sur un plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement qui permet de définir la quantité de gaz adsorbée sur la monocouche complète, puis calculer l'aire de la couche et donc la surface spécifique du solide [92].

Toutes ces considérations nous conduisent à la formulation d'une nouvelle équation appelée équation BET dérivée de l'équation de Langmuir [93]:

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}} = \frac{P/P_0}{V_m} + \frac{1}{C \cdot V_m} \quad (11)$$

P : Pression d'équilibre de la vapeur ;

P_0 : Pression de vapeur saturante de l'azote à 77K ;

V_{ads} : Volume adsorbé à la pression d'équilibre P ;

V_m : Volume de la monocouche d'azote ;

C : paramètre constant pour un adsorbant donné, défini par :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (12)$$

E_1 : enthalpie d'adsorption de la première couche ;

E_L : enthalpie de liquéfaction du gaz (719,3 J pour N_2).

C et V_m sont les paramètres de l'équation BET qui permettent d'avoir accès à la valeur de la surface spécifique du solide donnée par la relation ci-dessus. Ces paramètres sont déterminés à partir de données expérimentales fournies par l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_m}{V_M} \quad (13)$$

V_M : Volume molaire de l'azote (22414 cm³/g)

N_A : Nombre d'Avogadro (6,023 10²³)

A_m : Surface recouverte par une molécule d'azote ; les interactions adsorbat-adsorbant conditionnent la surface recouverte par une molécule d'azote, cette surface a été évaluée à 13,5 Å pour les surfaces du type oxydes et à 16,2 Å pour des surfaces apolaires chimiquement modifiées (le cas de notre étude) [93].

L'équation BET ne prend pas en compte les hétérogénéités de la surface, qui affectent principalement l'isotherme aux basses pressions et les interactions latérales entre les molécules adsorbées qui deviennent de plus en plus importantes à haute pression.

Ainsi, l'équation BET décrit correctement le phénomène d'adsorption pour un domaine de P/P_0 compris entre 0,05 et 0,35.

Etant donnée les hypothèses réalisées pour établir l'équation BET, celle-ci ne pourra s'appliquer en toute généralité qu'aux isothermes du type II et IV (à condition de la condensation capillaire se produise dans une gamme de pression relative supérieure à 0,35).

VII.2 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire consiste à déterminer les pourcentages des éléments suivants : carbone, oxygène, azote et hydrogène. Nous les avons faites réaliser par un laboratoire externe spécialisé dans la caractérisation des combustibles solides (SOCOR). Ces résultats permettent de caractériser la biomasse ainsi que les différents matériaux obtenus et d'évaluer la quantité de chaque composé (C, H, O, N) au cours de chaque procédé étudié dans notre travail [94].

VII.3 Analyse immédiate des matériaux (Analyses thermogravimétriques ATG)

L'analyse immédiate réalisée en ATG permet de déterminer le taux de matières volatiles (MV), le taux de carbone fixe (CF) et le taux de cendres (TC) des matériaux examinés en utilisant un appareil NETZSCH de type STA 449F3 Jupiter.

Les mesures thermogravimétriques nous permettent de suivre en continu la masse et la température de l'échantillon. En effet, une nacelle en alumine de 5 cm³ contenant une masse déterminée de l'échantillon de l'ordre de 200 mg, est placée dans le creuset de l'appareil. Après dégazage sous vide primaire principalement pour purger l'installation, un programme de montée en température est mis en œuvre pour notre étude.

Le programme de montée en température sur la thermo-balance pour la détermination de ces paramètres est le suivant :

- Isotherme à 35°C ;
- Montée en température de 35 à 800°C sous gaz inerte (5°C/min);
- Isotherme à 800°C pendant 120 min sous gaz inerte;
- Montée en température de 800 à 900°C sous l'air (40°C/min);
- Combustion à 900°C pendant 90 min ;
- Descente en température jusqu'à 35 °C sous l'air.

Les courbes résultantes de cette programmation en température donnent le graphique de la Figure 18.

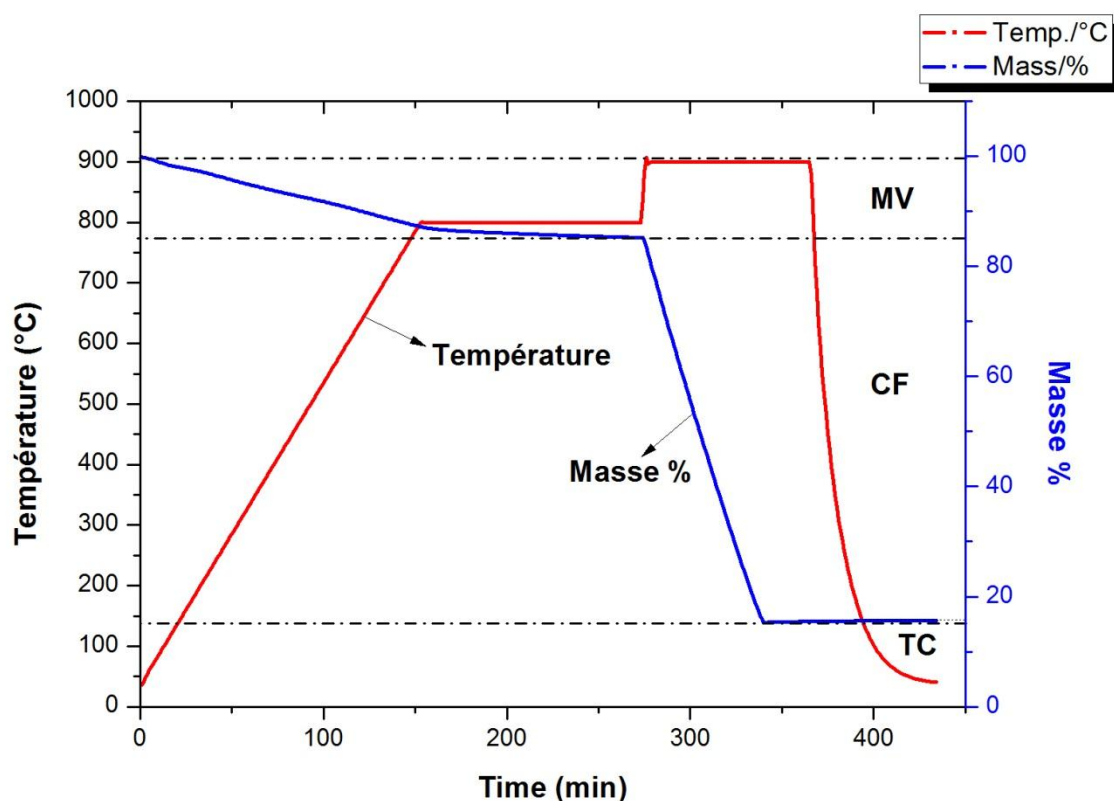


Figure 18 : Caractérisation des matériaux

La mesure du taux de cendres (TC) par cette méthode est peu précise pour les matériaux à faible teneur en cendres (comme le bois et ses dérivés, par exemple) ainsi une méthode différente a aussi été mise en œuvre pour améliorer la précision des résultats.

VII.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon.

Les images des matériaux examinés dans ce travail ont été mises en œuvre par un appareil HITACHI modèle TM 3000 du Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB) à Epinal, France.

VII.5 Analyse par Infrarouge (FTIR)

Des études par spectroscopie-infrarouge de biomasse ainsi que les charbons actifs examinés ont été effectuées sur un spectromètre FTIR-4200, Jasco à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1}). Des pastilles constituées d'un mélange de 0,6 mg de matériau et de

200 mg de KBr ont été pressées à 350 MPa, et séchées dans l'étuve pendant 48 h à 105°C avant l'analyse.

La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le composé.

VII.6 Mesure de l'humidité

La mesure de l'humidité est réalisée par pesée. On mesure d'abord la masse l'échantillon humide m_0 . Après séchage à l'étuve pendant 48 heures, on détermine la masse anhydre m_f .

L'humidité absolue h_{abs} (%) est donnée par la relation suivante :

$$h_{abs} = \frac{m_0 - m_f}{m_f} 100 \quad (14)$$

L'humidité sur brut h_{brut} (%) est donnée par la relation suivante :

$$h_{brut} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} 100 \quad (15)$$

VII.7 Taux de cendres des matériaux

La teneur en résidus s'effectue en utilisant un creuset en platine ou en métal, pour obtenir la calcination totale d'un échantillon. L'échantillon étant brûlé à l'aide d'un four à moufle à une température de 550°C environ seize heures selon la norme NF EN 14 775. La masse du résidu incombustible est calculée par différence avec la pesée initiale (creusé vide) à 0,1 mg près. Le taux de cendres TC (en %) est donné par l'expression de l'Équation (16) :

$$TC \% = \frac{m_r}{m_{\text{échant}}} 100 \quad (16)$$

$m_{\text{échant}}$ est la masse de l'échantillon soumis à l'essai et m_r la masse de résidus obtenus.

VII.8 Mesure du pouvoir calorifique en bombe calorimétrique

VII.8.1 Principe et mode opératoire

Les mesures en bombe calorimétrique permettent de déterminer expérimentalement le PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur) des produits initiaux et de leurs résidus après pyrolyse ou gazéification. Un échantillon anhydre de masse m_0 (g) connue est disposé dans un creuset lui-même mis en place dans la bombe. Un fil de platine, de longueur connue et que l'on gardera constante au cours des essais, est relié à deux électrodes de façon à être en contact avec la pastille de combustible. La bombe calorimétrique est fermée hermétiquement puis remplie d'oxygène pur à une pression de 20 bars afin de s'assurer que la combustion soit complète et rapide. La bombe calorimétrique est disposée dans un récipient adiabatique et est connectée au générateur de tension. Le bac calorifugé est finalement rempli d'une masse m_e (g) d'eau qui vient recouvrir la bombe. Le couvercle équipé d'un thermomètre et d'un mélangeur est disposé sur l'ensemble pour fermer le système. Après un temps de stabilisation, la température de l'eau est relevée et est notée T_0 (°C). Par simple pression sur un déclencheur, un courant électrique est envoyé au travers du fil de platine qui s'échauffe et déclenche la réaction de combustion.

L'énergie produite par la réaction exothermique de combustion se diffuse dans le système conduisant à l'élévation de la température de l'ensemble « bombe + eau ». La température s'élève jusqu'à atteindre un maximum que l'on notera T_f (°C). La température moyenne de l'eau au cours de l'essai doit être la plus proche possible de la température ambiante afin de limiter les échanges avec l'extérieur.

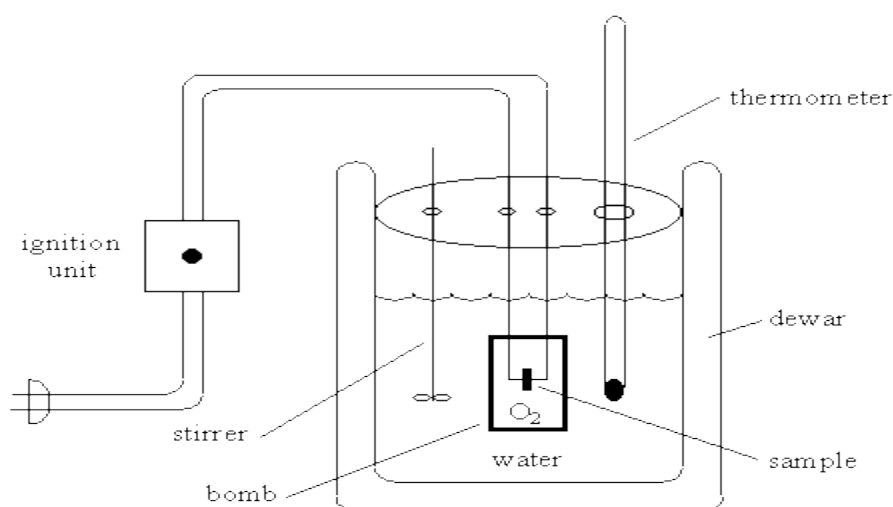


Figure 19 : Schéma du système de détermination du PCI par bombe calorimétrique.

VII.8.2 Etalonnage

Il s'agit de déterminer la constante C qui représente la chaleur spécifique totale de l'ensemble bombe + eau + bac calorifugé. Il est alors nécessaire que la masse d'eau m_e reste constante pour tous les essais. On utilise l'acide benzoïque (C_6H_5COOH) comme combustible étalon, son PCS_{acide benzoïque} de 26 450 kJ / kg est assez proche de celui des produits que nous étudions [95].

Deux pastilles d'acide benzoïque de masse m_{01} et m_{02} sont préparées grâce à une presse prévue à cet effet, les masses m_{01} et m_{02} devant être relativement proches. Deux essais sont réalisés, les températures T_{01} , T_{02} , T_{f1} , T_{f2} sont relevées. On obtient les deux valeurs C_1 et C_2 à partir de la relation suivante :

$$C_i = \frac{m_{0i} \cdot PCS_{acide\ benzoïque}}{T_{fi} - T_{0i}} \quad (17)$$

La valeur de C sera prise comme étant la moyenne de C_1 et C_2 .

VII.8.3 Protocole d'essais

A partir des résidus issus des différents types de traitements, des pastilles d'environ 500 mg sont constituées et conservées à l'étuve pendant 24 heures à 103°C. Deux essais sont réalisés pour chaque type de résidu. La masse d'eau $m_e(g)$ est fixée à 2485 g.

VII.8.4 Méthode de calcul du PCI à partir du PCS

Après étalonnage de la bombe, le PCS (kJ / kg de combustible sec) du combustible testé est obtenu par la relation suivante :

$$PCS = \frac{C}{m_0(T_f - T_i)} \quad (18)$$

Avec C (kJ / °C) une constante à déterminer au cours de l'étalonnage. Cette constante correspond à la capacité thermique globale de l'ensemble (eau + bombe + calorimètre), c'est pourquoi il est important que la masse d'eau reste constante.

Le PCI (kJ / kg de combustible humide) est calculé à partir du PCS (kJ / kg de combustible sec), du pourcentage massique d'hydrogène (donné par les analyses élémentaires) et de la teneur en eau dans le combustible par la relation suivante :

$$PCI_{humide} = (PCS - 226. \%H) \frac{(100 - h_{brut})}{100} - 25,11 h_{brut} \quad (19)$$

Avec h_{brut} , humidité sur brut de l'échantillon (%) (masse d'eau / masse de bois humide)

% (H), pourcentage massique d'hydrogène dans le combustible sec.

Les échantillons étant maintenus anhydres, $h_{brut} = 0$, l'Équation (19) devient :

$$PCI_{sec} = (PCS - 226. \%H) \quad (20)$$

L'énergie contenue dans les matériaux examinés a été également calculée à l'aide des équations fournies par Vandralk [96], en utilisant les teneurs en C, H, S et O des matériaux étudiés à la suite de l'équation (21).

$$PCS_{Vandralk} \left(\frac{kJ}{kg} \right) = 35580. \%C + 113010. \%H + 10880. (\%S - \%O) \quad (21)$$

VII.9 Détermination des fonctions de surface

L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif peuvent être réalisées par la méthode de Boehm [97]. Cette dernière est basée sur une titration acidimétrique. Les groupements oxygénés acides se différencient par leur force d'acidité. Leur détermination s'effectue par neutralisation avec des solutions d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3), carbonate de sodium (Na_2CO_3) et hydroxyde de sodium (NaOH) de forces basiques croissantes. L'hydroxyde de sodium (NaOH) neutralise les groupements acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), le carbonate de sodium (Na_2CO_3) neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques, alors que l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) neutralise uniquement les groupements carboxyliques. Le dosage des fonctions basiques s'effectue par neutralisation avec une solution de HCl.

En effet, pour chaque échantillon, une masse de 200 mg est mise en suspension dans 25 ml de solutions de concentration 0,1 N de HCl, NaOH, NaHCO_3 et Na_2CO_3 contenues dans des flacons et maintenues en agitation constante dans un bain thermostaté à 25°C pendant 24 h. Après filtration, on dose l'excès de base en retour par une solution d'HCl 0,05 N. Alors que l'excès en acide est dosé par une solution de NaOH 0,05 N. Un témoin, constitué de 25 ml de solutions acide ou basique sans ajout de charbon, est mis dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées avec les charbons, a été également dosé.

La quantification de groupements acides et basiques a été effectuée à travers les calculs suivants, en citant comme exemple le dosage de NaOH par HCl.

- Quantité de matière avant dosage : $n_{i\ NaOH} = C_i \cdot V_{NaOH\ (24\ h)}$
- Quantité de matière restante (après dosage): $n_{i\ restante} = V_{eq} \cdot C_{HCl}$
- Quantité de matière qui réagit (acides) : $n_{i\ réagit} = n_{i\ NaOH} - n_{i\ restante}$
- Fonctions acides (meq/g) = $\frac{n_{i\ réagit}}{m_{charbon\ actif}} \cdot 100$

VII.10 Méthode de pH à charge nulle (pH_{PZC})

Le pH_{pzc} correspond à la valeur de pH pour lequel la charge nette de la surface du charbon actif est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes (ce qui est souvent le cas avec les charbons actifs en adsorption en phase liquide). Le pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau et de connaître, selon le pH de la solution, sa charge de surface nette. Ainsi, lorsque le pH_{pzc} > pH, la surface du matériau est chargée positivement, et lorsque pH_{pzc} < pH la surface du matériau est chargée négativement [98].

La méthode a été effectuée selon le protocole opératoire suivant [99]. Un volume de 50 mL de solution de NaCl (0,1 M) est mis en contact avec 200 g de matériau à analyser à 25°C durant 24 h. Ensuite, le pH du surnageant est mesuré et une masse de 5 % du matériau initial est ajoutée ; le mélange est agité encore une fois à 25°C pendant 24 h. Les mêmes étapes ont été répétées lors de l'ajout d'une masse de chaque matériau (10, 15 et 20 %).

Le pH pour lequel il n'y a pas eu d'évolution après contact avec le matériau correspond au pH au point de charge nulle.

VIII. Dispositif d'analyse du liquide / gaz

Cette partie fait la description des dispositifs d'analyse utilisés lors de l'étude d'adsorption sur les charbons actifs examinés, ainsi lors des essais en pyrolyse et gazéification issues de l'étude de production des charbons actifs et de l'énergie renouvelable. Ces dispositifs sont séparés ou connectés aux divers réacteurs (réacteurs de pyrolyse et de gazéification) décrits dans la section des méthodes et techniques.

VIII.1 Analyse des gaz

VIII.1.1 Gaz étalons

Les trois analyseurs de gaz sont étalonnés avec les mêmes gaz étalons. Les différentes bouteilles des gaz étalons ayant des concentrations variables en chaque espèce, il est possible de réaliser plusieurs points de calibration pour chaque gaz. Ainsi, l'étalonnage de l'appareil s'effectue à l'aide de gaz étalons fournis par gaz de France avec des compositions en mélange de gaz bien déterminés.

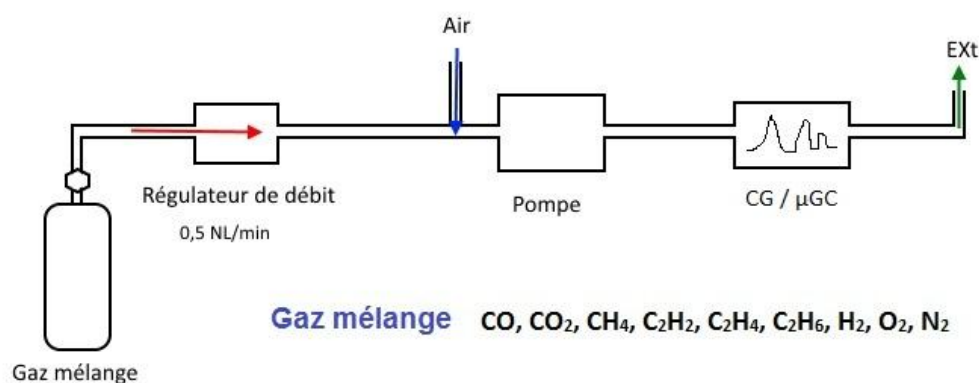


Figure 20 : Schéma représentatif de l'étalonnage du CG et µGC

Les concentrations des gaz étalons pour chaque espèce couvrent ainsi l'ensemble des concentrations produites lors de nos essais de pyrolyse et de gazéification de la biomasse.

VIII.2 Analyses par micro chromatographie en phase gazeuse (µGC)

Un dispositif d'électrovannes commandé par ordinateur permet de contrôler le remplissage des sacs ainsi que le lancement de l'analyse. La Figure 21 et le Tableau 4 en montrent le fonctionnement. Ce dispositif permet de remplir un sac avec l'échantillon pendant que le contenu du second est analysé [100]. Le gaz produit est ainsi analysé en continu.

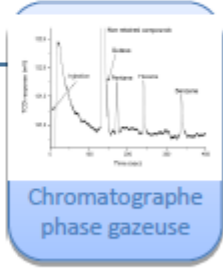


Figure 21 : Schéma du dispositif de prélèvement et d'analyse pour la GC

La pompe P est une pompe à vide qui fonctionne en continu. Ainsi, dès que l'échantillon est injecté dans la GC, le sac est maintenu sous vide pendant le remplissage de l'autre sac. Ceci évite qu'une éventuelle infiltration d'air ne se mélange avec l'échantillon.

Les colonnes utilisées sont un tamis moléculaire (Molsieve 5A) pour séparer H_2 , N_2 , CH_4 , CO et O_2 et la CP-PoraplotQ (PPQ) pour le CO_2 , C_2H_2 et C_2H_4 , et le C_2H_6 . Cette dernière fut changée après quelques essais pour une PoraplotU (PPU) qui permet en plus de séparer les pics des C_2H_2 et C_2H_4 , ce que ne fait pas la colonne Q. La colonne Poraplot est montée en amont du tamis moléculaire pour le protéger du CO_2 et des hydrocarbures légers.

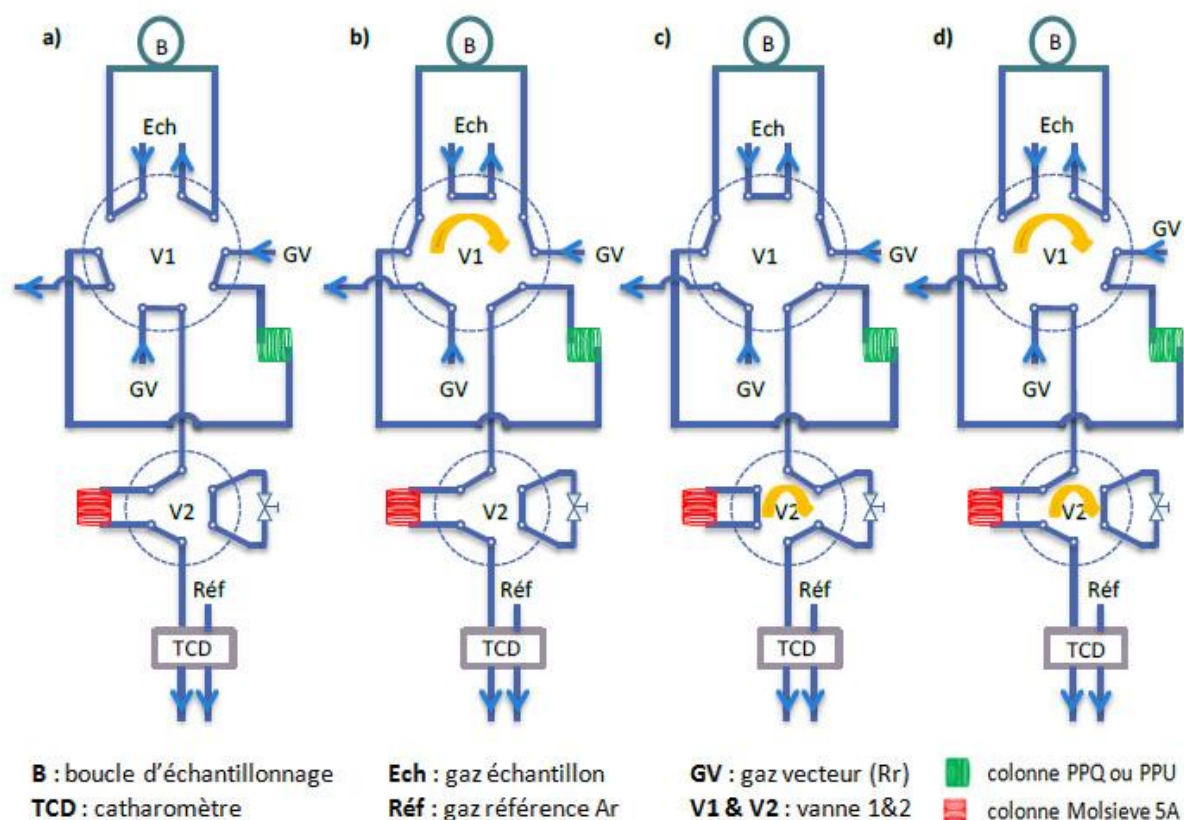


Figure 22 : Système d'injection de la GC

Tableau 4 : Cycle de rotation des vannes pour une analyse

	Rotation de vanne	Actions
a)	-	Remplissage de la boucle balayage des colonnes avec gaz vecteur pur (Ar)
b)	V1	Injection échantillon dans PPQ/PPU pour piégeage du pic de l'air
c)	V2	Piégeage du pic de l'air dans CP MolSieve 5A (MS5A) Analyses des autres composés (TCD)
d)	V1	Analyses du pic de l'air
	V2	Balayage en sens inverse de PPQ pour envoi éventuel des composés plus lourds dans une troisième colonne (non utilisée dans l'étude)

Le gaz piégé dans la boucle d'échantillonnage est injecté dans la colonne PPQ (position **b**) assurant la séparation du pic de l'air (H_2 , CO , O_2 , N_2 , CH_4) du CO_2 et des hydrocarbures légers (C_2) afin que ces derniers ne soient pas injectés sur le tamis moléculaire où ils seraient piégés.

Le pic de l'air passe ensuite dans le tamis moléculaire 5A où il est isolé grâce à la rotation de la vanne V2 (position **c**) en attendant la sortie du CO_2 et des C_2 de la colonne PPQ. Après la sortie du dernier pic d'intérêt de la colonne PPQ, une rotation des vannes V1 et V2 permet au tamis moléculaire d'être à nouveau balayé (position **d**) afin que le pic de l'air soit séparé (ordre de sortie des composés : H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO). Dans le même temps, la colonne PPQ est balayée dans le sens inverse afin que les composés les plus lourds (toluène, benzène, ...) soient envoyés sur une troisième colonne (non utilisée ici). Le chromatogramme ainsi obtenu est présenté en Figure 23.

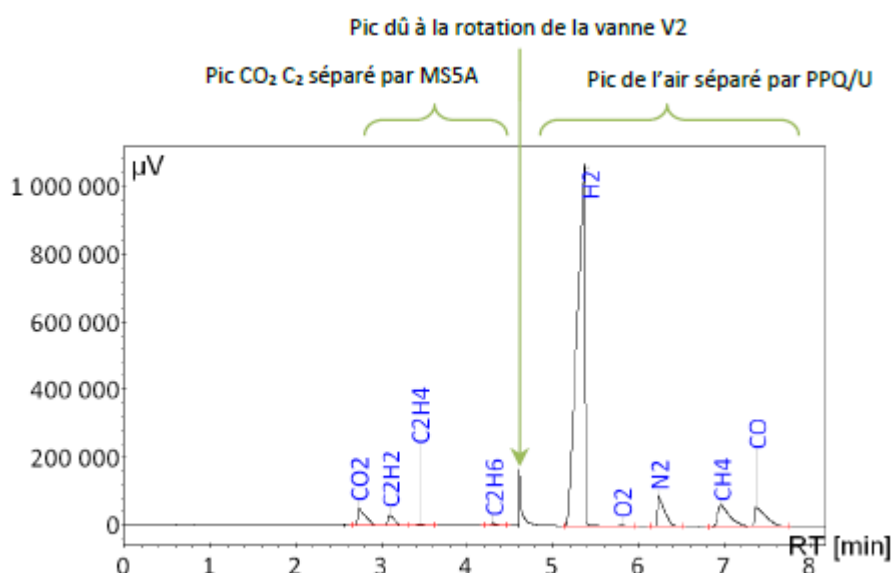


Figure 23 : Exemple d'un chromatogramme obtenu par GC-TCD

La μ GC fonctionne sur le même principe que la GC, à la différence que les injecteurs, colonnes et détecteurs sont miniaturisés afin de réduire le temps d'analyse. Le temps d'analyse des gaz par la μ GC est ainsi de 2 min pour une analyse contre 12 pour la GC. L'appareil possède cependant deux systèmes d'injection (un système d'injection par colonne). Les deux colonnes sont équipées de pré-colonnes protectrices pour éviter la pollution des colonnes d'analyse. La pré-colonne a pour but de retarder les composés indésirables et toxiques pour la colonne par rapport à ceux que l'on souhaite analyser avant de les retro-balayer à l'évent dès que les composés à mesurer sont admis dans la colonne d'analyse [100].

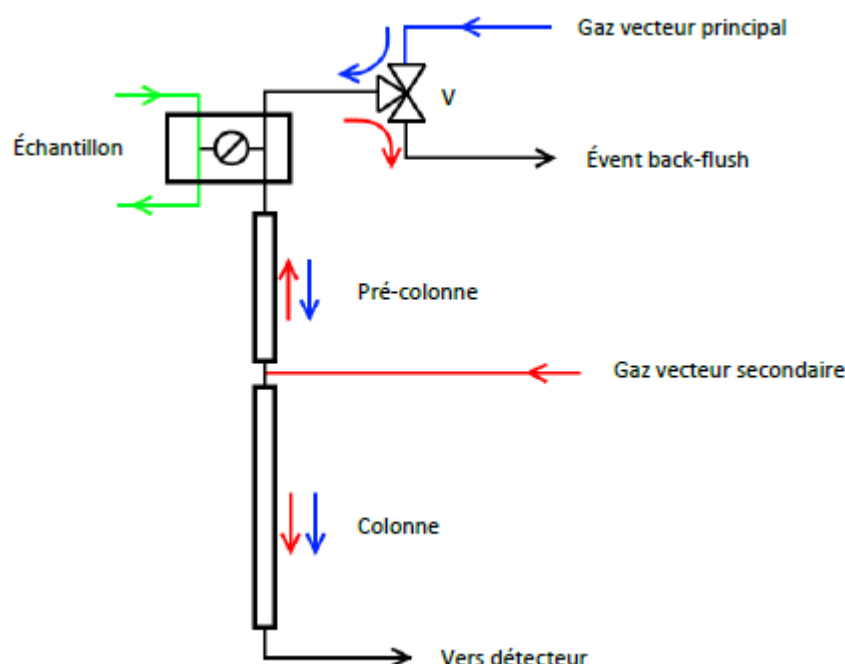


Figure 24 : Principe de protection des colonnes de la μ GC

Au début de l'injection de l'échantillon, la vanne V injecte en même temps du gaz vecteur dans la pré-colonne. Celle-ci reçoit tous les composés et ne retient que ceux qui ne doivent pas être envoyés dans la colonne d'analyse. Cette étape est appelée "fore flush" et est illustrée en bleu sur la Figure 25. Elle dure entre 6 s et 8 s selon la colonne utilisée.

L'étape de "fore flush" terminée, des vannes sont commutées dans l'injecteur et le sens du gaz vecteur est inversé dans la pré-colonne. La colonne d'analyse continue d'être alimentée en gaz vecteur et les composés éluent jusqu'au détecteur. C'est l'étape de "back flush" en rouge sur la Figure 25.

Le temps de back flush qui fait partie intégrante de la méthode doit être suffisamment long pour laisser passer les composés à détecter dans la colonne d'analyse, et suffisamment court pour ne pas laisser passer les autres composés.

Un chromatogramme est ainsi obtenu toutes les deux minutes pour chacune des deux colonnes (Figure 25).

Dans cette étude on a utilisé un appareil μ GC de type SRA μ GC Gas Analyser R-3000 du LERMAB d'Epinal, France.

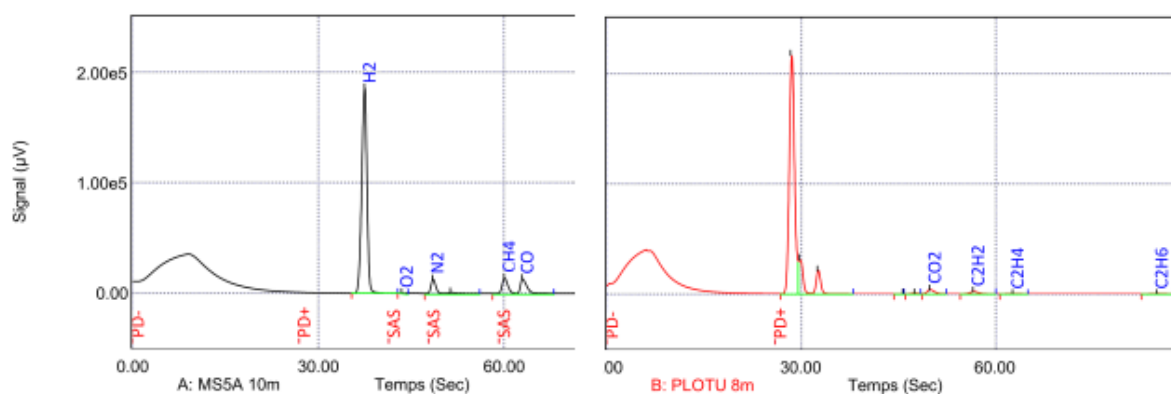


Figure 25 : Chromatogrammes obtenus par µGC-TCD

VIII.3 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. On définit l'absorbance A d'une solution en fonction de l'intensité lumineuse I comme : $A = \log(I_0/I)$.

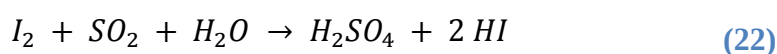
La courbe d'étalonnage a été réalisée tout d'abord, par une préparation d'une solution mère de concentration 100 mg/L. Par la suite, une série de solutions avec différentes concentrations issues de la solution mère est effectuée par une dilution (5, 10, 25, 50,75 et 100 mg/L). Puis, une analyse par spectrophotométrie UV de type JASCO 630 (modèle piloté par ordinateur) muni d'une cuve de 1cm de largeur en quartz, a permis de déterminer la concentration résiduelle qui correspond au maximum d'absorption $\lambda_{\max}$ attribuée au colorant étudié.

VIII.4 Mesure de l'eau par la méthode Karl-Fischer

Bien que l'eau soit un composé détecté par plusieurs méthodes, sa quantification est difficile lorsqu'il s'agit de grandes quantités. La méthode de piégeage par barbotage dans de l'isopropanol à 0°C lors de l'étude de la conversion thermochimique de la biomasse, a été retenue. La mesure de la quantité d'eau produite est déduite du pourcentage molaire d'eau dans la solution de l'isopropanol. Celui-ci ayant été déterminé par la méthode Karl-Fischer.

VIII.4.1 Principe

La méthode est basée sur la réaction chimique suivante :



Cette réaction est réalisée en milieu isopropanol + base adéquate, solvants de l'iode et de l'anhydride sulfureux. Le titrage est suivi à l'aide d'une électrode de platine à deux pointes dont les pôles sont raccordés à une source de courant. La tension, mesurée sur la paire d'électrodes polarisées, sert de signal d'entrée au régulateur. Quand les dernières traces d'eau ont été titrées, la tension tombe pratiquement à zéro: les électrodes sont dépolarisées par l'iode présent maintenant dans la solution. Le faible courant électrique oxyde l'iode sur une électrode et réduit la même quantité d'iodure sur l'autre électrode.

VIII.4.2 Méthode de quantification

La concentration, C_I en mol/L, de la solution d'iode et d'anhydride sulfureux est connue. Le volume V_e (L) de l'échantillon injecté dans le dispositif de mesure est déterminé à partir de sa masse m_e (g) (la densité de l'échantillon liquide est prise égale à celle de l'isopropanol $d=0.79$) grâce à l'expression :

$$V_e = \frac{m_e}{790} \quad (23)$$

A l'issue de l'essai, lorsque toute l'eau a été consommée, le volume V_I (L) de la solution titrante est relevé. Le nombre de moles d'iode, n_I injecté en est déduit au travers de l'expression :

$$n_I = C_I \cdot V_I \quad (24)$$

La concentration en eau de la solution échantillon, C_e (mol/L), est alors déduite de l'équation :

$$C_e = \frac{n_I}{V_e} \quad (25)$$

La masse d'eau piégée $m_{\text{eau-Karl-Fischer}}$ (g) contenue dans le barboteur complet est obtenue par la relation suivante :

$$m_{\text{eau-Karl-Fischer}} = V_{\text{Isopropanol}} C_e \cdot 18 \quad (26)$$

Avec $V_{\text{Isopropanol}}$ (L) le volume d'isopropanol contenu dans le barboteur.

IX. Application des matériaux à l'adsorption en milieu aqueux

IX.1 Choix de la molécule étudiée

Le colorant qui a fait l'objet de cette présente étude est le BEZAKTIV Rouge S-MAX (BRSM), un colorant réactif fabriqué par la société Bezema (Suisse) et fournit par la teinturerie EURL. GTF,

fabricant de fils à coudre, sis à la zone industrielle Gar-Taam, commune de Bounoura, wilaya de Ghardaïa. Ces substances sont conçues pour une teinture par épuisement qui nécessite un long temps de contact entre le bain et le textile afin d'assurer le transfert des colorants jusqu'au sein de la fibre cellulosique. Elles se combinent chimiquement à des groupes réactifs de la fibre. Pour des raisons commerciales, la société suisse Bezema ne mentionne pas la structure chimique de ces produits est considère cette information comme un savoir-faire [101]. Ce choix de molécule a été motivé par plusieurs facteurs:

- L'impact destructif de l'environnement local,
- La disponibilité de cette molécule dans le marché Algérien,
- L'utilisation de cette molécule par des fabricants locaux,
- La solubilité dans l'eau.

IX.2 Cinétique d'adsorption

L'adsorption du colorant BEZAKTIV Rouge S-MAX (BRSM) sur différents charbons actifs préparés a été réalisée en série, une masse de 20 mg des échantillons des différents charbons actifs sont mis en suspension dans des solutions de 20 mL de BRSM de concentration initiale C_0 (10, 50 et 100 mg/L). La série d'ermenmeyers est disposée sur un agitateur thermostaté multipostes à 25°C pendant un temps de contact qui varie de 10 minutes à 24 heures maximum. L'agitation permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Le charbon actif utilisé est ensuite séparé par filtration sur un papier filtre. Les concentrations en colorants résiduels C_t , sont déterminées sur les filtrats par spectrophotométrie (UV/ JASCO 630) à 509 nm pour le BRMS, et la quantité adsorbée a été calculée en utilisant l'équation (1).

Le taux d'élimination (TE%) du colorant est calculé par la relation suivante :

$$TE\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (27)$$

L'objectif de cette étape est d'étudier l'effet de la concentration initiale sur la quantité de l'adsorbat éliminée, ainsi, déduire le temps d'équilibre de la cinétique d'adsorption par le tracé de $q_e = f(t)$ et $TE\% = f(t)$.

IX.3 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la concentration sous laquelle elle a eu lieu C_e . Cette étude a été effectuée par le contact de $20 \pm 0,5$ mg de charbon actif avec 20 mL de solution de BRSM de différentes concentrations initiales (5, 10,

25, 50, 75, 100, 200 et 300 mg/L), chaque mélange est mis sous agitation à 25°C dans un erlenmeyer durant le temps d'équilibre. La quantité adsorbée q_e (mg/g) est ensuite calculée par l'équation (1). Les tracés de $q_e = f(C_e)$ et la modélisation des données obtenues nous permettent de définir le type d'isotherme d'adsorption et de mieux comprendre le phénomène d'adsorption en milieu aqueux. Les modèles utilisés dans ce travail sont cités auparavant dans la partie théorique.

IX.4 Effet du pH

Il a été rappelé dans la partie théorique que la capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend de nombreux facteurs et essentiellement du pH [102]. On a donc trouvé judicieux d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption du BRSM par les matériaux préparés en utilisant un pH mètre de type TitroLine easy. En effet, 20 mg du charbon actif est mis dans 20 mL du BRSM de concentration de 100 mg/L et ce pour un pH varié de 2 à 10, tout en maintenant la température constante à 25°C. Le pH de la solution est ajusté par ajout d'HCl (0,1 ou 0,01 N) ou NaOH (0,1 ou 0,01 N). Le mélange est mis en suite sous agitation durant 24 heures. Les échantillons sont analysés conformément à la méthode décrite auparavant.

IX.5 Effet de température

L'influence de la température sur l'adsorption du BRSM a été étudiée en mélangeant une masse de 20 mg de charbon actif avec une solution du colorant de volume de 20 mL et de concentration égale à 100 mg/L. L'agitation est réalisée dans un bain thermostaté pour les valeurs de température suivantes : 25, 35 et 45°C durant un temps d'équilibre de 24 heures.

IX.6 Paramètres thermodynamiques

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption des composés organiques en milieux aqueux sur les charbons actifs examinés, nous a permis de déterminer certains paramètres thermodynamiques spécifiques, pour ces charbons actifs :

La variation de l'enthalpie standard d'adsorption ΔH° est déterminée par une relation qui lie la constante relative d'équilibre K_C (équation (3)) à la chaleur d'adsorption et à la température T ; le Principe général de Clausius Clapeyron est représenté par l'équation (4).

En portant $\ln K_C$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite dont la pente permet de déterminer ΔH° (KJ/mol). L'ordonnée à l'origine permet de calculer la variation de l'entropie de l'adsorption ΔS° (J/K.mol).

Enfin, la valeur de la variation de l'enthalpie standard libre d'adsorption ΔG° (KJ/mol) est déduite à partir de l'équation (5).

IX.7 Désorption et régénération des charbons actifs

La désorption du colorant BRSM a été effectuée afin de déterminer dans quelle mesure il serait viable de réutiliser les matériaux examinés, en utilisant de l'eau distillée à 25°C puis à 45°C. Le rapport de la masse du matériau / volume d'eau distillée était similaire à celui utilisé dans le procédé d'adsorption (25 mg / 25 mL).

Afin d'éviter de dégrader thermiquement le colorant BRSM adsorbé, les échantillons usés après l'étude d'adsorption ont été séchés à 60 ° C pendant 12 heures. Après cela, ils ont été mis en contact avec de l'eau froide pendant 1 heure, et la quantité de colorant BRSM désorbé a été quantifiée en utilisant la spectrophotométrie UV, puis ils ont été chauffés et agités pendant 36 heures. Après ce temps, la quantité de colorant BRSM a été mesurée à nouveau. Le pourcentage de désorption a été déterminé en utilisant l'équation suivante:

$$P\%_{dés} = \frac{q_{élim}}{q_{ret}} \cdot 100\% \quad (28)$$

Où $q_{élim}$ est la quantité d'adsorbat éliminée et q_{ret} est la quantité d'adsorbat retenue sur les matériaux usés.

La régénération des charbons activés a été effectuée en saturant la surface des adsorbants avec du colorant BRSM en les plaçant au contact de la solution de colorant (100 mg / L) pendant 24 h. Après filtration, les échantillons séchés des charbons actifs utilisés ont été pyrolysés à 400 ° C pendant 1 h dans un four électrique sous courant de gaz N₂. Après le processus de régénération, la perte de matériau au cours du processus de pyrolyse a été estimée et les tests d'adsorption de BRSM ont été effectués avec des paramètres similaires à ceux utilisés avant leur régénération (25 mg / 25 mL / 24 heures).

IX.8 Application environnementale

Le but de ce test est d'étudier la performance des charbons actifs examinés pour traiter les effluents d'une entreprise locale de teinturerie. Le rejet réel (RR) utilisé dans cette étude a été collecté à partir de l'effluent de l'entreprise EURL. GTF (mentionné précédemment) après la teinture de fils à coudre de textiles. L'échantillon de RR a été dilué 4 fois et examiné avec un spectrophotomètre UV (Jasco 630) pour déterminer λ_{max} de la solution. Le RR contient un mélange de colorants de la gamme de BEZAKTIV en proportion différente avec d'autres substances qui peuvent également être adsorbées à la surface des matériaux.

Le test d'adsorption de RR a été réalisé avec des conditions similaires à celles utilisées pour l'adsorption du colorant BRSM, à savoir : 20 mg d'adsorbant, 20 mL du RR, à 25°C et durant 24 heures de contact. Il faut noter que l'identité et la quantité des colorants présents dans le RR traités étaient inconnues ; par ailleurs, la méthode de quantification par la spectrophotométrie a été utilisée par *Bazrafshan et al*, [103]. La relation suivante a été utilisée pour estimer le pourcentage de colorant éliminé [16]:

$$RR \% \text{ élimination} = \left(1 - \frac{A_{RR \text{ après}}}{A_{RR \text{ avant}}}\right) \cdot 100\% \quad (29)$$

Où $A_{RR \text{ après}}$ est l'absorbance des eaux usées après réception du traitement avec les matériaux examinés et $A_{RR \text{ avant}}$ est l'absorbance des eaux usées avant le traitement à λ_{max} .

IX.9 Etude de la pyrolyse des biomasses

IX.9.1 Banc d'essai de pyrolyse

Ce dispositif est utilisé pour étudier la pyrolyse de la biomasse en mesurant la composition et la quantité des produits de pyrolyse tout en réalisant des bilans matière et énergie.

Le banc d'essai de la pyrolyse utilise un réacteur de type « **lit fixe** » dense et vertical qui a été conçu pour pyrolyser environ 100 g de biomasse par essai. Dans notre étude, la pyrolyse par cette voie s'effectue à 800°C pendant une demi-heure sous atmosphère d'azote pour une vitesse de chauffe de 20 °C/min. Le banc d'essai de pyrolyse se décompose en 4 parties représentées sur la Figure 26 et la Figure 27 : l'alimentation en azote (orange), le réacteur (vert), le traitement des gaz (bleu) et l'analyse des gaz (rouge).

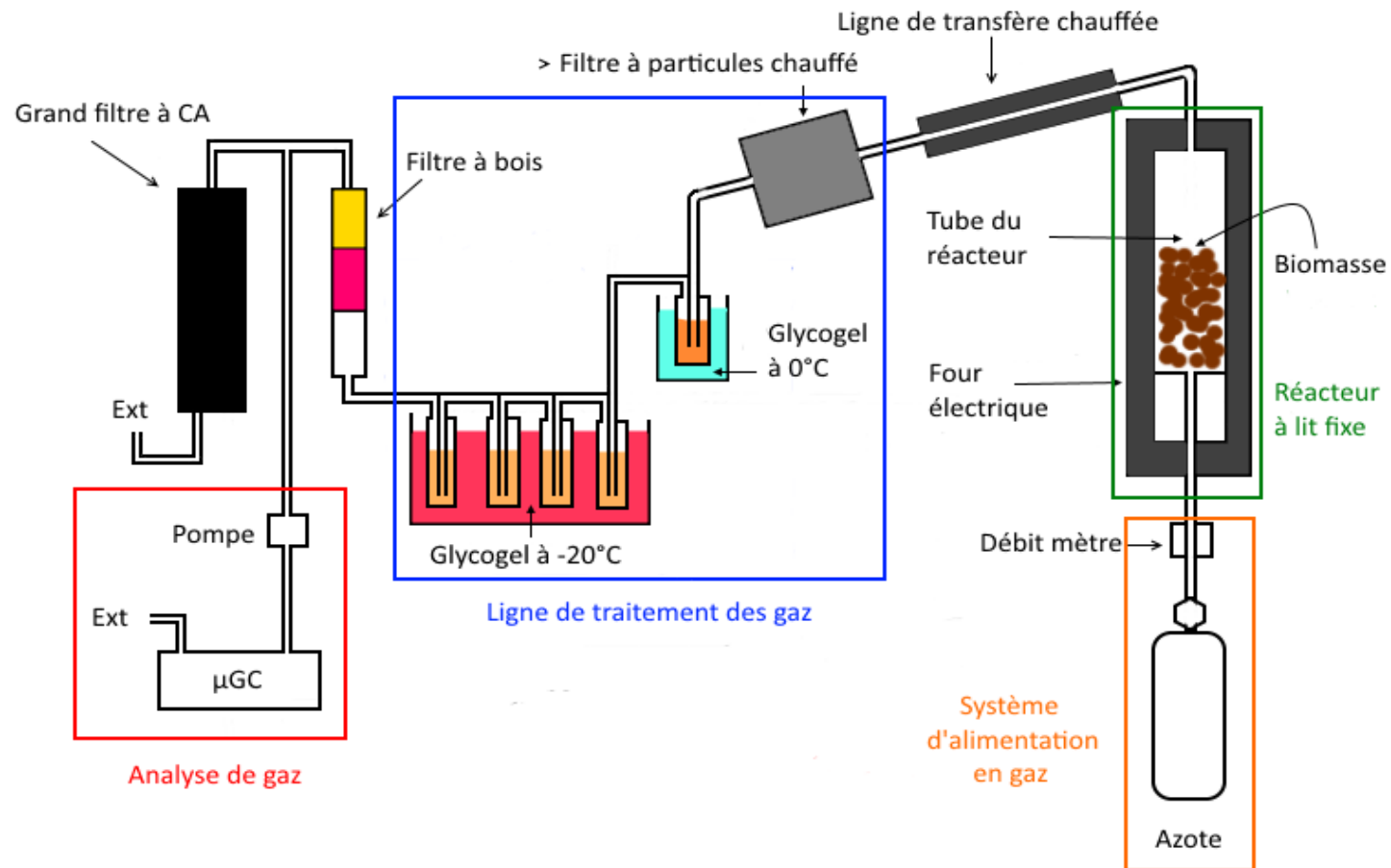


Figure 26 : Schéma du banc d'essai pour la pyrolyse en lit fixe

IX.9.1.1 Alimentation en azote

Lors de la pyrolyse, le lit est alimenté en azote. Celui-ci peut servir uniquement à transporter les espèces générées par la réaction de pyrolyse, mais peut aussi être un gaz permettant l'inertie. L'azote est stocké dans une bouteille sous pression. Un débitmètre régulateur permet de contrôler le débit injecté à 1,5 NL/min.

IX.9.1.2 Lit fixe

Le lit est constitué de deux cylindres séparés par un frité métallique. La partie inférieure (la boîte à vent ou plenum) est d'un diamètre plus important que la partie supérieure. Le frité couvre ainsi toute la surface du lit et interdit les volumes non fluidisés.

Le lit est équipé d'un thermocouple représenté sur la Figure 27, qui permet de mesurer la température du lit. Un deuxième thermocouple mesure également la température du lit, mais permet la régulation du four et n'est donc pas disponible pour l'acquisition de données. Une canne de chute des granulés traverse le réacteur, sert comme système d'alimentation en biomasse.

D'autre part, le corps du lit fait 5 cm de diamètre et 70 cm de hauteur. La canne d'alimentation en biomasse plonge jusqu'à 1 cm du fritté pour que les granulés restent le plus longtemps possible dans le lit. Cette canne, coaxiale au corps du lit, mesure 22 mm de diamètre extérieur. Le lit est muni d'une grille en partie inférieure permettant d'une part d'empêcher la biomasse de tomber et d'autre part d'injecter un fluide, souvent un gaz mais cela peut aussi être un liquide dans l'industrie chimique. Le réacteur est introduit dans un four électrique doté d'un mécanisme de control de température.

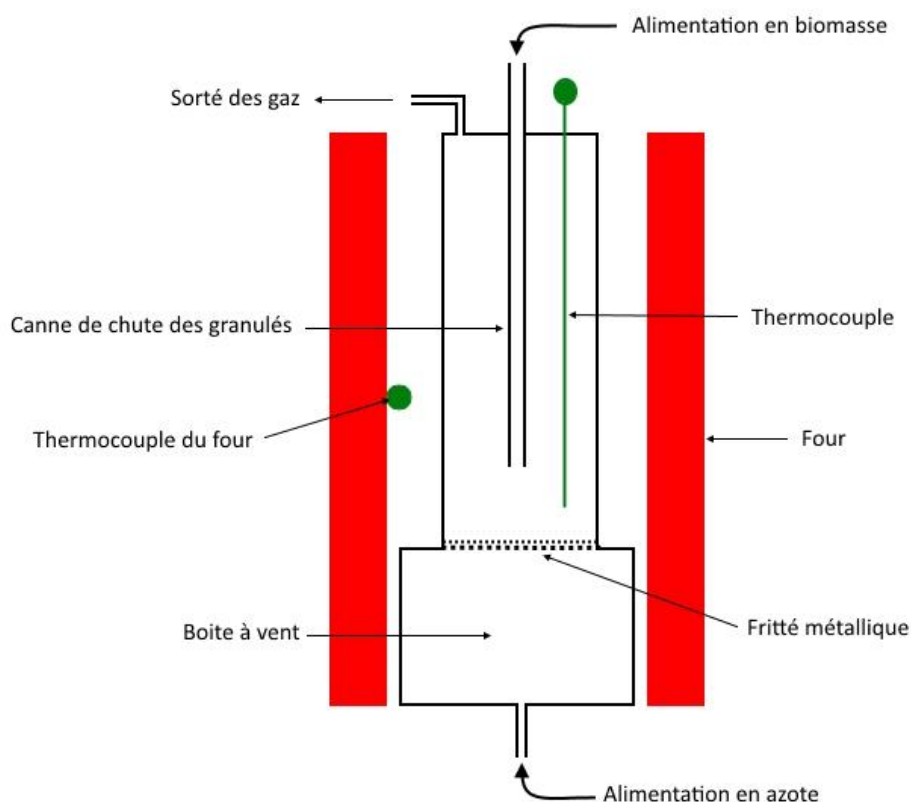


Figure 27 : Schéma représentatif du lit fixe de la pyrolyse.

IX.9.1.3 Traitement des gaz

L'objectif de cette étape est le refroidissement des gaz à la sortie du filtre à particule (Figure 26) et la récupération des goudrons et de l'eau pour être pesés en fin d'essai.

Le traitement des gaz se fait en deux étapes successives : la première étape permet de séparer les particules solides du gaz produit et la seconde de récupérer tous les condensables (eau et goudrons). La séparation est effectuée par le filtre à particules. Il est nécessaire de les piéger avant le refroidissement des gaz pour empêcher la création de bouchons dans les barboteurs dus à l'agglomération des goudrons et des particules, donc, la filtration se fait donc à chaud. La seconde étape est réalisée par barbotage : une ligne de cinq barboteurs qui permet le prélèvement ponctuel des goudrons et de l'eau produits par condensation pour les analyser. Les barboteurs en cascade sont remplis avec 50 ml d'isopropanol chacun (Figure 26). Le premier barboteur est plongé dans un cryostat à 0 °C, les quatre derniers sont refroidis dans un cryostat à -20 °C. Les barboteurs sont pesés à vide, avant et après le prélèvement afin de déterminer la prise de masse de chacun. La teneur en eau a été déterminée par la méthode Karl-Fischer citée auparavant.

IX.9.1.4 Analyse des gaz

Les gaz sont analysés par un appareil en aval du dispositif de traitement des gaz. L'analyse des gaz sec produits immédiatement a été réalisée par un appareil μ GC, cité en détail auparavant.

IX.9.2 Méthode de quantification

Il a été mis au point des méthodes pour la quantification de différents types de gaz et de condensables analysés par les dispositifs d'analyse utilisés.

IX.9.2.1 Méthode de quantification des gaz

La quantité de chaque gaz produit au cours d'un essai de pyrolyse à 800°C est obtenue en utilisant l'azote comme gaz traceur. En effet celui-ci est injecté avec un débit et une température connus et il n'est pas consommé lors de la pyrolyse. La masse des gaz piégés se calcule à partir du temps de prélèvement et du débit d'alimentation. La masse d'un composé X produit peut alors être obtenue par un calcul simple dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$m(X) = \frac{D_i \cdot t_p \cdot M_i}{V_M} \quad (30)$$

$$D_i = \frac{D_T \cdot P_i \%}{100\%} \quad (31)$$

$m(X)$: la masse du composé X produit au cours de l'essai (g), D_i : le débit du composé X (NL/min), t_p est le temps de prélèvement (min), D_T : le débit total des gaz produits (NL/min), $P_i\%$: le pourcentage volumique du composé X dans le gaz analysé (%), V_M : le volume molaire = 22,4 NL/mol et M : la masse molaire du composé X.

IX.9.2.2 Méthode de quantification des condensables

La quantification des condensables (eau + goudrons) a été effectuée en deux étapes :

- La première étape consiste à mesurer la masse des condensables par différence de masse des cinq barboteurs illustrés dans le schéma du banc d'essai, avant et après la pyrolyse, selon la relation suivante :

$$m_{\text{condensables}}(g) = \sum m_{\text{barboteurs après pyrolyse}} - \sum m_{\text{barboteurs avant pyrolyse}} \quad (32)$$

- La deuxième étape consiste à mesurer le taux de l'eau piégée durant la pyrolyse par la méthode de Karl-Fischer mentionnée auparavant.

Il faut noter que l'étude qualitative des goudrons n'a pas été réalisée dans cette étude.

IX.9.3 Bilan matière et énergie

Les mesures nécessaires pour répondre aux objectifs fixés sont données sur la Figure 28.

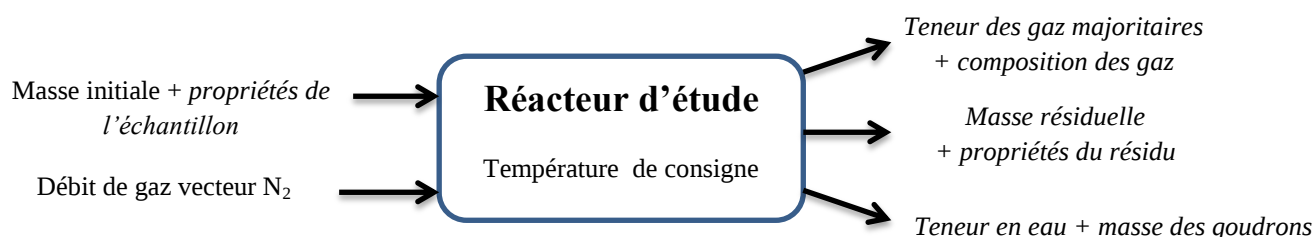


Figure 28 : Données en entrée et en sortie du réacteur (en caractères droits : valeurs imposées ; en caractères italiques : valeurs mesurées)

Les moyens disposés pour l'obtention des mesures listées ci-dessus sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Récapitulatif des méthodes de mesures utilisées pour la pyrolyse

	Type de mesure	Unité	Analyseur	Game de variation
Mesure en entrée	Masse d'échantillon	g	Balance	0-3000
	Composition élémentaire	%massique	Laboratoire extérieur	0-100
	PCI de l'échantillon	kJ/kg	Bombe calorimétrique	15000-30000
	Débit N ₂	NL/min	Débitmètre massique	0.5-3
	Température de consigne	°C	Thermocouple du four	250-1000
	Température de l'échantillon	°C	Thermocouple de type K	20-1000
Mesure en sortie	Masse résiduelle	g	Balance	0-3000
	Composition élémentaire du résidu	%massique	Laboratoire extérieur	0-100
	PCI du résidu	kJ/kg	Bombe calorimétrique	15000-30000
	N ₂	%volumique	µGC	
	H ₂	%volumique	µGC	
	CO	%volumique	µGC	
	CO ₂	%volumique	µGC	
	CH ₄	%volumique	µGC	
	C ₂ H ₆	%volumique	µGC	
	C ₂ H ₄	%volumique	µGC	
	C ₂ H ₆	%volumique	µGC	
	Masse de condensables	g	Balance (Par différence)	0-3000
	Masse de l'eau	g	Karl-Fischer	

IX.9.3.1 Bilan matière

La réalisation de bilan matière a deux objectifs principaux. Le premier est de vérifier la qualité des essais et des mesures réalisées en comparant la somme des masses des produits de pyrolyse à la masse initiale de l'échantillon, d'après Lavoisier, ces deux grandeurs doivent être identiques (principe de la conservation de la matière). La seconde est de déterminer la répartition des produits de pyrolyse en fonction des conditions opératoires afin de prédire le domaine d'application a priori à notre condition de travail (production de charbon ou de gaz). La masse du résidu de pyrolyse est pesée après essai, la masse de condensables est obtenue par pesée différentielle des barboteurs avant et après l'essai et la masse de gaz (somme de la masse de tous les gaz produits azote déduit) est obtenue après analyse μ GC de sa composition, la méthode étant décrite dans paragraphe IX.9.2.1. Le bilan massique de l'essai est calculé ainsi :

$$Bilan (\%) = \frac{\sum m_p}{\sum m_i} \cdot 100\% \quad (33)$$

Avec m_p : les masses des produits de pyrolyse (résidu solide, gaz et liquide) et m_i la masse initiale de l'échantillon. L'ensemble des méthodes de calculs utilisés pour établir le bilan matière pour chaque biomasse sont représentées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Calcul du bilan matière du procédé de pyrolyse

Masse (g)	Charbon	Pesé après le test	
			$m_{\text{gaz}} = \sum m_{\text{gaz},i} \quad (34)$
			$m_{\text{gaz},i} = M_{\text{gaz},i} \cdot \frac{V_{\text{gaz},i \text{ cummulé}}}{22,4} \quad (35)$
	Gaz		
			$V_{\text{gaz},i \text{ cummulé}} = \sum_0^{\text{tf}} V_{\text{gaz},i,t} \quad (36)$
			$V_{\text{gaz},i,t} = Q_{N_2} \cdot t_{\text{d'échantillonnage}} \cdot \frac{\%_{\text{gaz},i,t}}{\%_{N_2,t}} \quad (37)$
	Condensable	Par différence entre la pesé avant et après le test	
%Rendement matière (R %)	Eau	Méthode de Karl Fischer	
	Goudrons	Par différence entre la masse des condensables et de l'eau	
	Charbon		
	Gaz		$R\%_{\text{produit}} = \frac{m_{\text{produit}}}{m_{\text{biomasse}}} \cdot 100 \quad (38)$
Composition sur sec (%)	Eau		
	Goudrons		
Composition avec eau mais sans goudrons (%)	Gaz, i	$\%_{\text{Gaz},i} = \frac{\text{Gaz},i \text{ composition (\% vol.)}}{\sum \text{Gaz composition (\% vol.)}} \cdot 100 \quad (39)$	
	Gaz et eau	$\%_{\text{Gaz},i} = \frac{\text{Production}_{\text{gaz},i \text{ ou eau}}}{\sum \text{Production}_{\text{gaz},i \text{ ou eau}}} \cdot 100 \quad (40)$	
Production de gaz sur sec (Nm ³ /kg)	Eau	$\text{Production}_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}(\text{g/kg})}{M_{\text{eau}}\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \cdot \frac{22,4}{1000} \left(\frac{\text{NL}}{\text{mol}}\right) \quad (41)$	
	Gaz	$\text{Production}_{\text{gaz},i} = \frac{V_{\text{gaz},i \text{ cummulé}}(\text{NL})}{m_{\text{biomasse}}(\text{g})} \quad (42)$ $\frac{\text{NL}}{\text{g}} = \frac{\text{Nm}^3}{\text{kg}}$	

IX.9.3.2 Bilan énergie et rendement

Les données expérimentales recueillies dans cette partie permettent de calculer la quantité d'énergie récupérable dans les solides (charbons) et dans la part de gaz non condensables. Il convient ici de préciser que le rendement énergétique est calculé en faisant le rapport de l'énergie contenue dans le résidu après traitement sur celle initialement contenue dans le déchet. Cependant, l'énergie contenue dans la phase condensable ne peut être calculée précisément. Ce rendement ne tient pas compte de :

- l'énergie contenue dans les condensables qui pourraient être brûlés après épuration pour fournir l'énergie nécessaire afin d'entretenir le procédé sans apport extérieur. Le rendement sera, de ce point de vue, sous-estimé ;
- l'énergie nécessaire à entretenir le procédé (non quantifiable sur ce banc d'essai). De ce point de vue, le rendement sera sur estimé.

L'ensemble des méthodes de calculs utilisés pour établir le bilan énergie pour chaque biomasse sont représentées dans le Tableau 7.

Les calculs du bilan énergétique ont été effectués en suivant différentes hypothèses:

- L'énergie entrante est considérée comme la somme de l'énergie contenue dans l'échantillon solide (eq. (44)) et celle nécessaire pour chauffer le matériau (eq. (45)) ; la réaction de pyrolyse étant considérée comme athermique. Le rendement énergétique du procédé utilisé pour effectuer la pyrolyse est considérée comme égal à 100%.
- L'énergie sortante est la somme de l'énergie contenue dans le charbon (eq. (46)), dans les gaz (eq. (47) et (48)) et dans le condensable. L'énergie contenue dans le condensable n'a pas été mesurée, mais elle a été calculée en supposant que la différence entre l'énergie entrante et l'énergie sortante est égale à zéro (eq. (51)).
- L'énergie récupérable du procédé de pyrolyse (eq. (51)) est la différence entre l'énergie contenue dans les gaz de pyrolyse (dans les gaz secs et les condensables) (eq. (50)) et l'énergie nécessaire pour le procédé (eq. (45)).

Le bilan énergétique est ensuite calculé en comparant la teneur énergétique en carbone (eq. (46)) et l'énergie récupérable de la combustion des gaz de pyrolyse (gaz déshydratés + condensables, eq. (50)) avec l'énergie entrante du procédé de pyrolyse (eq. (52) et (53)).

Tableau 7 : Calcul du bilan énergie du procédé de pyrolyse

PCI_{sec} (kJ/kg or kJ/Nm ³)	Matériau solide	Mesuré à partir de la bombe calorimétrique	
	Gaz sec	$PCI_{gaz\ sec} = \frac{\sum(\%Composition\ gaz_i \times PCI_{gaz_i})}{100}$	(43)
	Condensable	ND	
NRJ entrante (kJ)	Biomasse	$NRJ_e = PCI_{biomasse} \left(\frac{kJ}{kg} \right) \cdot m_{biomasse}$	(44)
	Procédé	$NRJ_e = m_{biomasse} (kg) \cdot C_{p\ bois} (400-20\ ^\circ C) \cdot \Delta\theta + m_{charbon} (kg) \cdot C_{p\ charbon} (800-400\ ^\circ C) \cdot \Delta\theta$	(45)
NRJ sortante (kJ)	Charbon	$NRJ_s = PCI_{charbon} \left(\frac{kJ}{kg} \right) \cdot m_{charbon} (kg)$	(46)
		$NRJ_s = \sum NRJ_{gaz\ (i)}$	(47)
	Gaz sec	$NRJ_{gaz\ (i)} = PCI_{gaz\ i} \left(\frac{kJ}{NL} \right) \cdot V_{cumulé\ gaz\ i} (NL)$	(48)
	Condensable	$NRJ_{s,condensable} = (NRJ_{e,biomasse} + NRJ_{e,procédé}) - (NRJ_{s,charbon} + NRJ_{s,gaz\ sec})$	(49)
	Gaz pyrolysé	$NRJ_{s,gaz\ pyrolysé} = NRJ_{s,gaz\ sec} + NRJ_{s,condensable}$	(50)
NRJ récupérable du procédé de pyrolyse (kJ)		$NRJ_{récupérée\ du\ pyrolyse} = NRJ_{s,gaz\ pyrolysé} - NRJ_{e,procédé}$	(51)
Rendement énergétique en tenant compte de NRJ du procédé (%)	Charbon	$R\% = \frac{NRJ_{s\ charbon}}{NRJ_{e\ biomasse} + NRJ_{e\ procédé}} \cdot 100$	(52)
	Gaz pyrolysé	$R\% = \frac{NRJ_{libérée\ lors\ de\ la\ combustion\ du\ gaz\ humide}}{NRJ_{e\ biomasse} + NRJ_{e\ procédé}} \cdot 100$	(53)

IX.10 Etude de la gazéification des charbons

IX.10.1 Banc d'essai de gazéification

Ce dispositif est utilisé pour étudier la gazéification du solide résidu de la pyrolyse (charbon) en mesurant la composition et la quantité des produits de gazéification tout en réalisant des bilans matière et énergie.

Le banc d'essai de la gazéification utilise un réacteur de type lit fixe dense qui a été conçu pour gazéifier environ 30 g de charbon par essai. Le lit peut être gazéifié à l'aide de dioxyde de carbone, vapeur d'eau et azote (azote et vapeur d'eau dans notre étude).

Les conditions de la gazéification sont déterminées par rapport à l'utilisation future de ces charbons. Pour une application dans le domaine du traitement de l'eau, le charbon doit présenter une quantité importante de mésopores (pores de tailles moyennes compris entre 2 nm et 50 nm). Une gazéification à l'eau à une température de 800°C semble alors être un bon moyen. Donc, la gazéification par cette voie s'effectue en deux étapes :

- Une montée de la température jusqu'à 800°C sous atmosphère d'azote pour une vitesse de chauffe de 20 °C/min ;
- Suivi d'une activation à la vapeur d'eau pour un débit de 100 g/h jusqu'à obtention d'un taux de dégradation (Burn-off) souhaité et de la réactivité des charbons, puis, un refroidissement sous atmosphère d'azote.

Le banc d'essai de gazéification se décompose en 4 parties représentées sur la Figure 29 et la Figure 30 : l'alimentation en vapeur d'eau/azote (orange), le lit fixe (vert), le traitement des gaz (bleu) et l'analyse des gaz (rouge).

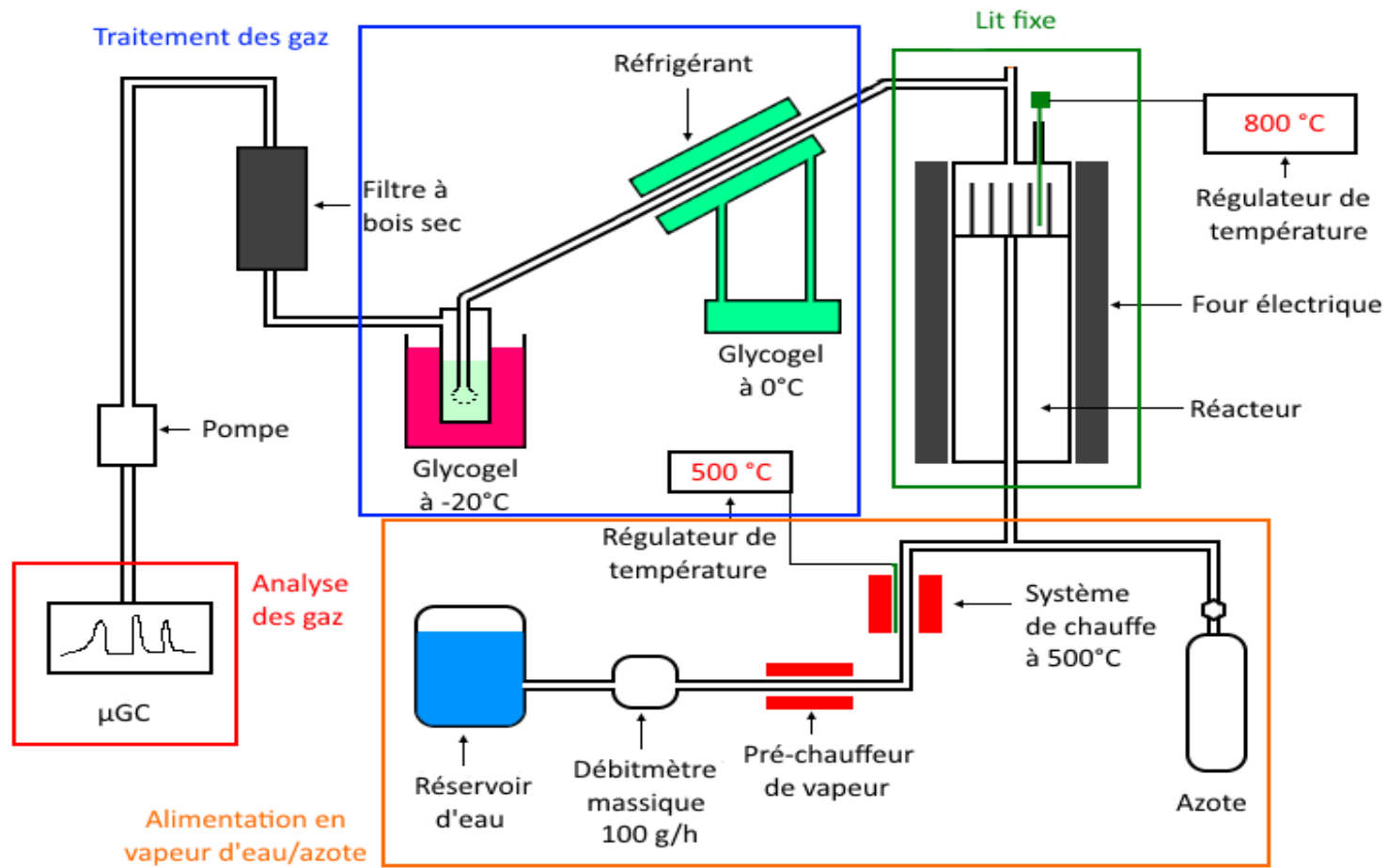


Figure 29 : Schéma du banc d'essai pour la gazéification en lit fixe.

IX.10.1.1 Alimentation en vapeur d'eau/azote

Lors de la gazéification, le lit est alimenté en azote et en vapeur d'eau. L'azote est stocké dans une bouteille sous pression. Un débitmètre régulateur permet de contrôler le débit injecté à 1,5 NL/min. Alors que, l'eau distillée est stockée dans un réservoir sous une pression de 2,5 bars. Un débitmètre massique régulateur permet de contrôler le débit injecté à 100 g/h. Avant d'entrer dans le réacteur, l'eau passe dans un évaporateur et un réchauffeur pour que la vapeur atteigne la température de 500°C : le tuyau d'alimentation en entouré par des résistances électriques.

IX.10.1.2 Lit fixe

Le lit est constitué d'un seul cylindre, et il est équipé d'un thermocouple représenté sur la Figure 30, qui permet de mesurer la température du lit. Un deuxième thermocouple mesure également la température du lit, mais permet la régulation du four et n'est donc pas disponible pour l'acquisition de données. Un tube de remplissage en haut du réacteur, sert comme système d'alimentation en charbon pyrolysé. D'autre part, le réacteur est équipé d'un système de mise en température qui lui permet de chauffer la vapeur jusqu'à 800°C. Le réacteur est introduit dans un four électrique doté d'un mécanisme de control de température.

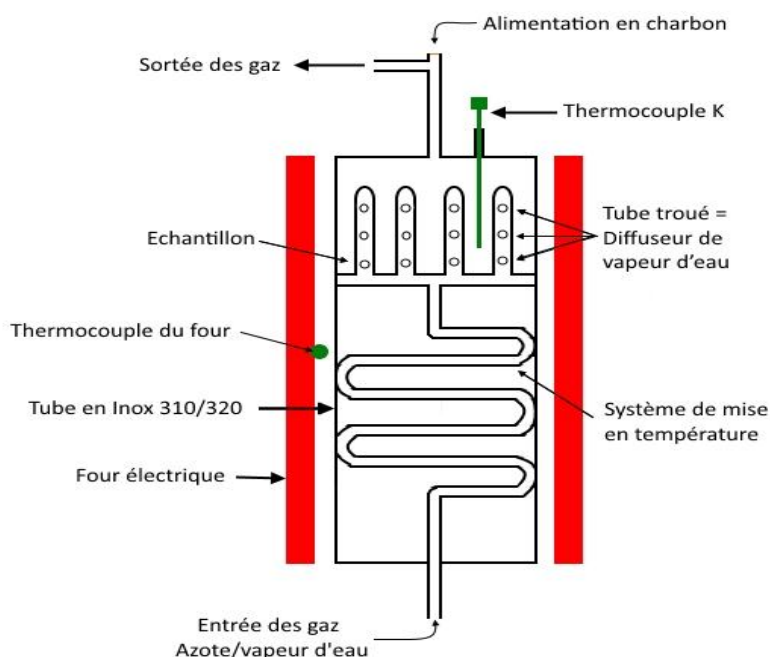


Figure 30 : Schéma représentatif du lit fixe de la gazéification.

IX.10.1.3 *Traitement des gaz*

Le traitement des gaz se fait en deux étapes successives : la première étape permet de condenser les gaz et l'eau issus de la gazéification ; ceci, s'effectue par un passage dans un réfrigérant doté d'un système de refroidissement à 0°C. La seconde étape a pour objectif de récupérer l'eau générée durant le processus de la gazéification par un système composé d'un barboteur plongé dans un cryostat programmée à -20°C et qui permet le prélèvement ponctuel et contenu de l'eau produite pour la quantifier en fin de processus (Figure 29).

IX.10.1.4 *Analyse des gaz*

Les gaz sont analysés par un appareil en aval du dispositif de traitement des gaz. L'analyse des gaz secs produits immédiatement a été réalisée par un appareil μ GC, cité en détail auparavant.

IX.10.2 *Bilan matière*

L'objectif de cette étape est de vérifier le processus appliqué lors de la gazéification (d'activation) par la vapeur d'eau en élaborant un bilan matière du procédé, et entre autre, mettre à la disposition des chercheurs des données expérimentales pour une future étude techno-économique de l'ensemble des deux procédés pyrolyse - gazéification. Ces résultats ont été collectés à partir du processus de gazéification (activation) des charbons obtenus de l'étape de pyrolyse. Les matériaux solides obtenus sont nommés spécifiquement par leurs burn-off (exemple : BCA55 signifie Bois Charbon Actif 55% de burn-off).

L'ensemble des méthodes de calculs utilisés pour établir le bilan matière pour chaque charbon sont représentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Calcul du bilan matière du procédé de gazéification

Masse (kg)	Eau consommée pour l'activation	$m_{H_2O} \text{ nécessaire pour l'activation} = (n_{CO} + 2 \cdot n_{CO_2}) \cdot M_{H_2O}$ Masse nécessaire pour 1 kg de charbon (calculée à partir du nombre de moles de CO et de CO₂ produites au cours de chaque test)	(54)
	Charbon	Égale à 1 kg, elle est considérée comme masse de référence pour notre calcul	
	Entrante dans le procédé	$m_i = m_{\text{eau consommée pour l'activation}} + m_{\text{charbon}}$	(55)
	Gaz générés	$m = \frac{\sum V_{\text{gaz},i} (Nm^3/kg)}{V_M (NL/mol)} \cdot M_{\text{gaz},i}$	(56)
	Charbon actif	Masse de charbon actif produite à partir de 1 kg de charbon	
	Sortante du procédé	$m_o = m_{\text{Gaz générés}} + m_{\text{charbon actif}}$	(57)
Masse initiale de carbone	C% Résultat d'analyse élémentaire	$m_{\text{initiale de carbone (charbon actif)}} = m_{\text{Charbon (ou charbon actif)}} \cdot \frac{\%C}{100}$	(58)
Masse de carbone dans les gaz générés		$m = \sum \text{masse de C consommée (g) de gaz (CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO)}$	(59)
Masse de carbone dans le charbon		$m = m_{\text{charbon après chauffe}} - m_{\text{générée dans les gaz}}$	(60)
Burn-off (%)	Analyse gaz	$BO\% = \frac{m_{\text{Carbon volatalized under CO}_2, \text{CO and CH}_4}}{m_{\text{initial of Carbon}}} \cdot 100$	(61)
	Masse	$BO\% = \frac{m_{\text{initiale de Carbone (charbon)}} - m_{\text{carbone (charbon actif)}}}{m_{\text{initiale de Carbone (charbon)}}} \cdot 100$	(62)
Production en gaz sec (Nm ³ /kg)	CO, CO ₂ , CH ₄ and H ₂	$Production_{\text{gaz (i)}} = \frac{V_{\text{gaz (i) généré (NL)}}}{m_{\text{initiale de charbon pyrolysé (g)}} \cdot \frac{1000}{1000}$	(63)
Composition gaz généré (% vol.)	CO, CO ₂ , CH ₄ and H ₂	$R\% = \frac{Production_{\text{gaz},i}}{\sum Production_{\text{gaz},i}} \cdot 100$	(64)

IX.10.3 Bilan énergie

L'ensemble des méthodes de calculs utilisés pour établir le bilan énergie pour chaque charbon sont représentées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Calcul du bilan énergie du procédé de gazéification

NRJ contenue dans chaque gaz (kJ)	CO, CO ₂ , CH ₄ et H ₂	$NRJ = CPI_{gaz(i)} \left(\frac{kJ}{NL} \right) \cdot V_{gaz(i)génééré}(NL)$	(65)
	Charbon initial	$NRJ = PCI_{charbon} \left(\frac{kJ}{kg} \right) \cdot m_{charbon\ pyrolysé}(kg)$	(66)
	Nécessaire pour gazéification	$NRJ = NRJ_{consommé\ par\ réaction\ 1}(kJ) - NRJ_{produite\ par\ réaction\ 2}(kJ)$	(67)
		$C_{(graphite)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + H_2_{(g)}$	(68)
	Réaction 1	$\Delta H_{R1} = \Delta H_{f(CO)} + \Delta H_{f(H_2)} - (\Delta H_{f(C)} + \Delta H_{f(H_2O)}) = 131.3 \text{ kJ/mol}$	(69)
		$NRJ_{consommée(1)} = \Delta H_{R1} \left(\frac{kJ}{mol} \right) \cdot n(mol)_{carbone\ consommé(1)}$	(70)
		$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_2_{(g)} + H_2_{(g)}$	(71)
	Réaction 2	$\Delta H_{R2} = \Delta H_{f(CO_2)} + \Delta H_{f(H_2)} - (\Delta H_{f(CO)} + \Delta H_{f(H_2O)}) = -41.2 \text{ kJ/mol}$	(72)
		$NRJ_{consommée(2)} = \Delta H_{R2} \left(\frac{kJ}{mol} \right) \cdot n(mol)_{carbone\ consommé(2)}$	(73)
		$NRJ_{i,chauffée\ l'eau} = NRJ_{pour\ chauffer\ 20-100^\circ C} + NJR_{pour\ vaporiser} + NRJ_{pour\ chauffer\ vapeur\ 100-800^\circ C}$	(74)
	Nécessaire pour chauffer et vaporiser l'eau	$NRJ_{pour\ chauffer\ 20-100^\circ C} = m_{eau(théorique)}(kg) \cdot C_{p\ eau} \left(\frac{kJ}{kg.K} \right) \cdot \Delta\theta$	(75)
		$NRJ_{pour\ vaporiser} = m_{eau(théorique)}(kg) \cdot C_v(eau) \left(\frac{kJ}{kg} \right)$	(76)
		$NRJ_{pour\ chauffer\ vapeur\ 100-800^\circ C} =$	(77)

$m_{eau\ (théorique)}\ (kg) \cdot C_{p(vapeur)}\left(\frac{kJ}{kg.K}\right) \cdot \Delta\theta$			
	Nécessaire pour l'activation	$NRJ_{i,procédé\ d'activation}$ $= NRJ_{i\ réaction\ d'activation}$ $+ NRJ_{i,chauffer\ eau}$	(78)
NRJ sortante de procédé (kJ)	Charbon actif	$NRJ = PCI_{charbon\ activé}\left(\frac{kJ}{kg}\right) \cdot m_{charbon\ activé}(kg)$	(79)
	Gaz générés	$NRJ = \sum NRJ_{contenue\ dans\ chaque\ gaz}(kJ)$	(80)
NRJ récupérée du procédé d'activation		$NRJ_{récup,activation}$ $= NRJ_{s,gaz\ d'activation}$ $- NRJ_{e,procédé\ d'activation}$	(81)
Balance énergétique (%)	Procédé	$R\% = \frac{\sum NRJ_{sortante\ dans\ process}\ (kJ)}{\sum NRJ_{entrante\ dans\ process}\ (kJ)} \cdot 100$	(82)
	Charbon activé	$R\% = \frac{\sum NRJ_{sortante\ dans\ process\ charbon\ activé}\ (kJ)}{\sum NRJ_{entrante\ dans\ process}\ (kJ)} \cdot 100$	(83)
	Gaz générés	$R\% = \frac{\sum NRJ_{sortante\ dans\ process\ gaz\ générés}\ (kJ)}{\sum NRJ_{entrante\ dans\ process}\ (kJ)} \cdot 100$	(84)

Le calcul du bilan énergétique a été effectué en suivant différentes hypothèses:

- Le burn-off du charbon actif a été calculé suivant deux méthodes :
- A partir de la composition des gaz produits mesurés en semi-continu en ligne par μ GC. La masse de carbone perdue lors de la réaction est la somme de la masse de carbone volatilisée sous forme de CO_2 , CO et CH_4 .
- A partir de masse et du taux de carbone dans le charbon mesurés après la réaction (analyse élémentaire).
- L'énergie entrante du processus de la gazéification est la somme de l'énergie contenue dans le charbon inactivé [eq.\(66\)](#), l'énergie nécessaire pour la réaction d'activation (différence entre l'énergie consommée dans la réaction [eq.\(68\)](#) ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) [eq.\(70\)](#)) et celle produite par la réaction [eq.\(71\)](#) ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) [eq.\(73\)](#)) et l'énergie nécessaire pour chauffer et vaporiser l'eau [eq.\(74\)](#)). L'énergie nécessaire pour chauffer le charbon inactivé n'a pas été prise en compte car dans un processus industriel, le charbon de pyrolyse ne serait pas refroidi avant le processus d'activation

(processus en chaine). Le rendement énergétique du dispositif utilisé pour effectuer la gazéification (l'activation) est considéré comme égal à 100%.

- L'énergie sortante du processus est la somme de l'énergie contenue dans les gaz secs produits [eq. \(80\)](#) et celle contenue dans le charbon actif [eq.\(79\)](#).
- Le bilan énergie total du processus de gazéification et calculée par la suite par la comparaison entre l'énergie entrante et l'énergie sortante. Le bilan énergie lié au charbon actif et aux gaz générés est calculé en comparant les énergies contenues dans le charbon activé et dans les gaz secs avec l'énergie initialement contenue dans le charbon inactivé [eq. \(66\)](#).

Résultats et discussion

X.1 Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77K des charbons activés

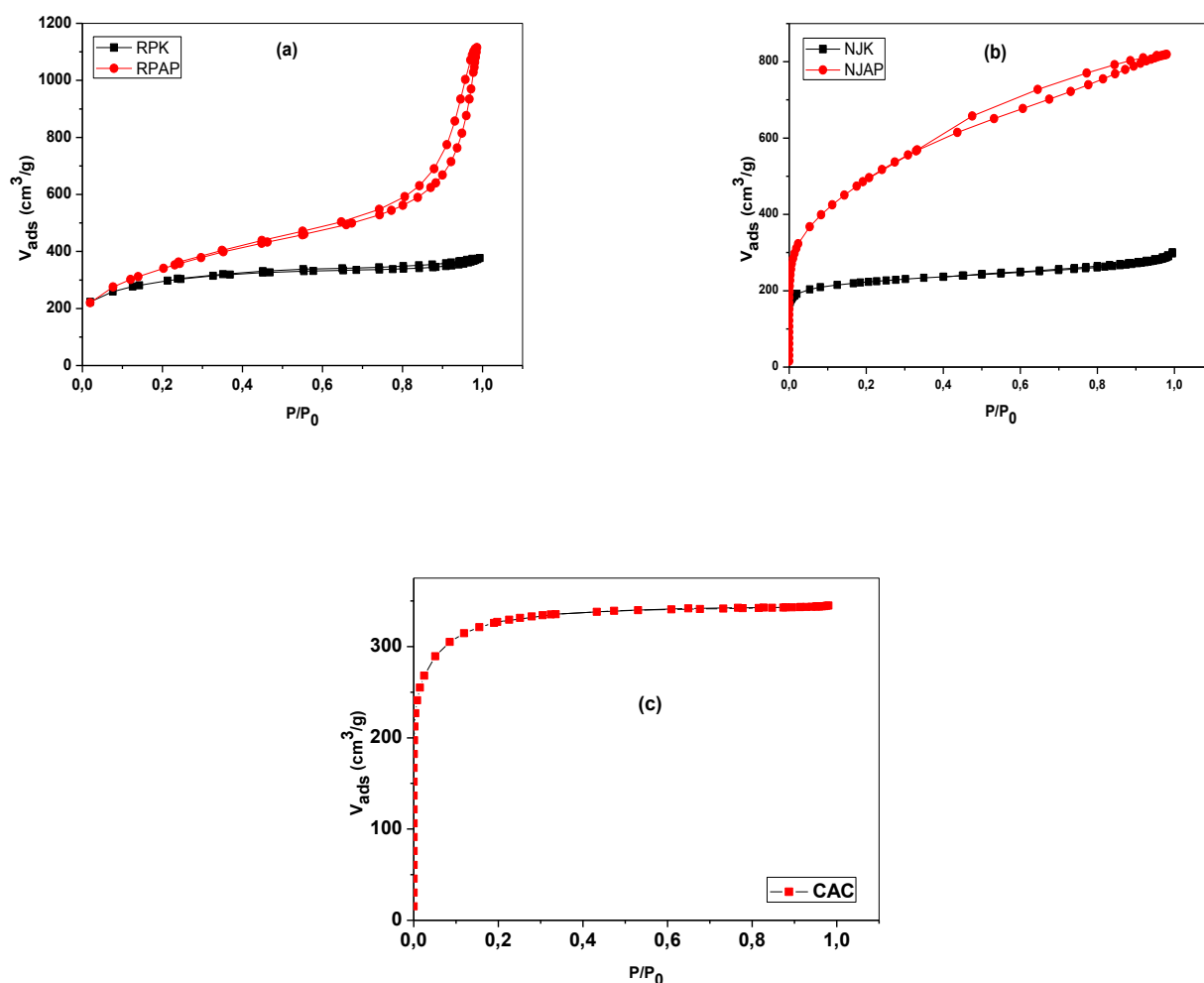


Figure 31 : Isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K sur charbons actifs issus (a) Rachis de palmier (b) Noyaux de jujubes (c) Charbon actif commercial.

D'après la Figure 31 et le Tableau 10, l'isotherme des charbon activé par KOH et issu du rachis palmier (RPK) correspond au type I typique d'un matériau microporeux où le remplissage des micropores peut se produire par le remplissage primaire à pression relative P/P_0 très faible [104], avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression. Par ailleurs, on peut constater que ce matériau possède une large distribution de microporosité (46,3%) et une mésoporosité bien développée (53,7%). Alors que, le charbon actif NJK issu des noyaux de jujubes suivi d'une activation chimique par KOH présente une isotherme de type I correspond à un charbon exclusivement microporeux (64,1%) avec une distribution de pores étroite ; par conséquent, une fois que les micropores sont remplis, l'adsorption s'arrête [105]. Les surfaces spécifiques S_{BET} sont respectivement 1160, 898 et 1010 m^2/g pour RPK, NJK et CAC, ou on peut constater que la S_{BET} du NJK est inférieure à celle du CAC. Ce dernier est utilisé dans cette étude comme matériau référence qui possède une texture poreuse proche de celle du NJK (Tableau 10).

Cependant, pour les charbons activés par H_3PO_4 (RPAP et NJAP), les isothermes sont de type I de la classification de l'IUPAC qui sont attribuées aux matériaux microporeux avec une mésoporosité inter-granulaire. Au début de l'adsorption-désorption de N_2 , toutes les isothermes augmentent fortement en raison de l'effet du remplissage des micropores. Par la suite, les volumes adsorbés de N_2 par RPAP et NJAP continuent à augmenter sous l'effet de la condensation capillaire et de l'adsorption multicouche. La présence de boucles d'hystérésis indique qu'une certaine mésoporosité commence à se développer par condensation capillaire [15]. Comme on peut le constater, les valeurs des S_{BET} de RPAP et NJAP sont respectivement 1283 et 1896 m^2/g , avec une grande surface spécifique observée pour NJAP. De plus, les échantillons activés par H_3PO_4 présentent une texture mésoporeuse (>83.5%). Ce résultat signifie que le traitement chimique des biomasses avec H_3PO_4 produit des matériaux mésoporeux [106].

Comme mis en évidence dans le Tableau 10, bien que la méthode employée soit simple, les charbons actifs préparés par activation chimique par H_3PO_4 ont donné de bons matériaux dont les surfaces spécifiques sont 1283 et 1896 m^2/g pour RPAP et NJAP, respectivement ; et qui sont supérieures à celle déterminée pour CAC (1010 m^2/g) [107].

Tableau 10 : Caractéristiques des charbons activés chimiquement par l'adsorption-désorption d'azote.

Propriétés	RPK	RPAP	NJK	NJAP	CAC
Surface spécifique S_{BET} (m^2/g)	1160	1283	898	1896	1010
Surface des micropores (m^2/g)	836	675	784	336	689
Surface externe (m^2/g)	323	611	114	1560	321
Volume total des pores (cm^3/g)	0,583	1,725	0,465	1,263	0,532
Volume des micropores (%)	53,7	16,5	64,1	4,8	68,1
Volume des mésopores (%)	46,3	83,5	35,9	95,2	31,9

Il est intéressant de noter que les deux adjuvants utilisés dans ce travail agissent d'une manière différente sur les deux biomasses étudiées. Ces différences de l'influence des paramètres d'activation sur le développement de la porosité, en fonction de la structure macromoléculaire de la biomasse, confirment que les deux agents activant ont des mécanismes d'activation fondamentalement différents. Les charbons actifs issus d'une activation chimique par KOH ont une texture semblable qui est à la fois microporeuse et mésoporeuse. Par contre, les charbons actifs issus de H_3PO_4 ont une texture semblable très mésoporeuse. Aussi, nous remarquons que pour les quatre échantillons fabriqués, les valeurs des surfaces spécifiques ainsi que les volumes poreux associés sont très variables : le charbon le moins poreux est le NJK et le plus poreux le NJAP. Il est important de noter aussi qu'il y a une mésoporosité très développée par l'activation chimique à l'acide phosphorique ($V_{\text{més}}/V_{\text{tot}}\% = 95,2\%$). Finalement, nous avons trouvé qu'en fonction de la nature de la biomasse et de l'agent activant, la texture poreuse des charbons actifs peut être modifiée en termes de (micropores ou de mésopores). Ces résultats sont en accord avec la littérature [94, 108].

X.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les morphologies des charbons actifs préparés par voie chimique RPK, RPAP, NJK et NJAP, respectivement ; observées au microscope électronique à balayage, sont représentées sur la Figure 32.

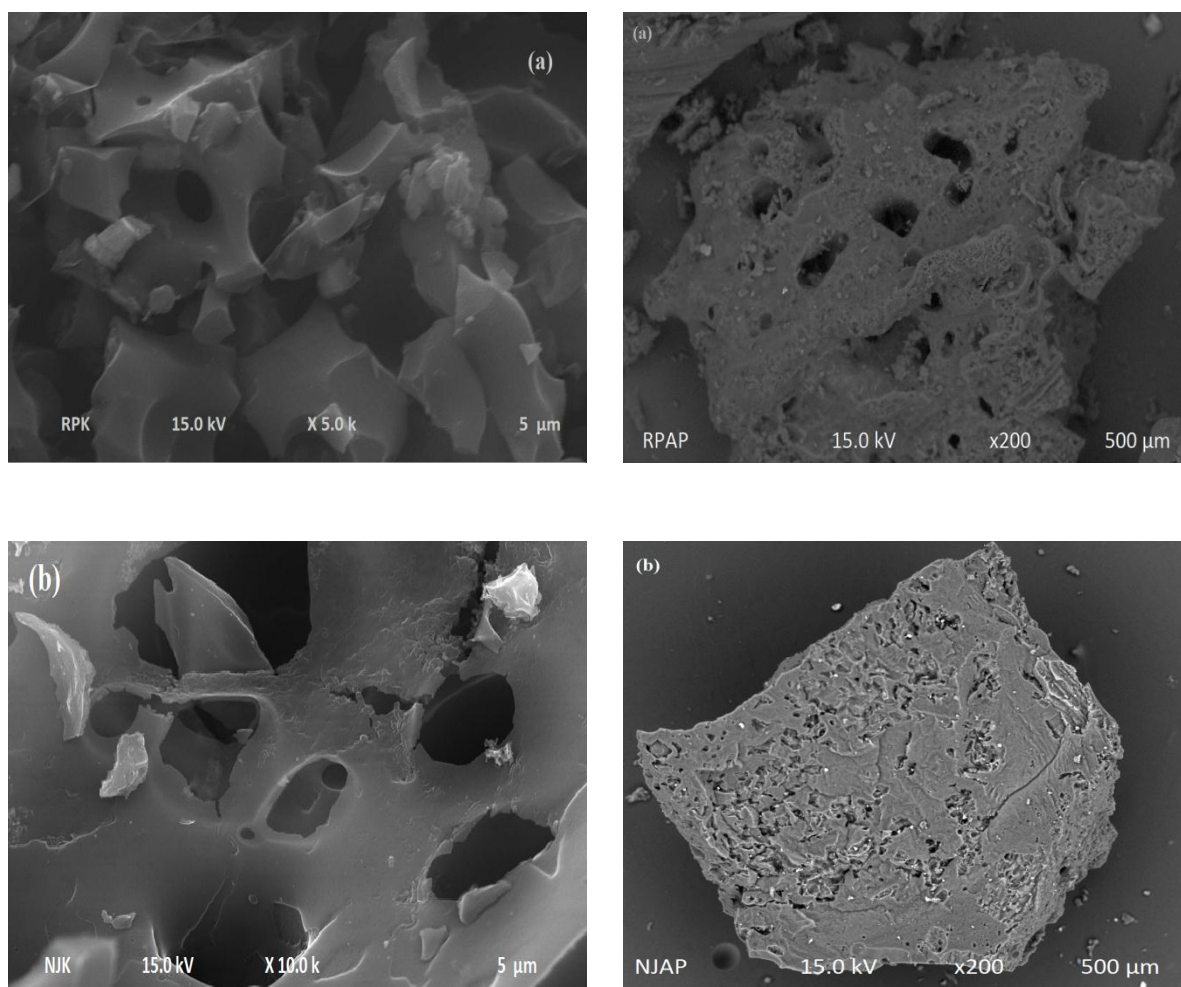


Figure 32 : Structures des charbons actifs examinés par MEB.

Ces images montrent une surface relativement hétérogène, ainsi que la présence de cavités, qui diffèrent d'un charbon à un autre, et qui résultent de la réaction de l'agent activant avec la biomasse durant les processus de la synthèse du matériau. En revanche, il faut noter que les clichés obtenus montrent seulement les cavités de la surface et les ouvertures externes des macropores, sachant que les macropores jouent un rôle important dans le processus d'adsorption; et ils servent de couloir de passage du soluté vers la microporosité [109].

X.3 Analyse élémentaire CHNO

L'analyse élémentaire des différentes biomasses ainsi qu'aux différents charbons issus de l'activation chimique des biomasses, nous renseignent sur leur teneur en carbone (C), en hydrogène (H), en azote (N) et en oxygène (O). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Analyse élémentaire des biomasses et des charbons activés chimiquement

	Echantillon	% C	% O	% H	% N
Rachis de palmier	Biomasse	46,07	44,39	5,38	0,42
	RPK	56,33	15,08	1,14	< 0,1
	RPAP	65,55	10,14	2,14	< 0,1
Noyaux de jujubes	Biomasse	49,31	43,44	6,21	0,23
	NJK	67,38	19,63	0,77	0,27
	NJAP	62,5	14,89	2,06	0,27

Les analyses CHNO montrent, si l'on excepte l'oxygène, que la quantité d'hétéroatomes mesurée est relativement faible pour tous les échantillons examinés. Comme on pouvait s'y attendre, les charbons actifs sont composés principalement de carbone, mais aussi d'oxygène provenant des nombreuses fonctions oxygénées de surface. On remarque aussi l'augmentation du taux de carbone (entre 56 % et 67 %) accompagnée d'une diminution des taux d'autres composés, essentiellement l'oxygène, et cela durant le processus de l'activation chimique, cette diminution peut être expliquée par le dégagement des gaz pendant le processus de pyrolyse (CO_2 , CO , H_2 , N_2 , CH_4 , ...etc.) et de condensable (goudron et H_2O) qui ne sont pas quantifiés dans cette partie de l'étude. Par ailleurs, les deux biomasses utilisées (rachis de palmier et noyaux de jujubes) contiennent une teneur importante en carbone qui leurs permet de devenir des sources de charbons actifs [110].

X.4 Analyses thermogravimétriques (ATG)

D'après la littérature, la décomposition des diverses fonctions oxygénées de surface s'opère dans des domaines de température assez différents, si bien que le suivi de la perte en masse des charbons actifs en fonction de la température peut donner une idée de leurs proportions respectives.

Le protocole de l'analyse thermogravimétrique est détaillé dans la section dédiée aux méthodes et techniques. Les données obtenues de cette étude sont représentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Analyse thermogravimétriques des matériaux examinés

	Echantillon	Matières volatiles	Carbone fixe	Cendres
Rachis de palmier	Biomasse	72,9	22,7	4,4
	RPK	15,5	63,3	21,2
	RPAP	14,7	71,8	13,5
Noyaux de jujubes	Biomasse	71,1	28,6	0,3
	NJK	14,9	69,7	15,4
	NJAP	23,5	65,5	11

Comme plusieurs auteurs l'ont confirmé, la composition et les propriétés physiques de la biomasse sont des paramètres qui influencent la conversion de la biomasse lignocellulosique en charbon actif. Les travaux de Cagnon et al [111] ont montré que la composition de la biomasse lignocellulosique a une influence significative sur la structure microporeuse du charbon actif. Il est également connu, suite aux travaux de Demirbas et al [112], que le taux de cendre a un effet significatif sur la qualité du charbon. Leurs travaux ont montré que des taux de cendre élevés diminuent la surface spécifique des charbons actifs obtenus par activation chimique avec H_3PO_4 ce qui peut expliquer la différence de S_{BET} constatée entre les deux charbons activés par l'acide phosphorique RPAP ($1283 \text{ m}^2/\text{g}$) et NJAP ($1896 \text{ m}^2/\text{g}$) en comparant ces résultats avec les taux des cendres de chaque charbon actif. Demirbas et al [112] ont expliqué ce phénomène par le simple fait que les cendres, par leur nature inorganiques, ne se décomposent pas pendant la pyrolyse et qu'en outre elles rendent difficile le processus de l'activation du charbon. En effet, la présence des matières inorganiques rendent difficile le processus d'activation puisque ces dernières s'intercalent dans la structure carboné, bouchent les pores et entraînent une diminution de la porosité du charbon actif.

Les taux de cendre assez faibles pour les deux biomasses qui varient de 4,4 % et 0,3 % respectivement pour les rachis de palmier et les noyaux de jujubes pourraient être un avantage pour synthétiser de charbons actifs de grandes surfaces spécifiques. Au vu des teneurs en cendres assez faibles pour les deux biomasses on peut dire qu'elles sont constituées quasi-entièrement de matière organique et particulièrement d'élément carbone.

Les résultats des taux de carbone fixe sont en parfait accord avec ceux obtenus à partir de l'analyse élémentaire concernant la proportion massique du carbone dans les charbons activés chimiquement, on constate que $\% C_{\text{RPK}} < \% C_{\text{RPAP}}$ et $CF_{\text{RPK}} < CF_{\text{RPAP}}$, d'une part, d'autre part $\% C_{\text{NJK}} < \% C_{\text{NJAP}}$ et $CF_{\text{NJK}} < CF_{\text{NJAP}}$. D'après ce qui a été détaillé précédemment, cela est un bon indicateur pour l'obtention de charbon actif de bonne qualité [112] et ces résultats restent comparables à ceux de la littérature [113].

En outre, la présence de celluloses pour ces deux biomasses est un atout puisque l'acide phosphorique qui est choisi comme l'un des agents activant se combine avec le glucose pour former des ponts phosphates et polyphosphates qui connectent et réticulent les fragments biopolymériques (Figure 33). L'insertion de groupes phosphate conduit à un processus de dilatation qui après l'élimination de l'acide, laisse la matrice dans un état développé avec une structure poreuse accessible. L'activation de polymères amorphes produisant essentiellement des micropores, alors que l'activation de la cellulose cristalline produit un mélange de tailles de pores [114].

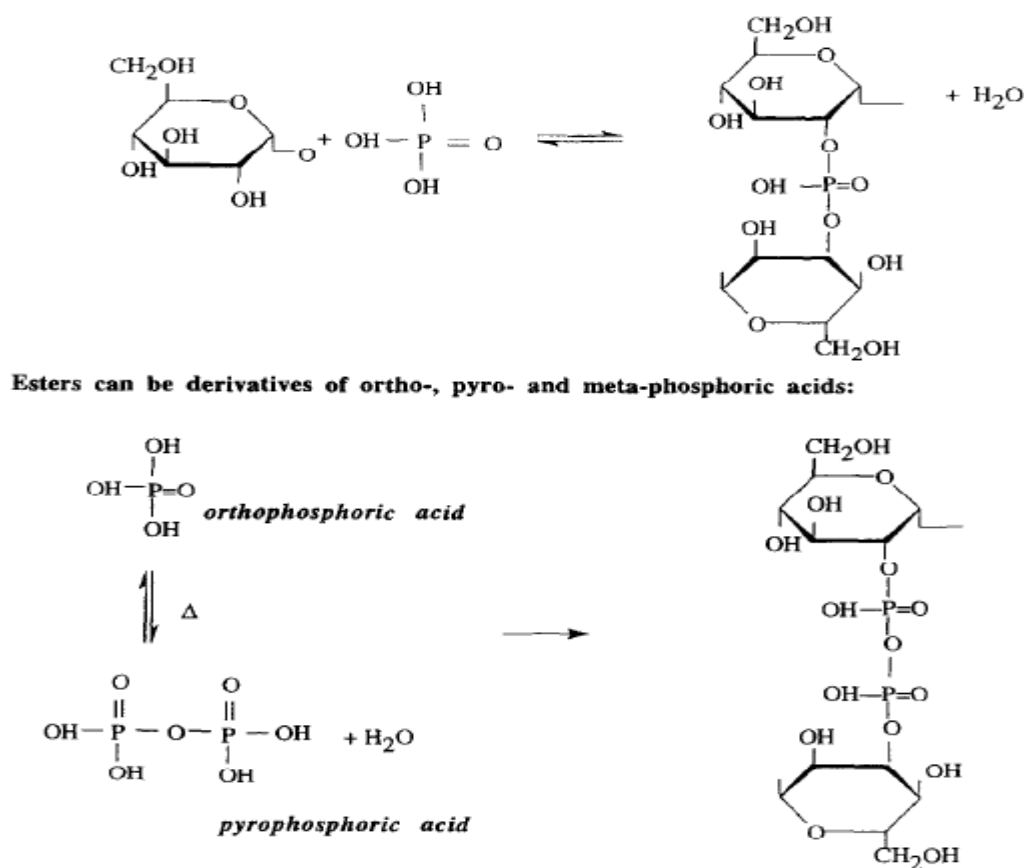


Figure 33 : Mécanisme de formation de l'ester de phosphate par la phosphorylation de la cellulose [114].

X.5 Analyse structurale par spectroscopie FTIR

En vue d'étudier l'effet de l'adjuvant sur la nature des fonctions chimiques de surface, des échantillons de rachis de palmier et de noyaux de jujubes et leurs charbons actifs dérivés ont été caractérisés par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les spectres obtenus pour chaque précurseur et ses charbons actifs dérivés sont présentés dans la Figure 34.

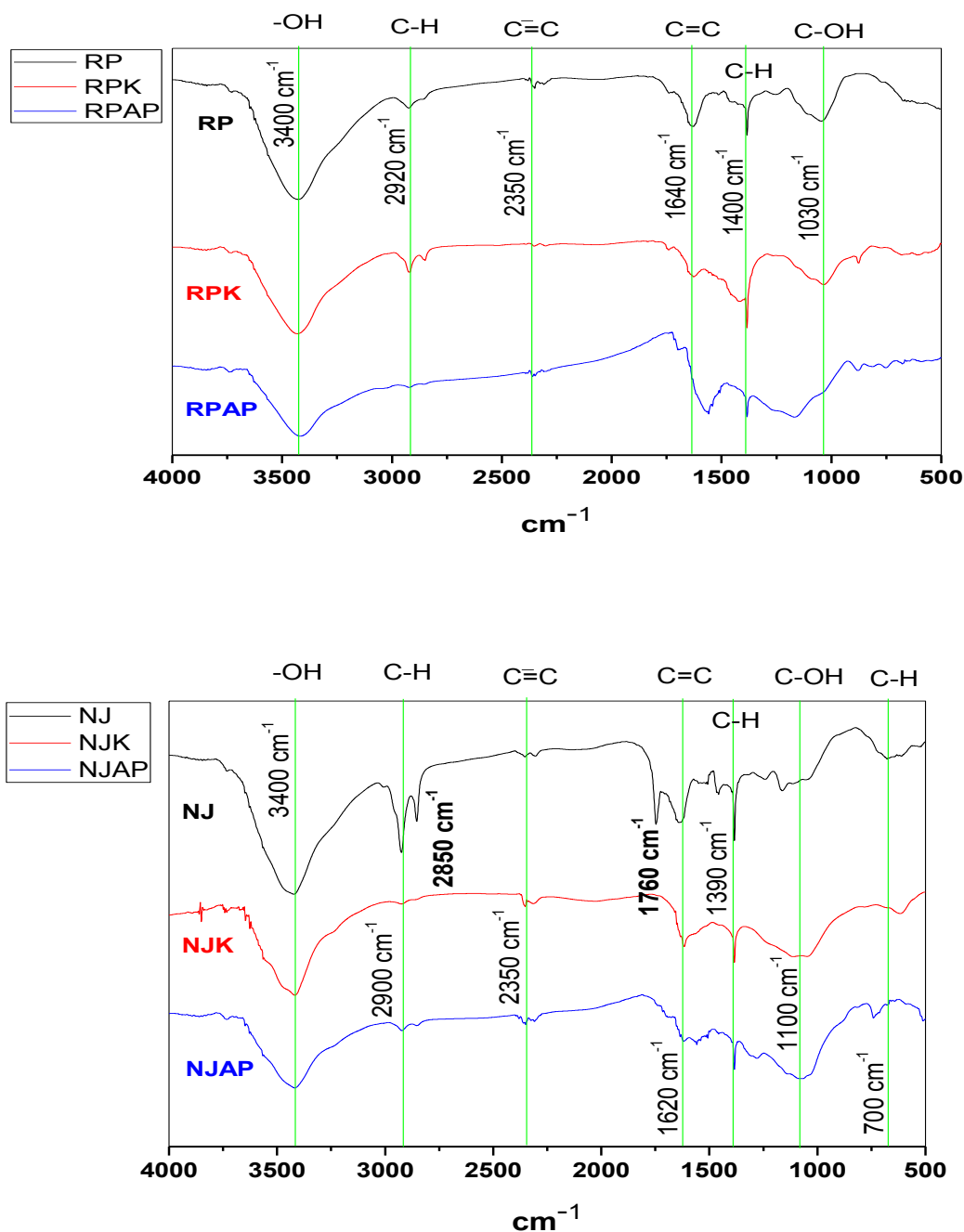


Figure 34 : Spectres IRTF pour le rachis de palmier et les noyaux de jujubes et leurs charbons actifs dérivés RPK, RPAP, NJK et NJAP

Les résultats de l'analyse montrent que les spectres infrarouge sont presque inchangés, seule l'intensité de certaines bandes associées à des groupements fonctionnels a variée, avec quelques exceptions.

En effet, les spectres des échantillons présentent des bandes vers 3400 cm^{-1} , qui correspondent à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles (-OH) [115]. L'intensité de ces bandes est plus importante pour les biomasses avant leurs activations chimiques par KOH et H_3PO_4 . A l'exception du spectre de noyaux de jujubes, la présence de faibles bandes vers 2900 cm^{-1} est peut être attribuée à la vibration d'élongation symétriques et asymétriques des groupements méthyles $-\text{CH}_3$ [116] sachant que dans le cas de RPAP et NJK on observe une diminution de cette bande (presque indétectable). Aussi, on note une très faible bande vers 2350 cm^{-1} , qui correspond aux groupements alcynes $\text{C}\equiv\text{C}$ [117]. Les bandes vers 1760 cm^{-1} sont habituellement attribuées aux vibrations d'élongation de $\text{C}=\text{O}$ des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques. L'intensité de cette bande diminue sous l'effet de l'activation (pyrolyse + imprégnation) pour les charbons issus de noyaux de jujubes, et demeure son modification pour le rachis de palmier et ces charbons dérivés [118]. Les spectres des charbons montrent également une forte bande à $1640\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ due aux vibrations des liaisons $\text{C}=\text{C}$ dans les cycles aromatiques. Alors que la région vers 1400 cm^{-1} donne une certaine idée de l'abondance relative des groupes $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$. Par ailleurs, tous les spectres montrent également une bande dans la région spectrale entre 1300 et 900 cm^{-1} avec des maximums entre 1100 et 1030 cm^{-1} . Cette bande a été attribuée à l'élongation de $\text{C}-\text{OH}$ dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters [118]. Les bandes à $830\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ sont dues au mode de déformation hors du plan de $\text{C}-\text{H}$ dans des cycles aromatiques différemment substitués.

Pour conclure sur la caractérisation par infrarouge, il est important de noter que ce type d'analyse montre ses limites vis-à-vis l'étude des charbons actifs, cela est due à la couleur noir du matériau, qui a une tendance à absorber la plupart des radiations du moins dans la région du visible, car, même avec des pastilles minces, il est opaque. Mais il peut transmettre une certaine radiation dans le domaine IR quand on l'examine en utilisant des sections extrêmement minces.

X.6 Détermination des fonctions de surface

Le Tableau 13 montre les résultats de la quantification des fonctions de surface acides et basiques des charbons actifs étudiés. Le dosage de Boehm a été réalisé trois fois pour chaque échantillon afin de valider les résultats obtenus.

Tableau 13 : Quantification des groupements oxygénés de surface par la méthode de Boehm

		Groupement (meq/g)						
		Carboxy -liques	Lactones	Phénoliques	Total acides	% acides	Total basique	% basique
Rachis de palmier	RPK	0,05	0,32	0,23	0,60	36,4	1,05	63,6
	RPAP	0,90	0,50	1,50	2,90	82,9	0,60	17,1
Noyaux de jujubes	NJK	0,02	0,31	0,42	0,75	51,7	0,70	48,3
	NJAP	0,33	0,78	0,32	1,43	94,7	0,08	5,3

Les résultats du Tableau 13 montrent que les quatre charbons actifs ont des propriétés chimiques différentes. Les deux charbons actifs activés par H_3PO_4 présentent un nombre de fonctions acides de surface élevé, soit : 82,9% et 94,7% pour RPAP et NJAP, respectivement. Le RPAP présente une surface de groupements fonctionnels de domination phénoliques (1,50 meq/g), tandis que le NJAP présente une surface de groupements fonctionnels de domination lactones (0,78 meq/g) avec peu de sites basique (0,08 meq/g). Ce comportement est lié à la nature acide de l'agent activant. Il faut noter que le charbon actif issu des rachis de palmier et activé par H_3PO_4 possède le plus grand nombre de sites (3,5 meq/g). Par ailleurs, le RPK activé par KOH présente un caractère basique (63,3%) avec des quantités presque équivalentes de sites lactones et phénoliques (0,32 et 0,23 meq/g, respectivement). Cette nature basique peut être attribuée au mode d'activation chimique lors de l'imprégnation par KOH. Néanmoins, le charbon actif NJK issu des noyaux de jujubes et activé par KOH présente un caractère amphotère ($\approx 50\%$). La basicité des échantillons, est due partiellement à l'oxygène libre des sites basiques de Lewis qui est souvent attribué aux électrons π des plans graphitiques [119].

X.7 Détermination du pH à charge nulle (pH_{PZC})

Les résultats obtenus pour chaque matériau examiné sont représentés sur le Tableau 14.

Tableau 14 : Valeurs du pH_{PZC}

	RPK	RPAP	NJK	NJAP
pH_{PZC}	8,85	5,55	7,90	3,65

Le pH_{PZC} obtenu pour chaque charbon actif est cohérent avec la quantification des groupements fonctionnels de surface obtenue par la méthode de Boehm. Les valeurs des pH_{PZC} obtenues permettent de confirmer le caractère acide ou basique d'un matériau et de connaître, selon le pH de la solution, sa charge nette de surface. En effet, le pH_{PZC} de NJK correspond à une valeur basique très proche du milieu neutre $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7,9$. Donc, on peut dire qu'ils se comportent comme acide, puis comme base (comportement amphotère). Alors que les RPAP et NJAP ont respectivement un caractère acide $\text{pH}_{\text{PZC}} = 5,55$ et $3,65$. Par contre, le RPK a un caractère basique $\text{pH}_{\text{PZC}} = 8,85$.

Ainsi, pour les manipulations à $\text{pH}_{\text{PZC}} > \text{pH}_{\text{solution}}$ les matériaux auront leur surface chargée positivement, tandis qu'à $\text{pH}_{\text{PZC}} < \text{pH}_{\text{solution}}$ le matériau aura une surface chargée négativement. Cela peut avoir une grande importance dans les interactions adsorbat/matériau adsorbant en phase liquide.

X.8 Etude de la cinétique d'adsorption

Afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption d'un polluant par un support poreux, il est essentiel de mesurer au préalable les cinétiques d'adsorption parce qu'il est connu qu'il peut y avoir de multiples phénomènes d'adsorption-désorption [120]. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du BEZAKTIV Rouge S-MAX (BRSM) en solution aqueuse sur les charbons actifs fabriquée à cet effet afin de déterminer le temps d'équilibre nécessaire à appliquer pour la suite de l'étude, ainsi, nous avons étudié l'effet de la concentration initiale sur le taux d'élimination du colorant. Les mesures de la cinétique d'adsorption du BRSM ont été réalisées, sans ajustement du pH initial de la solution, pour des concentrations initiales de 10, 50 et 100 mg/L avec des masses de 20 mg d'échantillons issus des rachis de palmier et des noyaux de jujubes. Les Figure 35 et Figure 36 présentent l'évolution de la quantité du BRSM adsorbée en fonction du temps, ainsi que, le taux d'élimination calculé en fonction de temps.

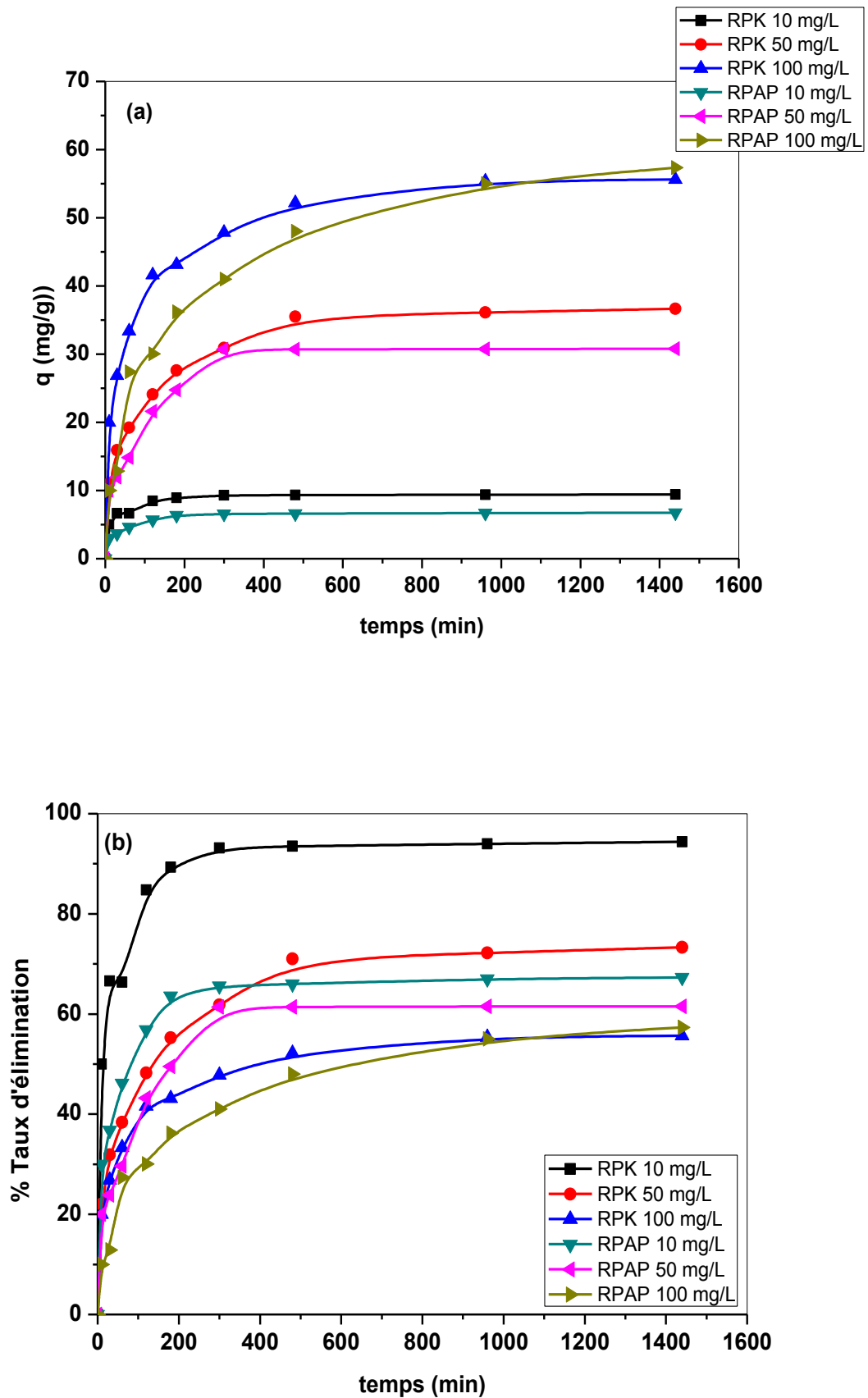


Figure 35 : Cinétiques d'adsorption du BRSM sur charbons actifs issus des rachis de palmier

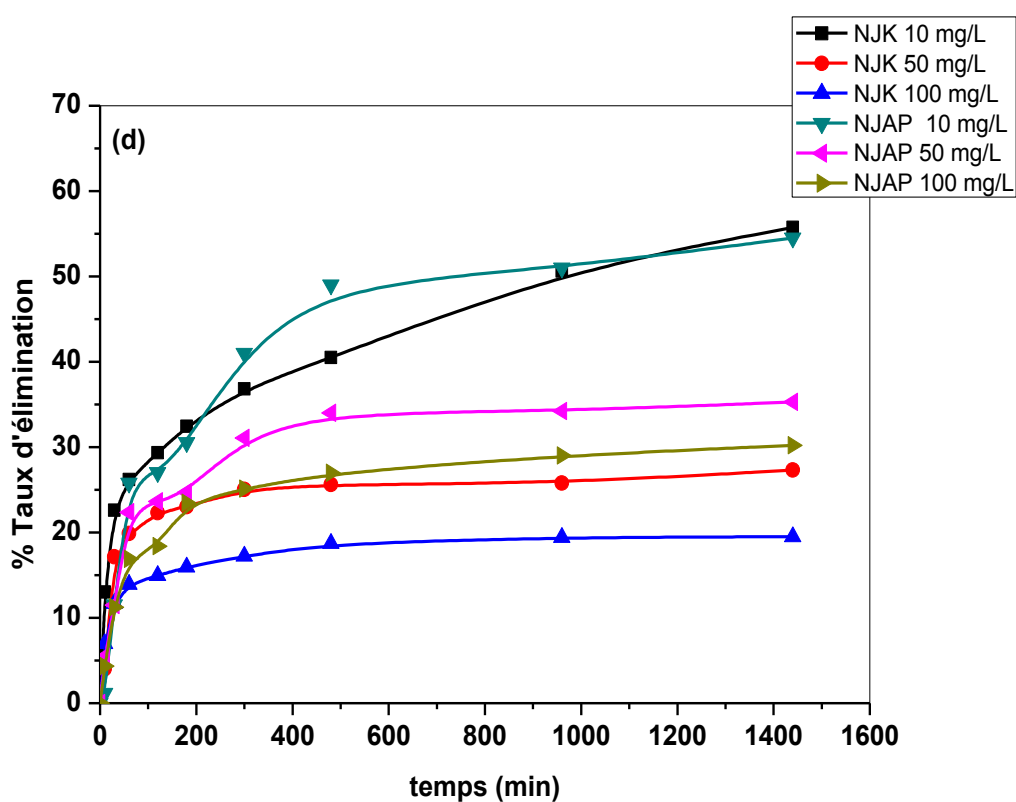
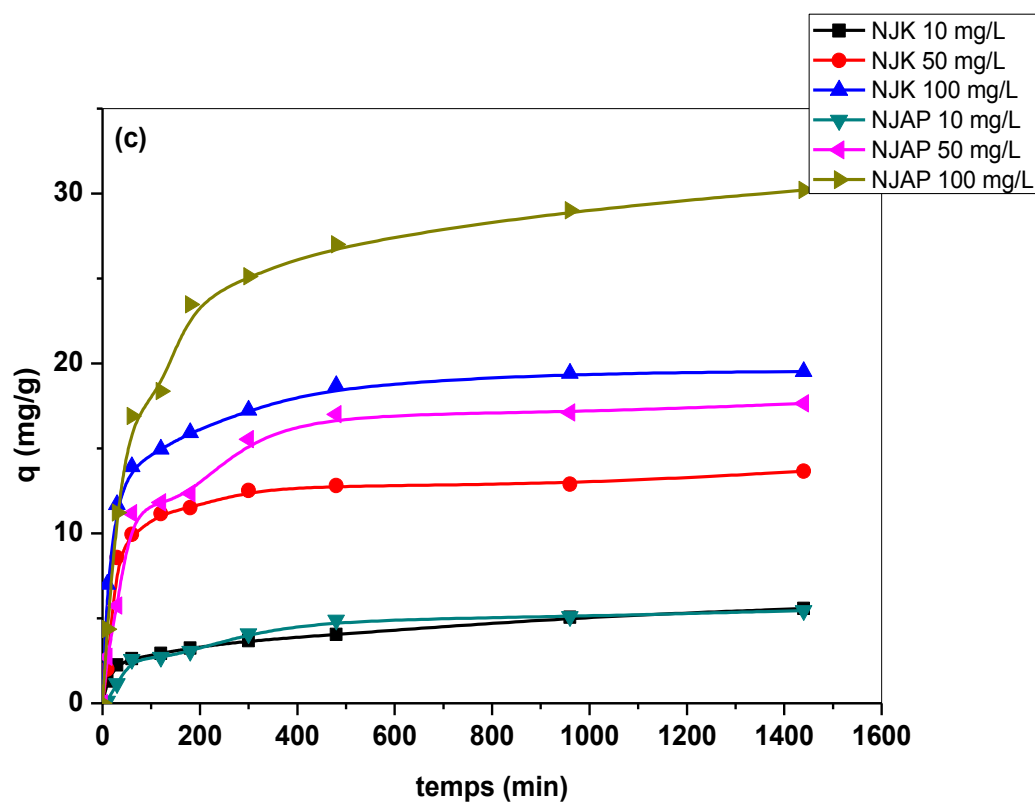


Figure 36 : Cinétiques d'adsorption du BRSM sur charbons actifs issus des noyaux de jujubes

Dans les deux cas présentés, la vitesse d'adsorption est rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. Ceci, correspond au transfert de matière de la phase liquide à la phase solide (transfert de masse externe). Tandis que la seconde étape (phase lente) elle est liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne). Ce phénomène est dû au fait qu'au stade initial, un grand nombre de sites vacants sont exposés à l'adsorption; l'occupation des sites de surface restants par la suite, devient difficile en raison de la répulsion entre l'adsorbant et la solution d'adsorbat [104]. En littérature on trouve aussi que dans le cas du charbon actif possédant une surface spécifique relativement élevée ($> 900 \text{ m}^2/\text{g}$) et une structure poreuse importante, le transport interne de l'adsorbat dans les pores du charbon actif réduit la vitesse de fixation du polluant sur les sites d'adsorption du charbon actif [121]. Dans notre cas, les capacités d'adsorption atteignent une valeur à 300 min et augmente plus lentement pour atteindre un palier traduisant une saturation de l'adsorbant. Cette augmentation se stabilise à partir de 960 min. Sur la base de cette étude, des temps de contact de 1440 min ont été appliqués pour s'assurer de bien avoir atteint le pseudo équilibre d'adsorption du BRSM pour l'ensemble des matériaux étudiés.

En revanche, on observe que le taux d'élimination du BRMS diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant pour l'ensemble des échantillons pour l'adsorption de BRSM de concentration de 10 à 100 mg/L.

Par conséquent, on constate aussi que les charbons actifs issus des rachis de palmier RPK et RPAP présentent des quantités adsorbées et des taux d'élimination plus élevés que ceux déterminés en utilisant les charbons actifs issus des noyaux de jujubes NJK et NJAP et cela dans les mêmes conditions opératoires. Ainsi, l'adsorption de BRSM avec le taux d'élimination le plus élevé (95%) a été observée en utilisant le charbon actif RPK avec une concentration de 10 mg/L du polluant.

X.8.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les cinétiques d'adsorption du BRSM en fonction du temps peuvent être analysées selon les modèles suivants : la cinétique du premier ordre, la cinétique du second ordre et le modèle d'Elovich. Ces modèles classiques sont couramment utilisés pour modéliser les données expérimentales obtenues au cours d'études d'équilibre d'adsorption [120]. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se

base sur les valeurs des coefficients de détermination (R^2), d'où la valeur R^2 la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption du BRSM. Un charbon actif commercial (CAC) a fait l'objet d'une étude comparative avec les charbons actifs synthétisés.

X.8.1.1 *Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre*

Dans le cas d'une réaction pseudo premier ordre, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à $(q_e - q_t)$ et peut donc être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (85)$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (86)$$

q_e et q_t : quantité d'adsorbat adsorbée sur 1g d'adsorbant (mg/g) à l'équilibre et au cours du temps ;

k_1 : constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1 (min^{-1}).

Les graphiques des représentations linéaires du $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t pour l'adsorption de BRSM par les charbons activés chimiquement issus des rachis de palmier et des noyaux de jujubes, représentés sur la Figure 37, ont permis d'obtenir les paramètres des vitesses (k_1), et les coefficients de détermination R^2 (Tableau 15 et Tableau 16).

Les calculs obtenus à partir du modèle d'adsorption du premier ordre des capacités d'adsorption ($q_{e \text{ cal}}$) sont différents de celles obtenus expérimentalement ($q_{e \text{ exp}}$), et les coefficients de détermination R^2 sont différents de 1 (entre 0,797 et 0,993) ce qui indique une mauvaise détermination [122]. Par conséquent, l'adsorption du BRSM par ces matériaux n'exprime donc pas un processus de diffusion contrôlé puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

X.8.1.2 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo deuxième ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique dans ce cas obéit à la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (87)$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (88)$$

k_2 : constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2 (mg/g.min).

Les graphiques des relations linéaires de t/q_t en fonction de t pour l'adsorption de BRSM sur les charbons examinés sont représentés dans la Figure 38. K_2 , q_e et les coefficients de détermination R^2 ont été calculés à partir de ces graphes (Tableau 15 et Tableau 16).

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre ($q_{e \text{ cal}}$) obtenus par ce modèle sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement ($q_{e \text{ exp}}$) pour l'ensemble des charbons activés chimiquement par KOH et H_3PO_4 . De même, les valeurs des coefficients de détermination (R^2) très proches de l'unité ce qui confirme un accord avec la cinétique du pseudo-second ordre. Le processus d'adsorption du BRSM suit donc le modèle de pseudo-second ordre. Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres études démontrant que le phénomène d'adsorption des colorants sur les charbons actifs est mieux décrite par l'équation de pseudo-second ordre [17]. Nous pouvons conclure que le mécanisme d'adsorption du couple (Charbons actifs étudiés/BRSM) est gouverné par le modèle du pseudo-second ordre, qui est généralement utilisé pour décrire les phénomènes de chimisorption [123], ce qui est en accord avec les résultats présentés dans la suite de l'étude.

X.8.1.3 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat – adsorbant [124]. Ce modèle est également utilisé avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [125]. Ce modèle est décrit par l'équation linéaire suivante :

$$q_e = \frac{1}{\beta} \ln t + \frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta) \quad (89)$$

α (mg/g.min) est le taux initial d'adsorption et β (g/ mg) est la constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

Les coefficients d'Elovich ont été calculés à partir des graphes de q_t en fonction de $\ln t$ (Tableau 15 et Tableau 16). La Figure 39 montre la représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption du BRSM sur les charbons actifs étudiés.

Les coefficients de détermination R^2 obtenus (entre 0,981 et 0,824), sont un peu petits que ceux obtenus à l'aide des modèle pseudo second-ordre. Ceci signifie que l'hypothèse du recouvrement des sites d'adsorption selon ce modèle n'est pas vérifiée parfaitement. Néanmoins, la valeur de $1/\beta$ indique le nombre de sites disponibles pour l'adsorption, et d'après les résultats obtenus on constate que les valeurs de $1/\beta$ augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, cela est observé pour tous les charbons actifs testés. La valeur la plus élevée est déterminé avec le couple RPAP/BRSM 100 mg/L ($1/\beta = 10$).

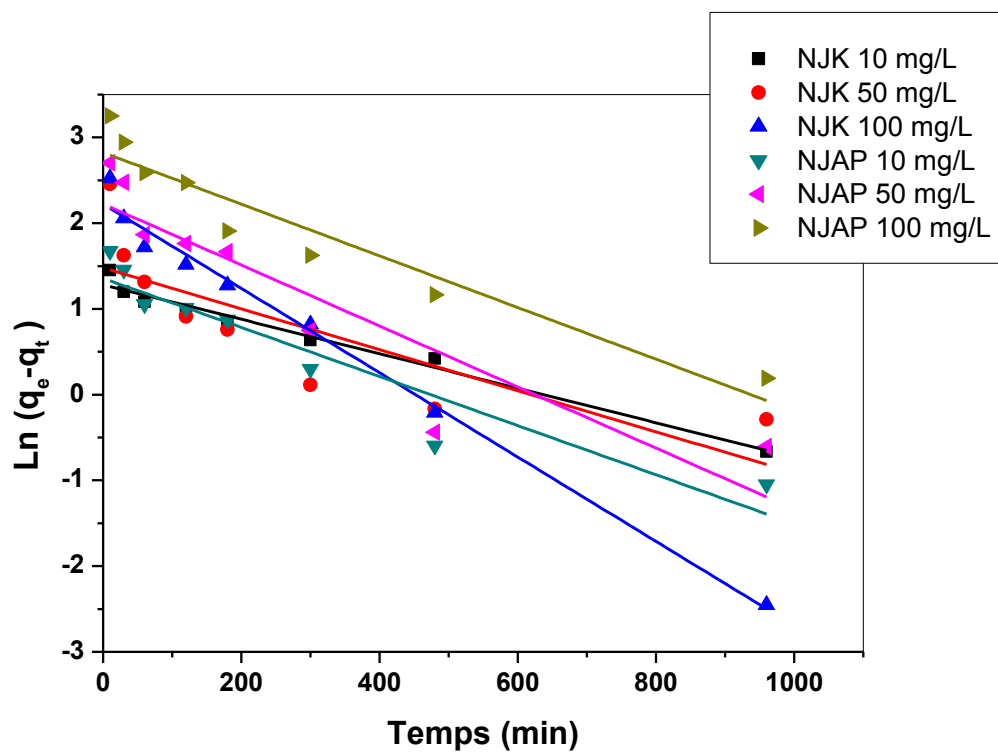
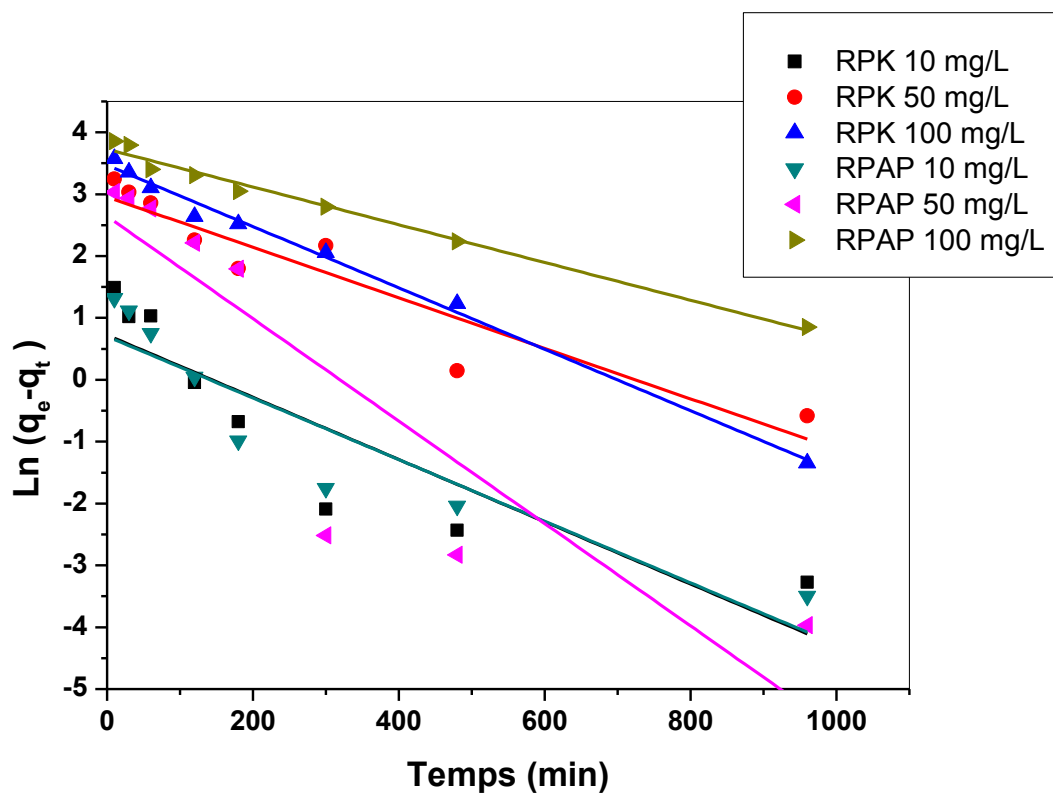


Figure 37 : Courbe de cinétique pseudo premier ordre sur les charbons actifs fabriqués

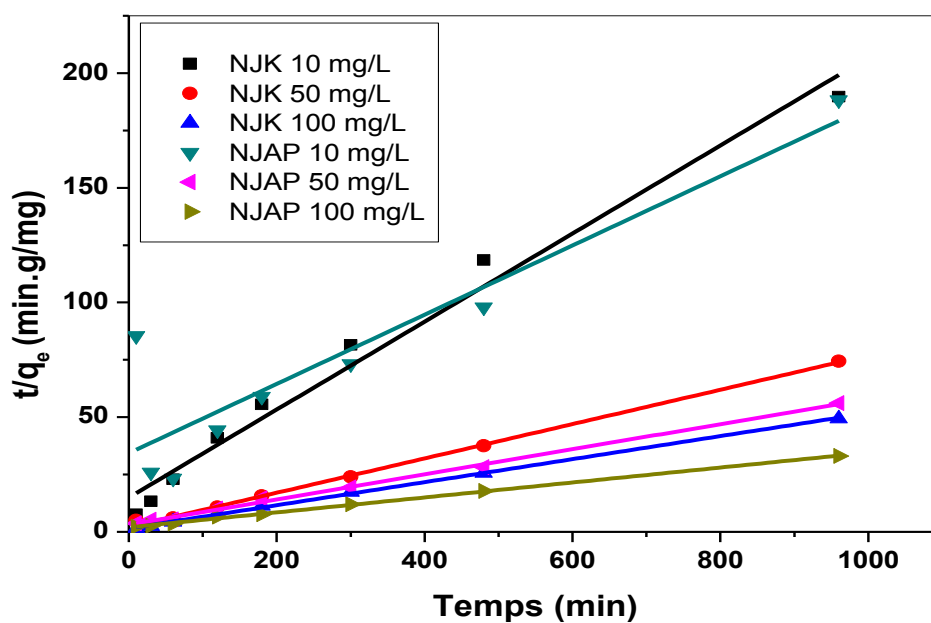
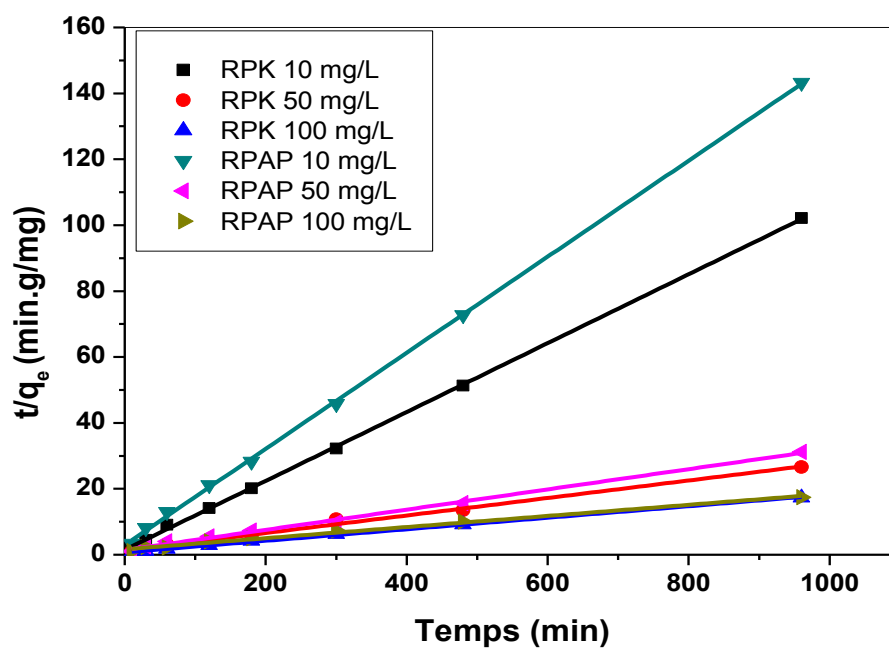


Figure 38 : Courbes de cinétique pseudo second ordre sur les charbons actifs fabriqués

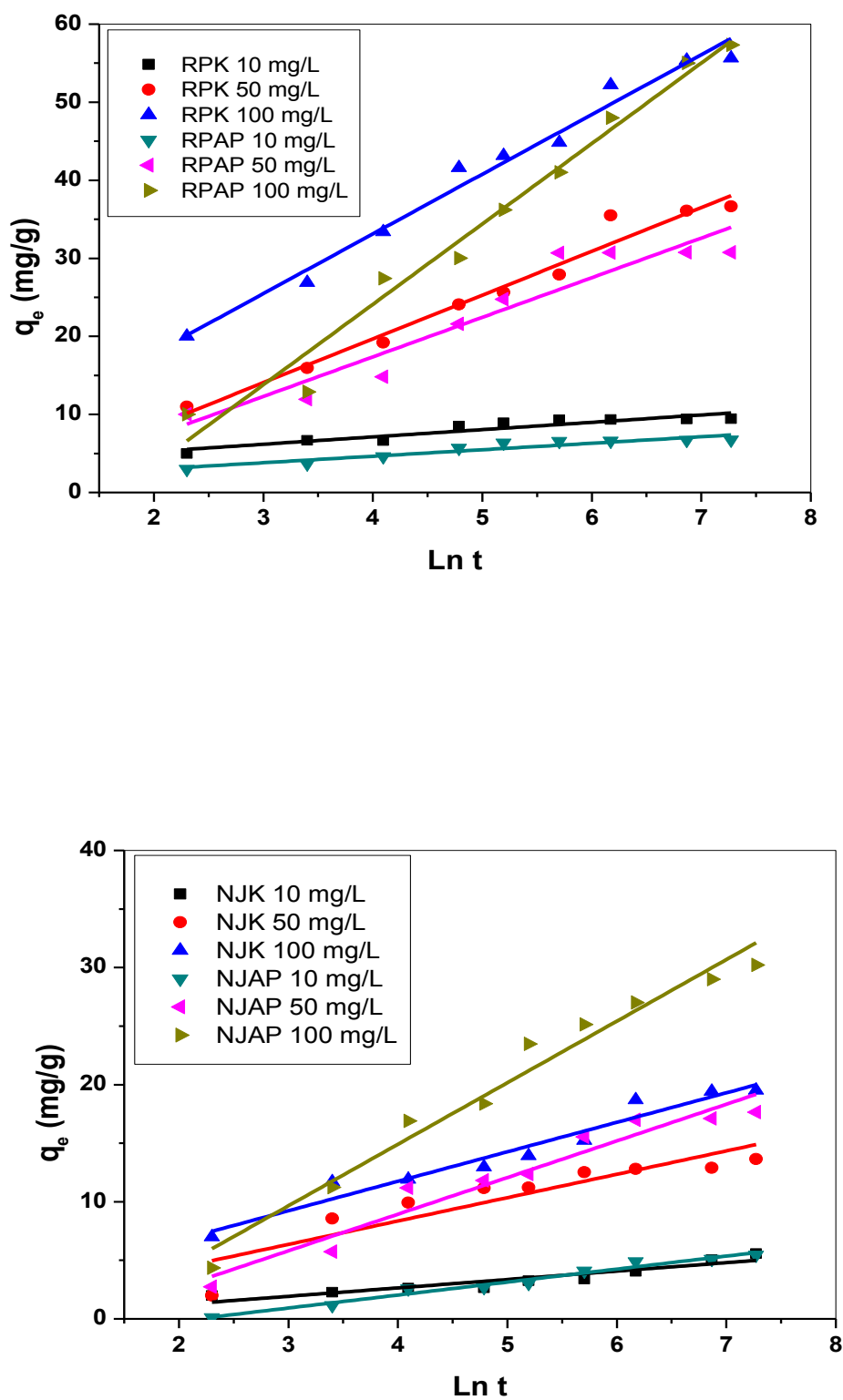


Figure 39 : Courbes de cinétique d'Elovich sur les charbons actifs fabriqués

Tableau 15 : Paramètres de la cinétique d'adsorption des charbons actifs préparés à partir des rachis de palmier et le CAC examiné

		RPK	RPAP	CAC
q_e expérimentale (mg/g)	BRSM 10 mg/L	9,44	6,73	6,89
	BRSM 50 mg/L	36,66	30,76	16,28
	BRSM 100 mg/L	55,64	57,34	23,40
PFO	BRSM 10 mg/L	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	2,06	2,02
		k_1 (min ⁻¹)	0,0115	0,0115
		R^2	0,804	0,861
	BRSM 50 mg/L	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	19,24	14,10
		k_1 (min ⁻¹)	0,0094	0,0191
		R^2	0,892	0,794
	BRSM 100 mg/L	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	32,13	41,56
		k_1 (min ⁻¹)	0,0115	0,007
		R^2	0,993	0,986
PSO	BRSM 10 mg/L	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	9,57	6,86
		k_2 (g/mg.min)	0,0073	0,0107
		R^2	0,999	0,999
	BRSM 50 mg/L	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	37,74	32,57
		k_2 (g/mg.min)	0,0005	0,0006
		R^2	0,994	0,996
	BRSM 100 mg/L	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	57,14	59,17
		k_2 (g/mg.min)	0,0004	0,0001
		R^2	0,998	0,992
Elovich	BRSM 10 mg/L	α (mg/(g.min))	34,32	4,05
		β (g/mg)	1,07	1,20
		R^2	0,877	0,894
	BRSM 50 mg/L	α (mg/(g.min))	3,43	2,85
		β (g/mg)	0,18	0,20
		R^2	0,972	0,905
	BRSM 100 mg/L	α (mg/(g.min))	10,66	1,96
		β (g/mg)	0,13	0,10
		R^2	0,981	0,977

Tableau 16 : Paramètres de la cinétique d'adsorption des charbons actifs préparés à partir des noyaux de jujubes et le CAC examiné

		NJK	NJAP	CAC		
q _e expérimentale (mg/g)		BRSM 10 mg/L	5,58	5,45	6,89	
		BRSM 50 mg/L	13,65	17,64	16,28	
		BRSM 100 mg/L	19,52	30,21	23,40	
PFO	BRSM 10 mg/L	q _{e cal} (mg/g)	3,60	3,88	2,93	
		k ₁ (min ⁻¹)	0,0046	0,0066	0,0055	
		R ²	0,978	0,898	0,905	
	BRSM 50 mg/L	q _{e cal} (mg/g)	4,39	9,28	15,04	
		k ₁ (min ⁻¹)	0,0055	0,0082	0,0103	
		R ²	0,657	0,832	0,991	
	BRSM 100 mg/L	q _{e cal} (mg/g)	9,24	16,85	23,25	
		k ₁ (min ⁻¹)	0,0112	0,0069	0,0128	
		R ²	0,989	0,917	0,961	
	PSO	BRSM 10 mg/L	q _{e cal} (mg/g)	5,21	5,76	6,67
			k ₂ (g/mg,min)	0,0024	0,0014	0,0043
			R ²	0,982	0,992	0,999
BRSM 50 mg/L		q _{e cal} (mg/g)	13,37	18,28	17,79	
		k ₂ (g/mg,min)	0,0026	0,0009	0,0005	
		R ²	0,998	0,997	0,981	
BRSM 100 mg/L		q _{e cal} (mg/g)	19,92	30,67	25,06	
		k ₂ (g/mg,min)	0,0016	0,0005	0,0004	
		R ²	0,999	0,999	0,992	
Elovich	BRSM 10 mg/L	α (mg/(g,min))	0,52	0,13	2,18	
		β (g/mg)	1,39	0,90	1,21	
		R ²	0,882	0,974	0,962	
	BRSM 50 mg/L	α (mg/(g,min))	2,41	1	0,51	
		β (g/mg)	0,50	0,32	0,36	
		R ²	0,824	0,942	0,873	
	BRSM 100 mg/L	α (mg/(g,min))	4,9	1,64	0,75	
		β (g/mg)	0,40	0,19	0,25	
		R ²	0,951	0,971	0,867	

X.8.1.4 Modèle de la diffusion intra particule

Généralement, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [126] et qui sont les suivantes:

1. le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
2. Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
3. Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macropores;
4. Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_i t^{0.5} + C \quad (90)$$

K_i : la constante de la diffusion intra particule de Weber en $(\text{mg/g min}^{0.5})$;

q_t : la quantité adsorbée au temps t (mg/g) ;

C : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

La Figure 40 montre les courbes q_t (mg/g) en fonction de $t^{0.5}$ ($\text{min}^{0.5}$) pour les charbons actifs étudiés. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine donnent une idée de l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important. Les valeurs de K_i (constante de vitesse de diffusion intraparticulaire) sont mentionnées dans le Tableau 17 : Paramètres de Diffusion intra particulaire des charbons actifs préparés et le CAC examiné. Selon le modèle de diffusion intraparticulaire, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de $t^{0.5}$ doit être linéaire et passe par l'origine si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intraparticulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption [127]. Lorsque les courbes $q_t = f(t^{0.5})$ ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape.

Comme on peut le constater, les graphiques des matériaux examinés ne passent pas par l'origine. Ceci indique que la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption mais elle n'est pas la seule étape contrôlant la vitesse de diffusion, et révèle l'existence de trois régions distinctes: la première région est rapide et elle est attribuée à l'adsorption de surface externe (la limite diffusion de couche). La deuxième région représente

l'étape d'adsorption progressive (l'étape de limitation du débit). La troisième région est considérée comme l'étape finale d'équilibre (la saturation de la surface du carbone). Les valeurs des coefficients de déterminations R^2 obtenues à partir de ce modèle sont dans la plage de $0,62 < R^2 < 0,99$, ce qui révèle que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape de limitation de vitesse pour les matériaux RPK, RPAP, NJK et NJAP, respectivement.

En outre, l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite (les valeurs de C_i) avec l'augmentation de la concentration de colorant BRSM, de 10 à 100 mg/L peut être attribuée à la diminution des chances de transfert de masse externe et donc, l'augmentation de la chance de transfert de masse interne (Tableau 17). D'autre part, les constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire K_i augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant BRSM, ce qui indique un certain degré de contribution de la couche limite [128]. Enfin, on peut conclure que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitant la vitesse, alors que d'autres mécanismes cinétiques ont également contribué au processus d'adsorption.

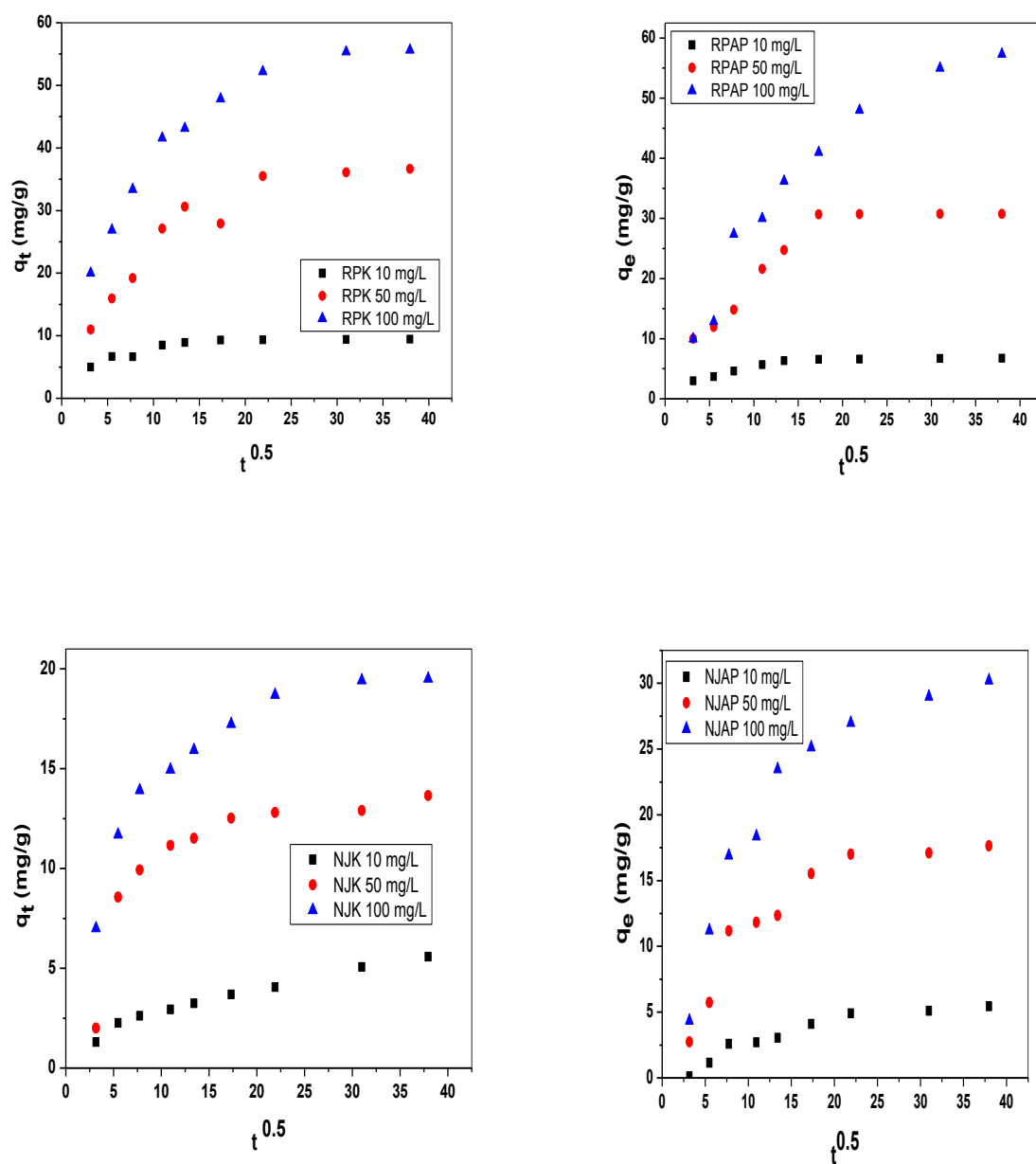


Figure 40 : Courbes de Diffusion intra particulaire sur les charbons actifs fabriqués

Tableau 17 : Paramètres de Diffusion intra particulaire des charbons actifs préparés et le CAC examiné

		RPK	RPAP	NJK	NJAP	CAC
BRSM 10 mg/L	$K_{i(1)}$	0,409	0,350	0,200	0,537	0,239
	$K_{i(2)}$	0,128	0,129	0,117	0,161	0,168
	$K_{i(3)}$	0,006	0,001	0,095	0,057	0,048
	C_1	3,894	1,85	0,912	1,64	2,237
	C_2	7,127	4,40	1,654	1,12	3,005
	C_3	9,216	6,41	2,032	3,35	5,051
	R_1^2	0,917	0,996	0,881	0,991	0,982
	R_2^2	0,970	0,823	0,999	0,883	0,984
	R_3^2	0,995	0,974	0,994	0,846	0,997
BRSM 50 mg/L	$K_{i(1)}$	2,025	1,495	0,466	1,840	0,706
	$K_{i(2)}$	0,624	0,870	0,219	0,448	0,524
	$K_{i(3)}$	0,072	0,004	0,048	0,085	0,230
	C_1	4,464	4,36	6,125	3,50	0,441
	C_2	20,362	13,11	8,688	7,18	1,911
	C_3	33,909	30,63	11,664	14,52	8,271
	R_1^2	0,991	0,958	0,983	0,971	0,965
	R_2^2	0,622	0,845	0,981	0,875	0,979
	R_3^2	0,995	0,984	0,859	0,752	0,783
BRSM 100 mg/L	$K_{i(1)}$	2,772	2,851	1,512	2,738	1,114
	$K_{i(2)}$	0,999	1,574	0,357	0,752	0,806
	$K_{i(3)}$	0,221	0,592	0,052	0,201	0,279
	C_1	11,517	0,59	2,611	4,12	0,807
	C_2	30,316	13,77	11,296	11,44	3,899
	C_3	47,715	35,53	17,639	22,64	13,597
	R_1^2	0,998	0,880	0,962	0,997	0,989
	R_2^2	0,993	0,984	0,998	0,909	0,999
	R_3^2	0,863	0,960	0,882	0,996	0,899

X.9 Etude de l'isotherme d'adsorption

X.9.1 Isotherme d'adsorption

Dans le but de confirmer et compléter l'étude de l'adsorption du BRSM, des isothermes d'adsorption ont été déterminées pour le BRSM en présence des matériaux adsorbants suivants : RPK, RPAP, NJK, NJAP et CAC à 25°C pendant le temps d'équilibre : 24h (Figure 41).

Rappelons qu'à une température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mg/L). L'isotherme d'adsorption du BRSM sur l'ensemble des charbons actifs examinés présente une allure de type L ; il existe donc une affinité forte entre le matériau adsorbant et le BRSM.

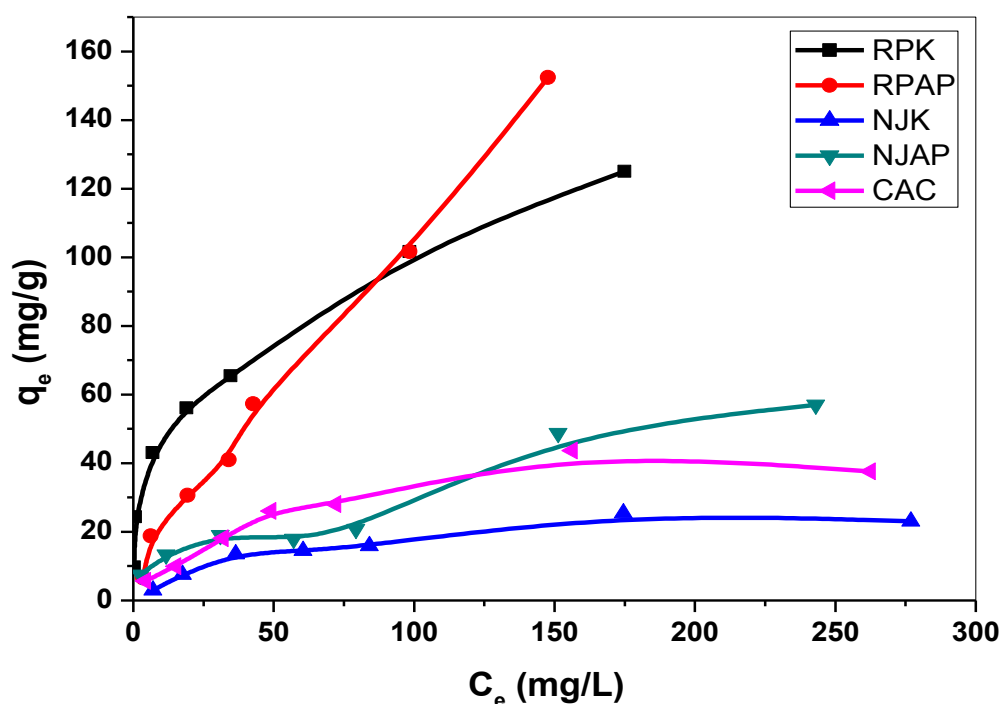


Figure 41 : Isothermes d'adsorption du BRSM sur différents charbons actifs étudiés.

Les isothermes montrent que la quantité de BRSM adsorbée par les charbons actifs issus des rachis de palmier (RPK et RPAP), augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre en BRSM ce qui donne une idée sur la capacité d'adsorption des

deux matériaux. La description des isothermes d'adsorption a été menée en appliquant les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin qui sont les modèles les plus utilisés pour interpréter les résultats obtenus au cours de l'adsorption sur charbons en solution et qui peuvent nous confirmer le constat précédant par la détermination des paramètres associés au processus d'adsorption.

X.9.2 Isotherme de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se mettent en place [129]. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

L'isotherme peut être modélisée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (91)$$

q_e : la quantité de substance adsorbée sur 1 g d'adsorbant (mg/g) à l'équilibre;

Q_m : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg/g) ;

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg/L);

K_L : la constante de Langmuir (L/mg).

La linéarisation de cette équation est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{Q_m} \quad (92)$$

La Figure 42 représente, pour chacun des matériaux utilisés dans l'étude, les points expérimentaux et la modélisation de l'isotherme par le modèle de Langmuir. Le tracé de $(1/q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$ nous permet de déterminer les paramètres de Langmuir Q_m et K_L .

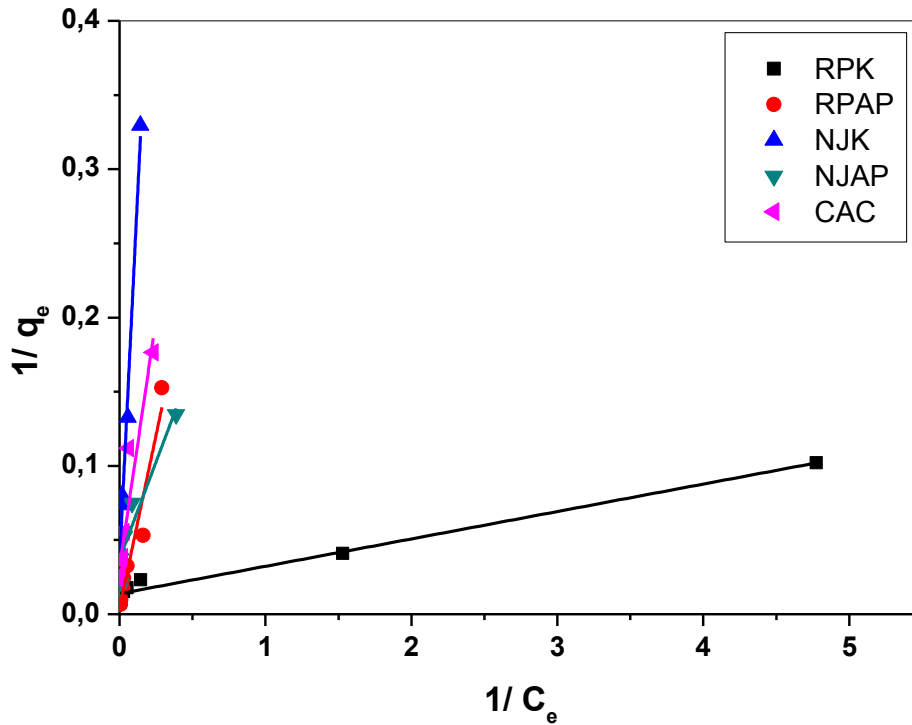


Figure 42 : Linéarisation des équations de Langmuir pour l'adsorption du BRSM sur charbons actifs examinés à 25°C.

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L} \quad (93)$$

Si $R_L > 1$ l'adsorption est défavorable, $0 < R_L < 1$ l'adsorption est favorables et si $R_L = 0$ l'adsorption est irréversible. Le tracé de $R_L = f(C_0)$ est représenté par la Figure 43.

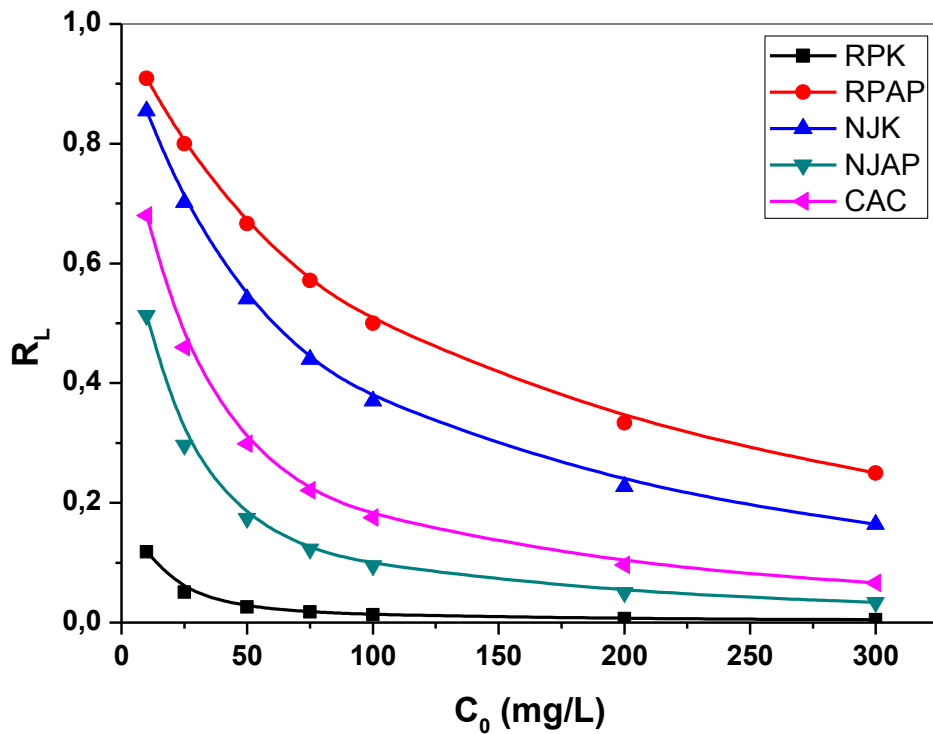


Figure 43 : Effet de la concentration du colorant BRSM sur le paramètre d'équilibre R_L .

Pour l'ensemble des charbons actifs étudiés, on trouve des valeurs de R_L inférieures à l'unité, ce qui montrent bien une adsorption favorable du BRSM par les matériaux examinés.

X.9.3 Isotherme de Freundlich

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important. Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Freundlich [130] :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (94)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (95)$$

K et $1/n$ sont des constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement. Les paramètres de Freundlich K_F et n ont été déterminés graphiquement en exprimant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ (Figure 44).

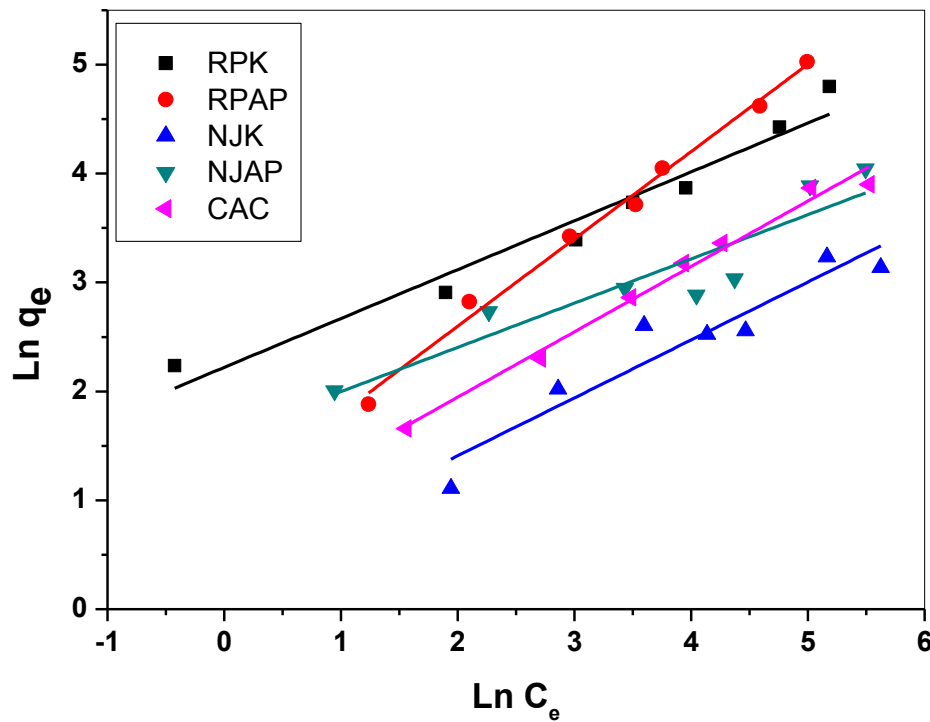


Figure 44 : Linéarisation des équations de Freundlich pour l'adsorption du BRSM sur charbons actifs examinés à 25°C.

X.9.4 Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin [131] Figure 45 suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich). Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites les plus adsorbant.

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln C_e + \frac{RT}{b_T} \ln K_T \quad (96)$$

$$B_T = \frac{RT}{b_T} \quad (97)$$

T est la température (K), R est la constante des gaz (8,314 J/ mol.K). La constante B_T (J/mol) est liée à la chaleur d'adsorption.

La courbe de q_e versus Ln C_e permet la détermination des constantes isotherme de B_T et K_T partir de la pente et l'interception, respectivement.

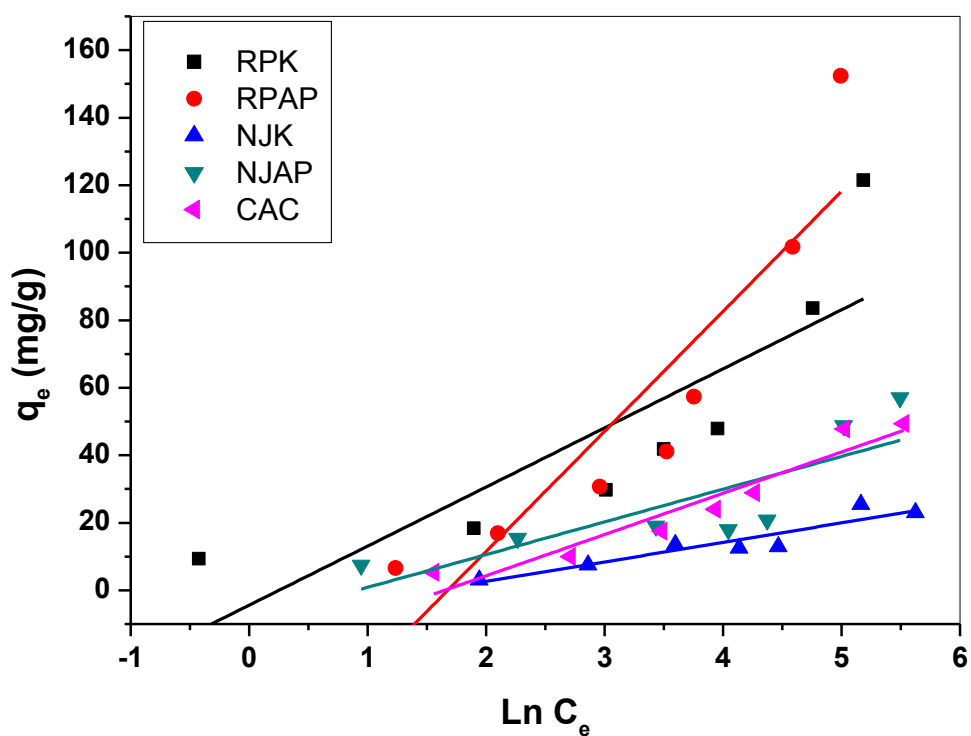


Figure 45 : Linéarisation des équations de Temkin pour l'adsorption du BRSM sur charbons actifs examinés à 25°C

Les valeurs des paramètres du Langmuir, Freundlich et Temkin sont récapitulées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Les constantes des isothermes d'adsorption du BRSM sur les matériaux étudiés.

	RPK	RPAP	NJK	NJAP	CAC
Langmuir					
Q_m (mg/g)	128,21	196,08	28,49	37,04	45,66
K_L (L/mg)	0,065	0,010	0,020	0,095	0,025
R^2	0,964	0,995	0,973	0,961	0,967
Freundlich					
K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	21,13	2,70	1,41	4,91	2,84
n	2,92	1,25	1,83	2,46	1,94
$\frac{1}{n}$	0,34	0,802	0,54	0,406	0,51
R^2	0,967	0,992	0,913	0,862	0,944
Temkin					
K_T (L/mg)	4,261	0,187	0,223	0,402	0,292
B_T	17,39	35,55	6,01	9,69	9,51
R^2	0,890	0,827	0,945	0,691	0,907

Pour le cas des charbons actifs issus des noyaux de jujubes NJK et NJAP et aussi pour le charbon actif commercial CAC, le modèle de Langmuir est celui qui décrit le mieux les données expérimentales, avec un coefficient de détermination de 0,973 ; 0,961 et 0,967 ; respectivement. Selon le modèle de Langmuir, les valeurs de Q_m et K_L présentées dans le Tableau 18 indiquent qu'il y a adsorption du colorant BRSM avec formation d'une monocouche à la surface du charbon actif [132]. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites bien définis du charbon actif, susceptibles de ne fixer qu'une seule molécule (processus d'adsorption de type chimisorption). En revanche, pour les charbons actifs issus du rachis de palmier, les deux modèles (Langmuir et Freundlich) décrivent bien les données expérimentales avec des coefficients de détermination pour RPK de 0,964 et 0,967, et pour RPAP de 0,995 et 0,992 ; pour les modèles de Langmuir et Freundlich, respectivement (Tableau 18). Selon le modèle de Freundlich, l'adsorption s'effectue sur les sites hétérogènes avec des énergies de fixation différentes et prévoit la formation de plus d'une monocouche d'adsorption. Les valeurs des constantes de Freundlich $1/n$ étant comprises entre 0,1 et 1

(Tableau 18), nous pouvons conclure que l'adsorption du BRSM sur les charbons actifs peut être décrite à la fois par les deux modèles étudiés [14, 133].

Les capacités d'adsorption maximales des charbons actifs sur le BRSM sont de 128,21 ; 196,08 ; 28,49 ; 37,04 et 45,66 mg/g pour RPK, RPAP, NJK, NJAP et CAC respectivement, en utilisant le modèle de Langmuir pour l'ensemble des charbons actifs ($R^2 > 0,96$).

D'après le Tableau 18, on remarque que la constante calculée à partir du modèle de Temkin et correspond à la chaleur d'adsorption augmente avec l'augmentation de la capacité d'adsorption maximales Q_m (mg/g), indiquant aussi l'augmentation du pouvoir d'élimination du BRSM. En revanche, on constate que les coefficients de déterminations sont faibles, et ils sont compris entre 0,691 et 0,945 pour l'ensemble des adsorbants utilisés dans cette étude.

Les résultats obtenus mettent en évidence que les charbons actifs à base de rachis de palmier, préparés dans cette étude, ont des performances intéressantes pour l'adsorption du BRSM en solution aqueuse, qui sont comparables à celles du charbon actif commercial et qui se situent comme meilleurs adsorbants fabriqués dans cette étude pour ce type de polluant, et cela malgré que le NJAP présente la plus grande S_{BET} . Le charbon actif préparé à partir du rachis de palmier et activé chimiquement par H_3PO_4 s'est révélé le plus performant des adsorbants examinés et apparaît comme un matériau très prometteur pour l'élimination à faibles coûts de ce polluant toxique [134].

X.10 Effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, en particulier sur la capacité d'adsorption. La Figure 46 nous montre l'effet du pH sur l'adsorption du BRSM par les différents charbons actifs examinés. Deux tendances de variation de la capacité d'adsorption ont été constatées.

D'une part, on constate que la capacité d'adsorption pour les charbons actifs RPAP, NJK, NJAP et CAC est au maximum à pH= 2. Lorsque le pH a augmenté de 2 à 4, la capacité a diminué, suivi d'une augmentation avec l'augmentation du pH de 4 à 10 indique que le mécanisme électrostatique et la disponibilité des sites d'adsorption ne sont pas les seuls mécanismes d'adsorption du colorant dans ce système [135]. En effet, les résultats montrent que le pH acide était favorable pour l'adsorption du colorant réactif. Ces résultats corroborent les travaux menés par Ozacar et Sengil [136], le pH optimal pour l'adsorption des colorants réactifs est également à pH acide. A l'état acide, la charge positive domine la surface de

l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant [137]. Aussi, il a été rapporté que la capacité d'adsorption augmente à $\text{pH} > 7$ peut être due aux groupements neutres des charbons actifs qui sont principalement le groupement phénolique ($-\text{OH}^+$) et carboxylique ($-\text{CO}-\text{OH}^+$), alors qu'il y a des groupements positifs (SO_3H^+) ou partiellement positifs de colorant qui interagissent avec le (OH^-) de la solution [138]. Ce phénomène a été clairement observé dans d'autres études, comme l'adsorption du colorant réactif jaune FG sur le charbon actif [101]. Par ailleurs, à pH basique malgré la présence des ions OH^- , on constate que la capacité est supérieure par rapport au pH neutres, donc on peut dire il existe une attraction entre les colorants et l'adsorbant et il n'y a pas une compétition entre les ions OH^- et les anions des colorants à pH basique.

D'autre part, la capacité d'adsorption de RPK augmente progressivement lorsque la plage de pH est comprise entre 2 et 8 ou elle atteint son maximum, et décroît à pH supérieur à 8. Le résultat montre que la capacité d'adsorption du colorant atteint son maximum en milieu basique et son minimum en milieu acide. Cette différence de taux d'adsorption pourrait s'expliquer par la variation entre les propriétés de surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'adsorbat. Des résultats similaires ont été rapportés dans diverses adsorptions de colorants par d'autres adsorbants [139].

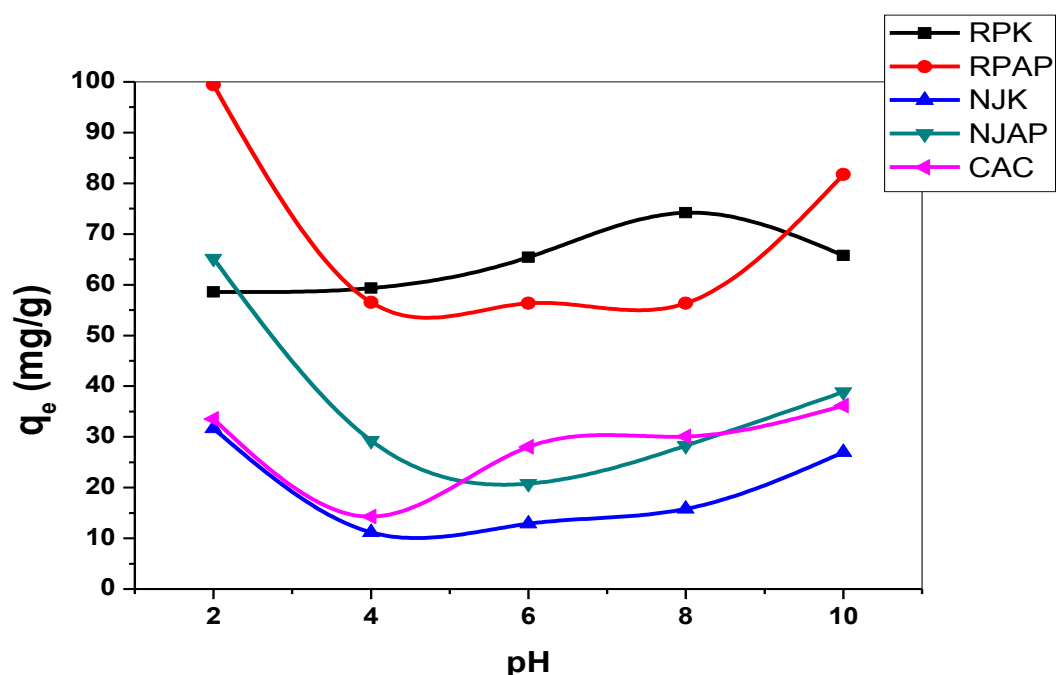


Figure 46 : Influence du pH sur l'adsorption du colorant BRSM.

X.11 Effet de la température

Pour tester l'influence de la température de la solution sur l'adsorption du BRSM sur les charbons actifs étudiés, des essais à température de 298, 308 et 318 K ont été réalisés. Les résultats montrent (Figure 47) que les taux de réduction du colorant se sont améliorés par augmentation de la température, dépassant les 85% pour les matériaux issus de rachis de palmier (RPK et RPAP). L'amélioration de la capacité d'adsorption du colorant accompagnée de l'augmentation de la température révèle que l'adsorption du BRSM sur les charbons actifs examinés est une réaction endothermique. Cela peut être expliqué par le fait que la montée en température engendre une augmentation de la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et dans les pores internes de l'adsorbant en raison de la diminution de la viscosité de la solution [140, 141]. L'augmentation de la capacité d'adsorption peut être attribuée aussi à l'interaction chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant, et à la création de nouveaux sites d'adsorption à plus haute température [142].

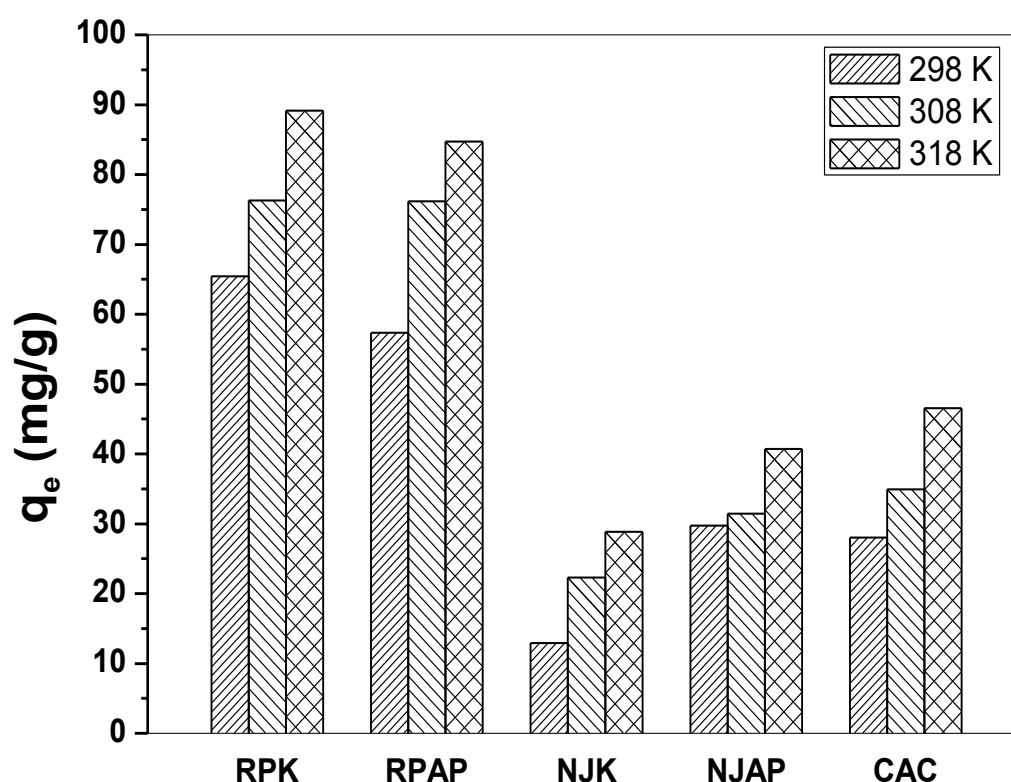


Figure 47 : Influence de la température sur l'adsorption du BRSM sur les charbons actifs examinés

X.12 Paramètres thermodynamiques

Les courbes $\ln K_c = f(1/T)$ présentées sur la Figure 48 sont des droites dont la pente nous donnera la valeur de l'enthalpie ΔH° et l'ordonnée à l'origine donnera ΔS° . Enfin l'enthalpie libre ΔG° est calculée à partir de la relation (2). Les valeurs des paramètres thermodynamiques calculées sont regroupées dans le Tableau 19.

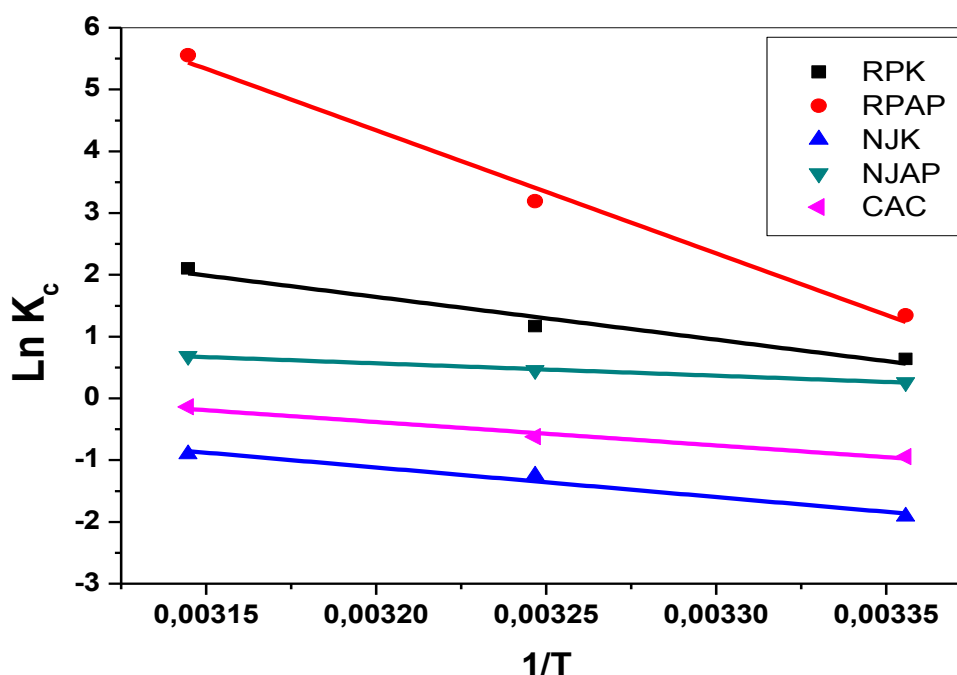


Figure 48 : La relation entre $\ln K_c$ et $1/T$ pour l'adsorption du BRSM par les charbons actifs testés.

Tableau 19 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BRSM

	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (KJ/mol)			R^2
			298 K	308 K	318 K	
RPK	57,6	197,8	-1,58	-2,99	-5,56	0,968
RPAP	56,0	190,7	-0,73	-2,97	-4,53	0,988
NJK	39,8	118,1	-4,73	-3,19	-2,39	0,974
NJAP	38,0	116,6	-3,32	-1,99	-1,00	0,994
CAC	31,6	97,8	-2,34	-1,60	-0,37	0,981

Les résultats obtenus de l'influence de la température sur l'adsorption du BRSM par les charbons préparés montrent un effet marqué de la température sur la capacité d'adsorption. L'effet de la température a pour incidence de faire varier les forces physiques mises en jeu, ce qui nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques.

En effet, les valeurs négatives de ΔG° à différentes températures examinées indiquent la nature spontanée du processus d'adsorption. Les valeurs de ΔH° se sont avérées positives, indiquant que le processus est endothermique, ainsi qu'une température plus élevée facilite l'adsorption. En outre, les valeurs positives de ΔS° montrent que l'adsorption du BRSM par les charbons actifs testés passe d'un état ordonné à un état aléatoire en surface [143], et que les molécules du BRSM restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution au cours de processus d'adsorption. Similaire résultats thermodynamiques ont été rapportés pour l'adsorption du réactif Black 5 sur la biomasse d'écorce d'orange [144].

X.13 Désorption régénération des charbons actifs

Le test de désorption du colorant BRSM à 25°C à partir des charbons actifs étudiés indique que l'ensemble des matériaux sont peu désorbés à basse température. Les pourcentages de désorption du colorant BRSM dans l'eau distillée à 25°C sont de 7,4% et 9,2% pour RPK, NJK, alors qu'ils sont entre 0,1% et 1% pour RPAP, NJAP et CAC, respectivement. Tandis que les mêmes résultats ont été observés en utilisant de l'eau chaude à 45°C durant 36 h. Par conséquent, ces résultats indiquent que la désorption du colorant BRSM dans l'eau distillée n'est pas applicable. Un comportement similaire a été observé pour la désorption de BB9 et AB74 par des charbons actifs [16].

Les résultats obtenus de l'étude de la désorption du BRSM œuvre à adopter d'autres méthodes de recyclage des adsorbants utilisés pour les réutiliser encore une fois dans le processus d'adsorption. Pour cet effet, la régénération par voie thermique a été expérimentée dans le but d'étudier l'impact de cette méthode sur la porosité des matériaux, d'une part ; d'autre part, la revalorisation des matériaux recyclés par un essai d'adsorption du BRSM 100 mg/L à 25°C pendant 24h de contact, suivi d'une mesure de la quantité adsorbée.

Pour régénérer les échantillons utilisés, la surface des matériaux a été tout d'abord saturée par le colorant BRSM 100 mg/L. Le Tableau 20 récapitule les résultats issus de l'étude de la régénération thermique. D'après le tableau, les taux d'élimination du BRSM avant la régénération sont : 55,6%, 57,3%, 19,5%, 30,2% et 23,4% pour RPK, RPAP, NJK, NJAP et CAC, respectivement. Après cela, la méthode thermique de régénération a été appliquée par la

pyrolyse des matériaux pour éliminer le colorant BRSM adsorbé. Les taux d'élimination de BRSM par les charbons actifs régénérés sont respectivement de 48,5%, 48,4%, 30,9%, 21,4% et 28,8% en utilisant les RPK, RPAP, NJK, NJAP et CAC traités.

Par ailleurs, comme on peut le déduire du Tableau 20, les résultats montrent une faible perte de masse résultant du traitement thermique pour tous les échantillons testés, à l'exception du NJAP (17,3%).

En effet, lors du traitement thermique, plusieurs comportements ont été constatés:

- Une augmentation de la surface spécifique (S_{BET}) observée pour RPK résultant de la régénération accompagnée d'une diminution du taux d'élimination du BRSM et qui peut être due à la réorganisation structurale de la matière carbonée et à la perte de masse durant l'étape de la pyrolyse [16].
- Une diminution de la surface spécifique (S_{BET}) observée pour le charbon issu de la régénération du NJK. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une partie de la molécule du colorant a été transformée pendant le traitement thermique et qui devient une partie de la structure traitée de du charbon actif [145].
- Une diminution de la surface spécifique (S_{BET}) constatée pour les matériaux résultant de la régénération du RPAP et NJAP accompagnée d'une diminution du pouvoir adsorbant des échantillons régénérés. Cette réduction des capacités d'adsorption peut être expliqué par l'accumulation de carbone (lors de la réaction/dégradation thermique du BRSM) qui bloque les sites d'adsorption lorsque les espèces de carbone se forment et se déposent à la surface du matériau [146].
- Une amélioration de la surface spécifique (S_{BET}) et du taux d'élimination du BRSM observées pour le charbon actif commercial.

Les résultats obtenus montrent que la perte de masse n'est pas importante au cours de la régénération par voie thermique, et que ces adsorbants peuvent être réutilisés pour l'adsorption du BRSM.

Tableau 20 : Etude comparative de l'adsorption du colorant BRSM avant et après la régénération thermique

	RPK	RPAP	NJK	NJAP	CAC
Perte de masse (%)	7,7	4,1	10,4	17,3	6,6
Avant régénération					
Elimination BRSM %	55,6	57,3	19,5	30,2	23,4
S _{BET} (m ² /g)	1160	1283	898	1896	1010
Après régénération					
Elimination BRSM %	48,5	48,4	30,9	21,4	28,8
S _{BET} (m ² /g)	1310	992	798	757	1228

X.14 Application environnementale

L'objectif de cette partie est d'étudier la performance des charbons actifs préparés pour le traitement des effluents d'une teinturerie (Eurl. GTF sis à Ghardaia) et qui sont considérés comme rejets réels (RR). Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Adsorption du RR sur les charbons actifs étudiés

	RPK	RPAP	NJK	NJAP	CAC
RR% élimination (24 h)	60,7	81,5	8,7	69,4	10,4
RR% élimination (48 h)	86,5	89,4	47,5	73,6	16,2

Comme on peut le constater, le pourcentage d'élimination du RR s'est amélioré relativement avec le temps pour les charbons actifs avec KOH (RPK et NJK), mais d'une façon générale, le facteur de temps de contact joue un rôle positif dans le processus d'adsorption. Cette capacité d'élimination augmente pour atteindre 86,5 ; 89,4 ; 47,5 ; 73,6 et 16,2% pour RPK, RPAP, NJK, NJAP et CAC, respectivement après 48h de contact adsorbant/adsorbat.

Evidemment, un bon accord a pu être observé entre les valeurs de RR% élimination obtenues et celles déterminées pour l'adsorption du colorant BRSM. En effet, les données expérimentales obtenues indiquent la bonne capacité d'adsorption des charbons actifs dérivés du rachis de palmier (RPK et NJAP) pour éliminer le colorant BRSM et le RR en solution aqueuse ce qui confirme que les rachis de palmiers présentent de bonnes performances pour

être une source de charbons actifs dotés d'une grande capacité de traitement des effluents textiles [147, 148].

XI. Etude de la voie de la valorisation thermochimique

L'ensemble de cette partie d'étude a été réalisé dans le laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB) à Epinal, France. Les résultats vont être exposés suivant le schéma en dessous :

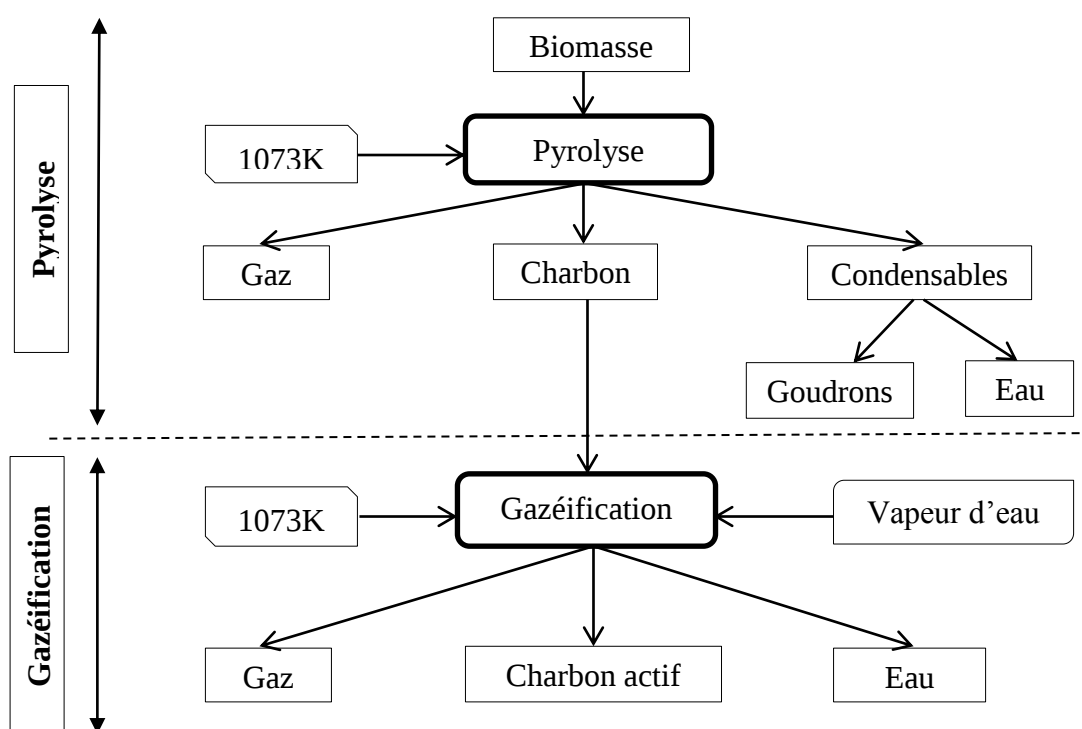


Figure 49 : Schéma représentatif de la biomasse au charbon actif.

XI.1 Caractérisation de la matière solide

XI.1.1 Analyse élémentaire et ATG

Les résultats d'analyse élémentaire et analyse immédiate (ATG) pour les biomasses étudiées, les charbons obtenus du procédé de pyrolyse et les charbons actifs issus du procédé de gazéification sont représentés dans le Tableau 22.

D'après les résultats récapitulés dans Tableau 22, toutes les biomasses examinées (bois, rachis de palmier et noyaux de jujubes) sont principalement constituées de carbone et d'oxygène, et moins d'hydrogène et d'azote ; l'azote est très faible (<0,4% de masse). Ces valeurs sont en accord avec la littérature concernant la biomasse [110] et les déchets agricoles [149-151].

Tableau 22 : Résultat d'analyse élémentaire et analyse immédiate des matériaux

	Analyse élémentaire				ATG		
	C%	O%	N%	H%	MV	CF	TC
Bois	49,2	43,9	0,1	6,3	ND	ND	ND
B 800	92,6	3,4	0,2	0,7	ND	ND	ND
BCA45	87,0	0,8	0,3	0,7	ND	ND	ND
BCA55	87,0	0,8	0,3	0,7	ND	ND	ND
RP	46,1	44,4	0,4	5,4	72,9	23,4	3,7
RP 800	73,4	6,1	0,5	0,9	12,0	68,9	19,1
RPCA45	69,1	3,4	0,4	0,8	11,5	62,1	26,4
RPCA55	67,3	2,8	0,3	0,7	11,8	59,3	28,9
RPCA70	51,7	6,0	0,3	0,9	6,2	52,7	41,2
RPCA80	51,7	6,0	0,3	0,9	6,2	52,7	41,2
NJ	49,3	43,4	0,2	6,2	71,1	28,1	0,8
NJ 800	86,3	3,1	0,4	1,6	8,2	83,2	8,6
NJCA30	91,8	0,4	0,2	0,7	6,9	86,2	6,9
NJCA45	90,1	0,4	0,1	0,8	7,3	84,1	8,6
NJCA50	90,1	0,4	0,1	0,8	7,3	84,1	8,6
NJCA55	91,7	0,7	0,2	0,9	7,3	86,2	6,5

Comme on peut s'y attendre, le taux de carbone (C%) a augmenté sous l'effet de la pyrolyse à 800°C, accompagné d'une diminution du taux oxygène et celui d'hydrogène indiquant que les gaz produits lors de la pyrolyse sont principalement composés d'hydrogène et d'oxygène. Ces résultats sont classiques en ce qui concerne le processus de pyrolyse [150, 152, 153]. Compte tenu de l'azote, son taux augmente légèrement, indiquant une concentration d'azote pendant l'étape de pyrolyse. Ce comportement a déjà été observé sur le bois [150] et sur les déchets de bois [69].

Durant l'étape de la gazéification, la teneur en hydrogène est plus ou moins stable, tandis que la teneur en oxygène diminue considérablement sauf pour les rachis de palmier. Le charbon actif produit contient donc principalement du carbone et des cendres. Même si les cendres pouvaient se volatiliser au cours du processus d'activation, la dégradation du carbone entraîne une diminution de la teneur globale en carbone du charbon actif par rapport au charbon inactivé.

Les résultats obtenus de l'analyse immédiate donnent les valeurs de la teneur en matière volatils (MT), en carbone fixé (CF) et en taux de cendres (TC). Les données des biomasses

examinées sont très similaires et constituent des valeurs classiques vis-à-vis la biomasse lignocellulosique [112, 151]. La seule différence observée concerne la teneur en cendres du rachis de palmier, qui avoisine les 4%. On s'attend donc à ce que la teneur en cendres du charbon inactivé et du charbon activé de cette matière première contienne une teneur en cendres largement supérieure à celle observée dans d'autres biomasses ; notamment les noyaux de jujubes, comme le confirme la mesure des cendres.

L'étape de pyrolyse conduit à une diminution drastique des teneurs en matières volatiles tandis que celles en carbone fixe et en cendres augmentent. Concernant l'étape de gazéification, les teneurs en matières volatiles sont plus ou moins in affectées, tandis que les teneurs en cendres augmentent alors que les teneurs en carbone fixe diminuent (principalement pour les rachis de palmier en raison d'une teneur initiale élevée en cendres).

XI.1.2 Rendement énergétique des matériaux solides

Les valeurs déterminées expérimentalement des pouvoirs calorifiques supérieurs (PCS), les valeurs calculées des pouvoirs calorifiques inférieurs (PCI) et les valeurs des PCSs calculées à l'aide de la méthode de Vandrlek [96] sont présentées dans le Tableau 23. Comme on peut le constater, le bois et les noyaux de jujubes ont des valeurs très proches par rapport aux rachis de palmier. Ce point peut être expliqué par la teneur élevée en cendres dans le cas des rachis de palmier. Comme prévu, l'étape de pyrolyse conduit à une augmentation des valeurs des pouvoirs calorifiques à cause de la forte élimination de l'hydrogène et de l'oxygène par rapport au carbone ; le composant le plus énergétique. Les valeurs atteintes dans cette étape sont en accord avec la littérature [110, 150]. Cependant, les valeurs des pouvoirs calorifiques diminuent au cours de l'étape d'activation pour l'ensemble des matériaux, ceci est dû à l'augmentation du taux de cendres. Plus le burn-off est élevé, plus le taux de cendres est élevé et plus la valeur du pouvoir calorifique est basse, sauf pour NJCA45.

Les valeurs des pouvoirs calorifiques supérieurs ont été calculées également à partir de la méthode de Vandrlek en suivant l'équation (21). L'idée était d'évaluer la précision de ce modèle de calcul théorique pour différents types de combustibles. A partir des résultats obtenus, il semble que cette méthode permet d'ajuster avec précision les pouvoirs calorifiques de la biomasse et de ses charbons non activés. Par contre, la précision de ladite méthode est inférieure pour les charbons activés, donc elle n'est pas suffisante.

Tableau 23 : Résultats des pouvoirs calorifiques

	Biomasse				Charbon			Charbon actif			
	PCI	PCS sec mesuré	PCS sec Vandralek		PCI	PCS sec mesuré	PCS sec Vandralek		PCI	PCS sec mesuré	PCS sec Vandralek
Bois	18135	19550	19783	W800	31615	31780	33340	BCA45	25925	26090	31649
								BCA55	ND	ND	ND
Rachis de palmier	16075	17290	17616	PR800	26308	26500	26385	RPCA45	26076	26250	25065
								RPCA55	ND	ND	ND
								RPCA70	21844	22000	24383
								RPCA80	19908	20100	18674
Noyaux de jujubes	18320	19725	19807	SJ800	32830	33200	32164	NJCA30	30184	30351	33394
								NJCA45	31328	31504	32846
								NJCA50	19946	20154	33548
								NJCA55	ND	ND	ND

XI.2 Etude de la pyrolyse des biomasses

XI.2.1 Bilan matière

Les compositions de différentes étapes de pyrolyse à 1073 K (800°C) du bois (B 800), de rachis de palmier (RP 800) et de noyaux de jujubes (NJ 800) sont présentées dans le Tableau 24. Le bilan matière présente la quantité de chaque produit de pyrolyse : charbon, gaz, eau et goudrons obtenus à partir de 100 g de biomasse. L'objectif de cette étape est de valider la méthode d'analyse en déterminant les masses des produits en sortie de chaîne de pyrolyse, y compris une contribution à l'étude techno-économique.

Les hypothèses suivantes ont été posées pour réaliser les calculs des bilans matière :

- la masse de gaz non condensables prend en compte les masses de H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 et C_2H_2 .
- la masse de gaz condensables est représentée par la masse de l'eau (de constitution et non due à l'humidité de l'échantillon) et de goudrons.

Tableau 24 : Bilans matière pyrolyse pour différents biomasses étudiées.

	Masse (g)					
	Charbon	Gaz	Eau	Goudrons	Total	Masse initiale
B 800	25,0	33,0	13,5	29,7	101,2	100,0
RP 800	31,0	32,3	11,2	26,2	100,7	100,0
NJ 800	27,1	43,1	11,0	19,9	101,2	100,0

Comme on peut le constater, le bilan matière (moyenne de 3 expériences / biomasse) pour l'ensemble des matériaux est compris entre 100,7% et 101,2%, ce qui confirme la fiabilité de la méthode de quantification utilisée durant le processus de pyrolyse. Cependant, les distributions de produits du procédé de pyrolyse sont presque les mêmes pour tous les biomasses étudiées, avec une légère augmentation des quantités de gaz produits est observée pour le processus de pyrolyse des noyaux de jujubes. Par conséquent, les gaz pourraient être considérés comme le produit préféré de l'étape de pyrolyse (> 30%) suivis par les charbons. La quantité d'eau est inférieure à celle des autres produits examinés. A titre de comparaison, certaines données de la littérature dans des conditions plus ou moins similaires sont données dans le Tableau 25. Comme on peut le noter, les valeurs obtenues dans notre étude sont dans la même gamme que celles observées dans la littérature

[112, 152]. En ce qui concerne les données obtenues par [96], la différence observée (faible rendement de gaz par rapport au rendement de charbon et de condensables) est principalement due à la vitesse de chauffe (500 K/min) qui est largement élevée par rapport à notre étude (20 K/min). Cette distribution est bien connue dans le domaine de la pyrolyse de la biomasse.

Tableau 25 : Etude comparative de la pyrolyse de bois.

Température	Vitesse de chauffe (K/min)	Gaz	Charbon	Condensables		%Bilan matière	Réf
				Eau	Goudron		
800°C	> 300	63,0	16,0	18,5	2,5	100	[96]
720°C	20	28,8	19,6	37,5	14,1	100	[152]
800°C	5	14,5	26,7		49,5	90,7	[112]
800°C	90	17,5	20,8		57,4	95,7	[112]
800°C	≈ 350	52,9	15,7		27,5	96,1	[112]

XI.2.1.1 Evolution des gaz produits durant la pyrolyse

L'évolution des gaz produits pendant la pyrolyse est représentée dans la Figure 50. L'évolution de la composition des gaz suit le même comportement pour les biomasses testées ; ainsi, chaque précurseur peut produire du H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 avec différentes proportions. Selon les résultats de cette étude, le CO et le CO_2 sont les principaux composés des gaz secs récupérés à partir du bois, les rachis de palmier et les noyaux de jujubes; alors que la composition en gaz produit à partir de rachis de palmier est divisée équitablement entre CO , CO_2 et H_2 . Cependant, il a été déterminé que les teneurs en C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 à la température examinée (800°C) sont très faibles pour l'ensemble des biomasses examinées. D'autre part, les différences observées dans le rendement et la composition du gaz sont principalement dues à la nature des biomasses utilisées comme précurseurs. De plus, la composition en gaz contient de l'eau qui a été condensée en utilisant un procédé de refroidissement (voir schéma de la pyrolyse); comme on peut le noter, les gaz produits à partir des rachis de palmier contiennent plus d'eau relativement à d'autres biomasses testées.

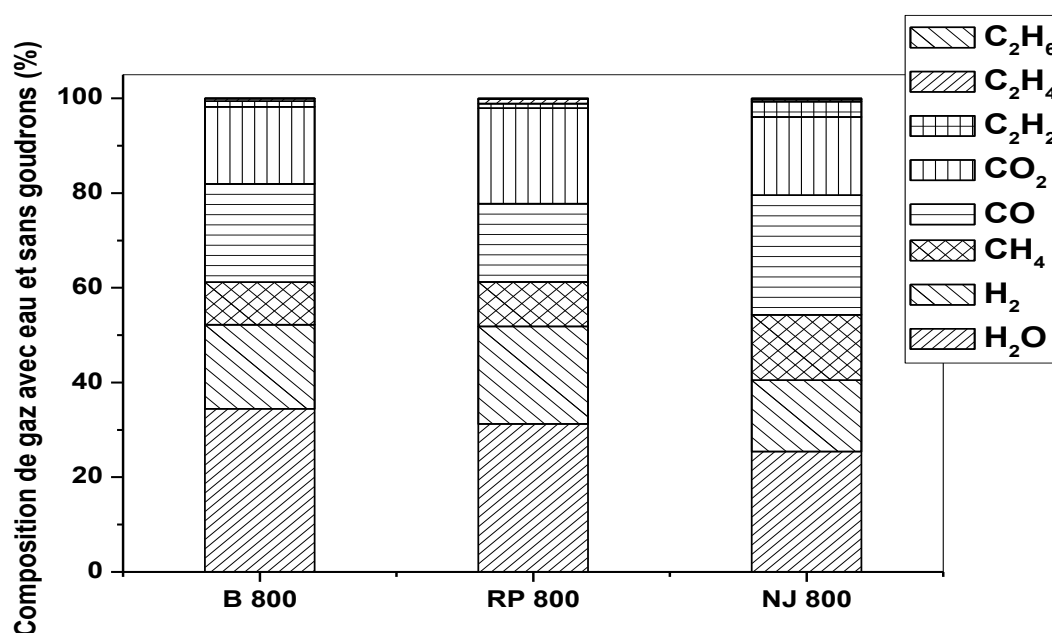


Figure 50 : Rendement des gaz produit à partir de la pyrolyse

Le volume total de gaz est représenté dans le Tableau 26. Les gaz libérés par chaque biomasse ont été analysés de manière semi-continue par analyse par chromatographie en phase gazeuse jusqu'à la composition globale du gaz. Sur une base sèche, l'eau est le produit dominant avec une masse de 0,168, 0,139 et 0,137 Nm^3/kg pour le bois, les rachis de palmier et les noyaux de jujubes, respectivement.

Tableau 26 : Etude comparative entre différents gaz produits.

	Production de gaz en Nm^3/kg		
	B 800	RP 800	NJ 800
H_2O	0,168	0,139	0,137
H_2	0,086	0,094	0,081
CH_4	0,044	0,043	0,075
CO	0,101	0,075	0,136
CO_2	0,079	0,091	0,089
C_2H_2	0,006	0,004	0,017
C_2H_4	0,003	0,005	0,002
C_2H_6	0,000	0,001	0,001
Total	0,486	0,451	0,540

Ce résultat peut être en accord avec l'interprétation de l'analyse élémentaire qui a montré que les gaz sont principalement volatilisés sous forme de H et O pendant l'étape de pyrolyse. En ce qui concerne les gaz produits à partir des noyaux de jujubes, le volume total de gaz ($0,540 \text{ Nm}^3/\text{kg}$) est supérieur à celui du bois et rachis de palmier, avec $0,136 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ pour CO ; c'est résultats sont en parfaite accord avec la littérature [152].

XI.2.2 Bilan énergie

L'énergie spécifique a été calculée pour chaque biomasse et aux différents produits de la pyrolyse en basant sur les hypothèses citées auparavant, en utilisant les résultats de l'analyse élémentaire de chaque biomasse et son produit solide (charbon) et les leurs valeurs de pouvoirs calorifiques inférieurs PCI. Les bilans énergies ont été calculés à partir de 1 kg de biomasse et ils sont représentés dans le Tableau 27.

D'après les résultats obtenus, l'énergie entrante des rachis de palmier est approximativement 16075 kJ, tandis qu'elle est aux alentours de 18000 kJ pour les autres biomasses. Les valeurs de l'énergie entrante du procédé sont presque similaires pour l'ensemble de biomasses examinées. Pour l'énergie sortante produite pour les charbons, gaz sec et condensables, le même comportement a été observé avec une valeur majeure pour le charbon suivie de condensables avec une exception enregistrée pour les produits de noyaux de jujube qui possèdent une énergie sortante du gaz sec (6601 kJ) supérieure à celle dérivée à partir du condensables (3892 kJ). Ce résultat est en accord parfait avec ce qui a été rapporté dans le bilan matière (Tableau 24) concernant le rendement en gaz libéré (43,1%) qui est plus élevé pour les noyaux de jujubes par rapport à d'autres matériaux (33% pour le bois et 32,1% pour les rachis de palmier). La répartition du rendement énergétique en tenant compte de l'énergie de procédé a montré un rendement important en gaz et condensable pour tous les matériaux testés, avec un rendement total proche de 100% pour tous les matériaux examinés.

Tableau 27 : Bilan énergie du procédé de la pyrolyse (kJ/kg biomasse sèche / %)

		B 800		RP 800		NJ 800	
		kJ/kg	%	kJ/kg	%	kJ/kg	%
Energie entrante	Biomasse	18135	94,5	16075	93,7	18320	94,5
	Procédé	1047	5,5	1088	6,3	1061	5,5
Energie sortante	Charbon	7901	41,2	8163	47,6	8888	45,9
	Gaz sec	4352	22,7	4104	23,9	6601	34,1
	Condensable	6929	36,1	4896	28,5	3892	20,1
	Gaz pyrolysé	11281	58,8	9000	52,4	10493	54,1
	Total (gaz pyrolysé + Charbon)	19182	100,0	17163	100,0	19381	100,0
Energie récupérable du procédé de pyrolyse		10234	53,4	7912	46,1	9432	48,7

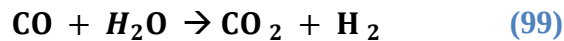
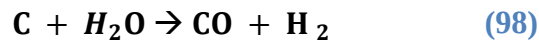
XI.3 Etude de la gazéification des charbons

XI.3.1 Bilan matière

Les résultats sont résumés dans le Tableau 28. On constat que le bilan matière de chaque matériau est proche de 100% sauf pour BCA55. Les méthodes d'analyse et de quantification peuvent donc être considérées comme fiables. Dans cette étape, la masse entrante du processus est considérée comme la somme de la masse du charbon et celle d'eau nécessaires pour activer ce charbon, tandis que la masse sortante du procédé représente la somme de la masse du charbon activé et celle de gaz produit. La masse d'eau nécessaire pour le processus d'activation est calculée suivant l'équation (54), en considérant un modèle d'activation simplifié basé sur l'hypothèse que le processus d'activation s'est déroulé en deux étapes:

Réaction hétérogène: avec F_1 le débit de production de la réaction 1 (mol/s)

Réaction homogène: avec F_2 le débit de production de la réaction 2 (mol/s)



A travers cette hypothèse, on peut écrire que:

$$\text{FCO} = F_1 - F_2 \quad \rightarrow F_1 = \text{FCO} + F_2$$

$$\text{FCO}_2 = F_2 \quad \rightarrow F_1 = \text{FCO} + \text{FCO}_2$$

Le débit de consommation d'eau F (H_2O) est la somme de F_1 et F_2 , ce qui signifie que $F(\text{H}_2\text{O}) = F(\text{CO}) + 2.F(\text{CO}_2)$

Considérant que $n(\text{H}_2\text{O})$ consommé (moles) correspond à $n(\text{CO})$ produit + $2.n(\text{CO}_2)$ produit (Équation (98)).

Pour certains essais, la masse d'eau consommée a été également mesurée par la différence entre la masse d'eau injectée (durée du test x débit d'eau) et une masse prélevée pour vérifier les hypothèses du modèle de gazéification. La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de la masse d'eau nécessaire pour la gazéification montre des résultats assez similaires. Néanmoins, la procédure expérimentale de piégeage de l'eau n'est pas totalement fiable, c'est pourquoi les valeurs théoriques ont été utilisées pour le calcul du bilan matière.

Tableau 28 : Bilan matière du procédé de la gazéification

	Masse théorique nécessaire de l'eau (kg/kg)	Masse expérimentale nécessaire de l'eau (kg/kg)	Masse du charbon (kg/kg)	Masse entrante du procédé (kg/kg)	Masse des gaz générés (kg/kg)	Masse de charbon activé (kg/kg)	Masse sortante du procédé (kg/kg)	Bilan (%)
BCA45	0,979	ND	1,000	1,979	1,349	0,587	1,936	97,8
BCA55	1,028	ND	1,000	2,028	1,711	0,498	2,209	108,9
RPCA45	0,826	1.130	1,000	1,826	1,264	0,593	1,857	101,7
RPCA55	1,027	1.196	1,000	2,027	1,481	0,512	1,993	98,3
RPCA70	1,553	1.797	1,000	2,553	2,226	0,392	2,618	102,6
RPCA80	1,754	2.300	1,000	2,754	2,531	0,282	2,813	102,1
NJCA30	0,810	ND	1,000	1,810	1,092	0,667	1,759	97,2
NJCA45	1,159	ND	1,000	2,159	1,622	0,521	2,143	99,3
NJCA50	1,220	ND	1,000	2,220	1,697	0,496	2,193	98,8
NJCA55	1,336	1.420	1,000	2,336	1,879	0,427	2,306	98,7

En ce qui concerne la composition du gaz (générés lors de la gazéification) indiquée dans le Tableau 29, les principaux gaz sont H_2 , CO_2 et CO , par ordre de grandeur décroissant. Certaines traces de CH_4 ont également été observées, principalement en raison de l'élimination de l'hydrogène restant dans le charbon inactivé. La composition du gaz du BCA45 montre relativement une petite quantité de CO mais ce point est dû à un problème d'analyse de gaz.

De la même manière que pour la consommation d'eau, on peut déduire que $n(H_2)$ (moles) produite peut être calculé avec cette expression $n(H_2) \text{ produite} = n(CO) \text{ produite} + 2 \cdot n(CO_2) \text{ produite}$ conduisant à l'expression suivante : $H_2 \% = CO\% + 2 \cdot CO_2 \%$.

Comme on peut le constater aussi dans le Tableau 29, les valeurs calculées et mesurées pour la teneur en H_2 sont assez similaires pour la plupart des expériences, à l'exception de NJCA30. Ce point confirme encore une fois, la fiabilité du modèle simplifié de l'hypothèse de gazéification.

Pour le même burn-off (55%), l'intensité de la production de gaz lors des expériences d'activation permet de déterminer la cinétique d'activation et donc de comparer la réactivité des différents matériaux. Les résultats montrent que la réactivité d'activation des charbons est $RP (\approx 2\% / \text{min}) > B (\approx 1,3\% / \text{min}) \gg NJ (\approx 0,3\% / \text{min})$. La valeur inférieure de l'échantillon NJ peut être attribuée à la grande densité et à la faible porosité des grains des noyaux de jujubes par rapport au rachis de palmier et du bois, limitant la diffusion de la vapeur d'eau dans les pores de l'échantillon et donc la surface réactive en ce qui concerne la réaction d'activation (réaction 1).

Tableau 29 : La composition des gaz issus de la gazéification

%	CO_2	CO	CH_4	H_2 Mesuré	H_2 calculé
BCA45	28,30	0,01	1,03	70,67	56,60
BCA55	20,82	17,46	0,34	61,39	59,09
RPCA45	18,41	20,67	0,39	60,53	57,49
RPCA55	20,82	17,43	0,34	61,42	59,06
RPCA70	21,63	17,36	0,32	60,70	60,61
RPCA80	20,62	18,00	0,32	61,06	59,25
NJCA30	35,21	7,85	1,06	55,88	78,27
NJCA45	26,26	7,59	0,93	65,21	60,11
NJCA50	26,95	7,23	0,68	65,15	61,13
NJCA55	24,99	11,01	0,59	63,41	60,99

XI.3.2 Bilan énergie

Le procédé d'activation a été effectué par la gazéification de 15 g de charbon issu du processus de pyrolyse. Le bilan énergie de cette étape a été calculé pour une masse 1 kg de charbon (non activé). L'énergie contenue dans chaque gaz généré, l'énergie entrante, l'énergie sortante et la balance énergétique sont résumés dans le Tableau 30.

L'analyse élémentaire de chaque solide et ses pouvoirs calorifiques inférieurs PCI ont été utilisés pour déterminer les différentes énergies qui constituent le bilan énergie. L'énergie totale générés des gaz augmente avec l'augmentation du burn-off de chaque matériau. Ce résultat est attendu car l'augmentation du burn-off conduit à une augmentation de la production des gaz. Le même comportement a été observé avec l'énergie entrante dans le procédé concernant les énergies nécessaires pour la gazéification et pour chauffer l'eau. Egalement, ce résultat est attendu car plus le burn-off est élevé plus on aura besoin d'eau pour le procédé. Cependant, l'énergie mesurée du charbon activé diminue avec l'augmentation du burn-off, cela peut être attribué à la perte de masse pendant le processus de gazéification qui correspond à chaque valeur de burn-off. L'énergie nécessaire pour le processus de gazéification est divisée de manière tout à fait équivalente entre l'énergie nécessaire pour chauffer l'eau et l'énergie nécessaire pour la réaction 1 et 2. A partir des résultats obtenus, on peut observer que tous les données calculés obéissent à l'effet du burn-off.

Tableau 30 : Bilan énergie du processus d'activation

		Charbon actif « bois »				Charbon actif « rachis de palmier »								Charbon actif « noyaux de jujubes »							
		BCA45		BCA55		RPCA45		RPCA55		RPCA70		RPCA80		NJCA30		NJCA45		NJCA50		NJCA55	
NRJ contenue dans chaque gaz	CO ₂	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0
	CO	2	0,0	5144	14,3	5248	15,6	5130	14,8	7527	19,3	9021	22,1	1375	3,5	2480	6,0	2443	5,8	4082	9,5
	CH ₄	795	2,1	260	0,7	259	0,8	260	0,7	364	0,9	417	1,0	490	1,3	803	1,9	602	1,4	572	1,3
	H ₂	16288	42,5	14232	39,7	12093	35,9	14228	40,9	20707	53,0	24070	58,9	7705	19,9	16756	40,4	17325	41,4	18497	42,9
	Total	17084	44,6	19637	54,7	17601	52,2	19619	56,4	28598	73,2	33508	82,0	9569	24,7	20039	48,3	20370	48,7	23151	53,7
NRJ entrante du procédé	Charbon initial	31615	82,5	27400	76,4	26308	78,1	26308	75,6	26308	67,4	26308	64,4	32832	84,7	32832	79,2	32832	78,4	32832	76,1
	Réaction d'activation	2452	6,4	4032	11,2	3645	10,8	4024	11,6	6018	15,4	6945	17,0	2418	6,2	3605	8,7	3747	9,0	4499	10,4
	Chauffer eau	4241	11,1	4454	12,4	3735	11,1	4448	12,8	6724	17,2	7595	18,6	3509	9,1	5021	12,1	5285	12,6	5784	13,4
	Procédé d'activation	6694	17,5	8486	23,6	7380	21,9	8472	24,4	12742	32,6	14539	35,6	5926	15,3	8626	20,8	9032	21,6	10283	23,9
NRJ sortante du procédé	Charbon actif	18503	48,3	15700	43,8	14769	43,8	12420	35,7	7245	18,6	5212	12,8	22151	57,2	17032	41,1	16226	38,8	14247	33,0
	Gaz générés	17084	44,6	19637	54,7	17601	52,2	19619	56,4	28598	73,2	33508	82,0	9569	24,7	20039	48,3	20370	48,7	23151	53,7
	Total	35587	92,9	35337	98,5	32369	96,1	32039	92,1	35843	91,8	38720	94,8	31721	81,8	37071	89,4	36596	87,4	37398	86,7
NRJ récupérée du procédé d'activation		10391	27,1	11151	31,1	10221	30,3	11147	32,0	15856	40,6	18969	46,4	3643	9,4	11413	27,5	11338	27,1	12868	29,8

XI.4 Etude du procédé global (Activation- Gazéification)

XI.4.1 Bilan matière global

En tenant compte du bilan matière de chaque procédé, on peut déduire le bilan matière global du processus global de production de charbon actif à partir de la biomasse, et qui sera utile en tant que données à exploiter pour une future étude techno-économique. Ce bilan a été établi à partir du 100 g de biomasse de départ. Les résultats de cette étude sont représentés dans le Tableau 31. Pour le même burn-off (55%), les rachis de palmier permettent un meilleur rendement en charbon actif à 15,9% (RPCA55) que le bois et les noyaux de jujubes, qui produisent respectivement 12,5 (BCA55) et 11,6% (NJCA55) du charbon actif. Ce résultat est en parfait accord avec la production de gaz sec qui est plus élevée pour NJCA55.

Un diagramme de Sankey est utilisé dans la Figure 51 pour faciliter la compréhension du Tableau 31, le cas de RPCA55 est pris comme exemple représentatif.

Tableau 31 : Bilan de la matière globale du processus de production de charbon actif à partir de biomasse (g ou wt%)

	B 800	RP 800	NJ 800
Matière première sec	100	100	100
Charbon de pyrolyse	25,0	31,0	27,1
Gaz de pyrolyse	76,3	69,7	74,1
Gaz sec	33,0	32,3	43,1
Condensable	43,3	37,4	31,0
Eau	13,5	11,2	11,0
Goudrons	29,8	26,2	19,9
Total de pyrolyse	101,3	100,7	101,2
Delta de pyrolyse	1,3	0,7	1,2

	BCA45	BCA55	RPCA45	RPCA55	RPCA70	RPCA80	NJCA30	NJCA45	NJCA50	NJCA55
Eau néc. Pour l'activation	24,5	25,7	26,8	31,9	48,2	54,5	21,9	31,4	33,1	36,2
Masse entrante dans l'activation	49,5	50,7	57,8	62,9	79,2	85,6	49,0	58,5	60,1	63,2
Charbon actif	14,7	12,5	18,4	15,9	12,2	8,8	18,1	14,1	13,4	11,6
Gaz d'activation	33,7	42,8	39,2	46,0	69,1	78,5	29,6	43,9	45,9	50,9
Total activation	48,4	55,2	57,6	61,9	81,3	87,3	47,6	58,0	59,4	62,4
Delta activation	1.1	-4.5	0.2	1.1	-2.0	-1.7	1.4	0.5	0.8	0.8

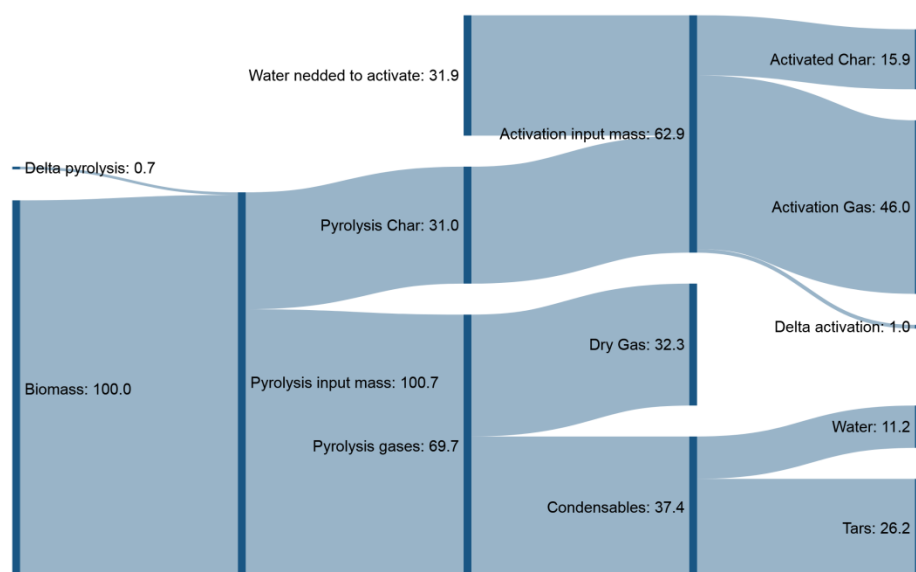


Figure 51 : Diagramme de Sankey du bilan matière global du procédé (cas de RPCA55).

XI.4.2 Bilan énergie global

L'énergie générée par la conversion de 1 kg de biomasse en charbon actif et énergie pour les biomasses examinées a été obtenue en basant sur des hypothèses présentées ci-dessus. Le Tableau 32 (exprimé en kJ et en %) résume les données de procédé globales de la production de charbon actif et de l'énergie à partir de biomasse, et qui peuvent contribuer dans une future étude technico-économique du procédé. Pour faciliter la compréhension des valeurs présentées dans le Tableau 32, un diagramme de Sankey est illustré dans la Figure 52, prenant RPCA55 comme exemple représentatif.

A partir de 1 kg de biomasse, il est donc possible de produire 159 ; 125 et 116 g de RPCA55, BCA55 et NJCA55, respectivement, tout en produisant suffisamment d'énergie pour autoalimenter le processus global et même un excès qui représente respectivement 11371 (70,7% d'énergie initiale contenue dans la biomasse), 13021 (71,8%) et 12915 kJ (70,5%), ce qui indique que le bilan énergie global est positif. Par conséquent, ce procédé est efficace pour la production du charbon actif et de l'énergie. Néanmoins, ces valeurs sont sous-estimées compte tenu du fait que la biomasse doit être séchée et que l'efficacité des différents réacteurs n'est pas de 100%.

Tableau 32 : Bilan énergie global du procédé de production du charbon actif à partir de biomasse (kJ/kg de biomasse sèche / %)

		Bois				Rachis de palmier								Noyaux de jujubes									
Procédé de pyrolyse	NRJ entrante	Biomasse	18135	100					16075	100				18320	100								
		Procédé	1047	5,8					1088	6,8				1061	5,8								
	NRJ sortante	Charbon	7901	43,6					8163	50,8				8888	48,5								
		Gaz sec	4352	24,0					4104	25,5				6601	36,0								
		Condensable	6929	38,2					4896	30,5				3892	21,2								
		Gaz de pyrolyse	11281	62,2					9000	56,0				10493	57,3								
		Total (gaz de pyrolyse + charbon)	19182	105,8					17163	106,8				19381	105,8								
	NRJ récupérable du procédé de pyrolyse	10234	56,4					7912	49,2				9432	51,5									
		BCA45		BCA55		RPCA45		RPCA55		RPCA70		RPCA80		NJCA30		NJCA45		NJCA50		NJCA55			
Procédé de gazéification	NRJ entrante	Charbon initial	7901	43,6	6847	37,8	8163	50,8	8163	50,8	8163	50,8	8163	50,8	8888	48,5	8888	48,5	8888	48,5	8888	48,5	
		Réaction d'activation	613	3,4	1007	5,6	1131	7,0	1249	7,8	1867	11,6	2155	13,4	654	3,6	976	5,3	1014	5,5	1218	6,6	
		Chauffer l'eau	1060	5,8	1113	6,1	1159	7,2	1380	8,6	2086	13,0	2357	14,7	950	5,2	1359	7,4	1431	7,8	1566	8,5	
		Procédé d'activation	1673	9,2	2121	11,7	2290	14,2	2629	16,4	3954	24,6	4512	28,1	1604	8,8	2335	12,7	2445	13,3	2784	15,2	
	NRJ sortante	Charbon actif	4624	25,5	3923	21,6	4583	28,5	3854	24,0	2248	14,0	1617	10,1	5996	32,7	4611	25,2	4392	24,0	3857	21,1	

<i>Gaz générés</i>	4269	23,5	4907	27,1	5461	34,0	6088	37,9	8874	55,2	10398	64,7	2590	14,1	5425	29,6	5514	30,1	6267	34,2
NRJ récupérable du procédé de gazéification	2597	14,3	2787	15,4	3172	19,7	3459	21,5	4920	30,6	5886	36,6	986	5,4	3089	16,9	3069	16,8	3483	19,0
NRJ récupérable du procédé global	12831	70,8	13021	71,8	11084	68,9	11371	70,7	12832	79,8	13798	85,8	10418	56,9	12521	68,3	12501	68,2	12915	70,5

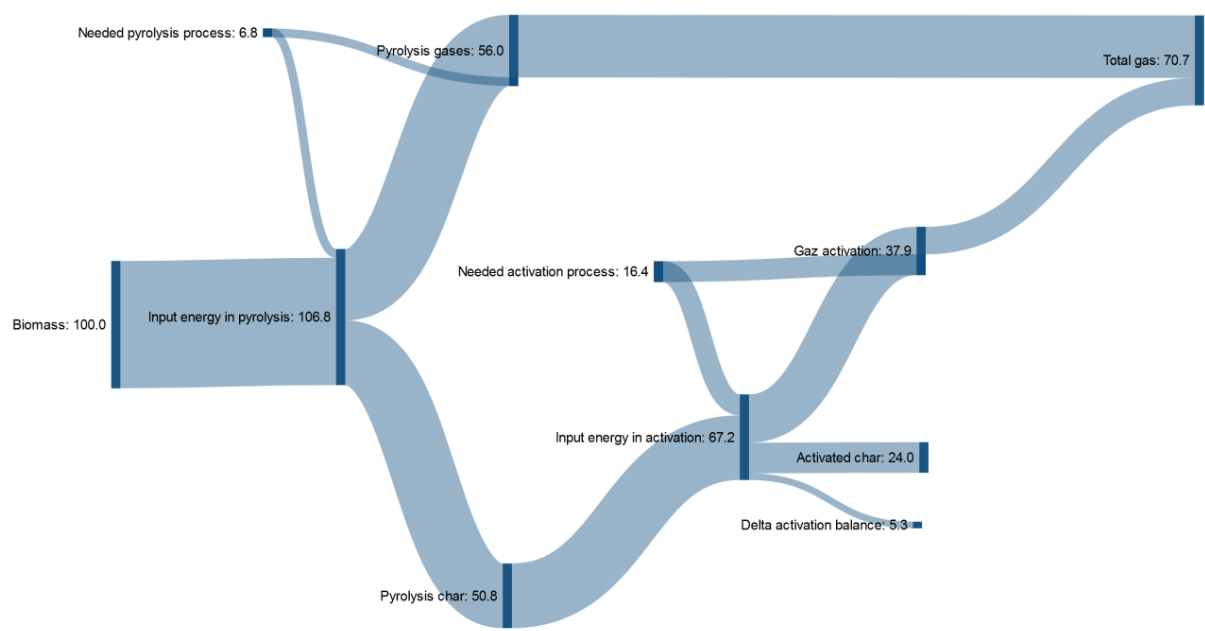


Figure 52 : Diagramme de Sankey du bilan énergie global du procédé (cas de RPCA55).

XII. Conclusion générale

Ce travail de recherche avait pour objectif de valoriser, d'élaborer, de caractériser et d'évaluer les performances de nouveaux types de biomasses disponibles localement telles que le rachis de palmier et les noyaux de jujubes, par le biais d'une activation chimique par KOH et H₃PO₄ suivi d'une application par adsorption sur les matériaux synthétisés de colorant commercial qui représente un enjeu environnemental majeur dans le pays, d'une part ; et d'autre part, par le biais d'une valorisation thermochimique des deux biomasses en utilisant un procédé de pyrolyse de biomasse suivi d'une gazéification par la vapeur d'eau des charbons issus de la pyrolyse. Dans la première partie, les biomasses et ses matériaux dérivés ont été caractérisés par plusieurs méthodes, alors que dans la deuxième partie, un charbon actif commercial a fait l'objet d'une étude comparative par rapport aux charbons actifs fabriqués pour l'adsorption d'un colorant de textile, tandis que dans la troisième partie d'étude on a utilisé le bois comme référence vu que son large exploitation pour l'étude de la valorisation thermochimique des biomasses examinées.

La première partie de l'étude consacrait à optimiser la porosité (en terme de surface spécifique de BET, analyse élémentaire, spectroscopie électronique à balayage, analyses thermogravimétriques, FTIR, dosage de Boehm et pH_{PZC}) des charbons actifs préparés à partir des rachis de palmier et de noyaux de jujubes par activation chimique en utilisant comme agents activant KOH et H₃PO₄. En effet, les résultats obtenus ont montré que :

- La nature de la biomasse et de l'agent activant (KOH, H₃PO₄) ont un effet important sur le rendement et sur la texture poreuse des charbons actifs (micro, mésoporeux) d'où la nécessité de faire une optimisation pour chaque biomasse ;
- L'activation chimique par H₃PO₄ produit des matériaux mésoporeux ($V_{\text{Més}} > 83\%$) avec des surfaces spécifiques S_{BET} très développées ($S_{\text{BET}} = 1280$ et $1896 \text{ m}^2/\text{g}$) ;
- L'activation chimique par KOH produit des matériaux plus au moins microporeux ($V_{\text{Micro}} > 50\%$) avec des surface spécifique S_{BET} relativement inférieures ;
- L'analyse élémentaire des rachis de palmier et des noyaux de jujubes montre des précurseurs riches en carbone ce qui leurs permet de devenir des sources de charbons actifs.
- L'analyse thermogravimétrique présente des taux de cendre faibles pour les deux biomasses.
- L'activation chimique par KOH conduit à des matériaux basiques, tandis que l'activation par H₃PO₄ conduit plutôt à des matériaux acides.

La deuxième partie avait pour objectif d'étudier les performances des charbons activés chimiquement pour l'adsorption d'un colorant synthétique en solution aqueuse utilisé par les teintureries Algériennes BEZAKTIV Rouge S-MAX (BRSM). Divers paramètres tels que la concentration

initiale, la cinétique d'adsorption, l'isotherme d'adsorption, l'effet de la température et du pH de la solution, paramètres thermodynamique, la régénération des matériaux et le traitement d'un rejet réel ont été étudiés pour évaluer les performances des charbons actifs préparés.

- L'étude cinétique sur les charbons issus des rachis de palmier et de noyaux de jujubes montre que la cinétique d'adsorption du BRSM suit un modèle cinétique de pseudo second ordre avec une probable contribution des phénomènes de diffusion intra moléculaire.
- Le taux d'élimination du BRMS diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant pour l'ensemble des échantillons.
- L'étude des isothermes a indiqué que les données de l'adsorption peuvent être adéquatement modélisées à la fois par les isothermes de Freundlich et de Langmuir pour les charbons actifs issu du rachis de palmier, ce qui n'est pas le cas pour ceux issus des noyaux de jujubes qui obéissent uniquement au modèle de Langmuir. Les capacités d'adsorption maximales de 128,21 ; 196,08 ; 28,49 ; 37,4 et 45,66 mg/g sont respectivement obtenues pour RPK, RPAP, NJK, NJAP et CAC. Les performances des charbons actifs préparés à partir des rachis de palmier sont meilleures que celle du charbon actif commercial et pourraient donc être d'une grande utilité pour le traitement économique des eaux usées contenant du BRSM dans la mesure où les charbons sont faciles à préparer, proviennent de matières végétales largement disponibles et sans coûts. Le charbon actif préparé à partir du rachis de palmier et activé par H_3PO_4 révèle les meilleures performances, et pourrait être un matériau très prometteur pour l'élimination du BRSM à des coûts plus réduits.
- L'influence remarquable du pH de la solution et de la nature chimique des groupements fonctionnels de surface sur le taux d'élimination du BRSM a été constatée à pH=2 où les taux d'adsorption atteignaient le maximum pour l'ensemble des matériaux sauf pour le RPK.
- Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'adsorption est spontané. Les valeurs positives de ΔS° montrent que l'adsorption du BRSM par les charbons actifs testés passe d'un état ordonné (sur la surface de l'adsorbant) à un état aléatoire en surface, et que les molécules du BRSM restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution au cours de processus d'adsorption. Les valeurs de ΔH° se sont avérées positives, indiquant que le processus est endothermique, ainsi qu'une température plus élevée facilite l'adsorption.
- La méthode thermique de régénération a été appliquée par la pyrolyse des matériaux pour éliminer le colorant BRSM adsorbé. Les taux d'élimination de BRSM par les charbons actifs

régénérés sont respectivement de 48,5% ; 48,4% ; 30,9% ; 21,4% et 28,8% en utilisant respectivement les RPK, RPAP, NJK, NJAP et CAC traités avec une faible perte de masse lors du traitement thermique à l'exception des charbons issus des noyaux de jujubes.

- Un bon accord est observé entre les taux d'adsorption du RBSM et le rejet réel (RR), ce qui confirme encore une fois les performances des matériaux dérivés du rachis de palmier (RPK et NJAP).

Dans la troisième partie de l'étude, le travail avait pour objectif la valorisation des biomasses par les procédés thermochimiques de pyrolyse suivi de gazéification par la vapeur d'eau (Activation physique des charbons issus de la pyrolyse). La caractérisation des matériaux solide a été effectuée par ATG, analyse élémentaire et par la mesure des pouvoirs calorifiques. Pour élaborer cette étude, des bilans matières et énergies ont été établis à l'issue de chaque procédé. Les résultats de cette partie montrent que:

- Les noyaux de jujubes possèdent des PCI proche de celui du bois (18320 kJ/kg).
- L'étape de pyrolyse conduit à une augmentation des valeurs des pouvoirs calorifiques jusqu'à 32830 et 26500 kJ/kg pour les charbons issus des noyaux de jujubes et rachis de palmier, respectivement. Ces valeurs ont été diminuées par la suite sous l'effet de la gazéification avec l'augmentation du burn-off.
- Le bilan matière pour l'ensemble des matériaux est compris entre 100,7% et 101,2%, ce qui confirme la fiabilité de la méthode de quantification utilisée durant le processus de pyrolyse.
- Les gaz, le charbon, l'eau et les goudrons sont les produits dérivés du procédé de pyrolyse.
- Les gaz constituent le principal produit de la pyrolyse avec une dominance du H₂O et du CO₂. Les noyaux de jujubes produisent plus de gaz par rapport au rachis de palmier.
- L'énergie récupérable du procédé de pyrolyse est de 46% et 49% pour les charbons issus de rachis de palmier et des noyaux de jujubes, respectivement.
- Le bilan matière pour le procédé de la gazéification est compris entre 97% et 108% pour l'ensemble des charbons activés par la vapeur d'eau.
- Le principal gaz produit de cette étape est H₂ pour les charbons actifs issus de cette étape.
- L'énergie récupérable du procédé de gazéification augmente avec l'augmentation du burn-off pour atteindre 46,4% pour le charbon actif RPCA80.
- A partir de 1 kg de biomasse, il est donc possible de produire 159 ; 125 et 116 g de RPCA55, BCA55 et NJCA55, respectivement, tout en produisant suffisamment d'énergie

pour autoalimenter le processus global et même un excès qui représente respectivement 11371 (70,7% d'énergie initiale contenue dans la biomasse), 13021 (71,8%) et 12915 kJ (70,5%), ce qui indique que le bilan énergie global est positif.

XIII. Références

- [1] M. Laimé, Le Dossier de l'eau. Pénurie, pollution, corruption, Le Seuil 2015.
- [2] L. Baechler, La bonne gestion de l'eau: un enjeu majeur du développement durable, L'Europe en Formation, DOI (2012) 3-21.
- [3] A. Gardel, Energie: économie et prospective, Elsevier 2013.
- [4] J.-C. Debeir, J.-P. Deléage, D. Hémerly, Une histoire de l'énergie, Flammarion 2013.
- [5] D. Feenberg, Measuring the benefits of water pollution abatement, Elsevier 2012.
- [6] A. Ebenstein, The consequences of industrialization: evidence from water pollution and digestive cancers in China, Review of Economics and Statistics, 94 (2012) 186-201.
- [7] F. Fu, L. Xie, B. Tang, Q. Wang, S. Jiang, Application of a novel strategy—Advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater, Chemical Engineering Journal, 189 (2012) 283-287.
- [8] J. Bratby, Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment, IWA publishing 2016.
- [9] F.C. Nachod, J. Schubert, Ion exchange technology, Academic Press 2013.
- [10] G.-d. Kang, Y.-m. Cao, Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: a review, Water research, 46 (2012) 584-600.
- [11] E. Worch, Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling, Walter de Gruyter 2012.
- [12] R. Gicquel, M. Gicquel, Introduction aux problèmes énergétiques globaux, Presses des MINES 2013.
- [13] O. Labussiere, Energies renouvelables et territoire: nouveaux accès, nouveaux potentiels, L'énergie à découvert, DOI (2013) 286-287.
- [14] A.A. Attia, B.S. Girgis, N.A. Fathy, Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies, Dyes and Pigments, 76 (2008) 282-289.
- [15] B. Belhamdi, Z. Merzougui, M. Trari, A. Addoun, A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of l-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones), Journal of Applied Research and Technology, 14 (2016) 354-366.
- [16] A.-A. Peláez-Cid, A.-M. Herrera-González, M. Salazar-Villanueva, A. Bautista-Hernández, Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization, Journal of Environmental Management, 181 (2016) 269-278.
- [17] H. Laksaci, A. Khelifi, M. Trari, A. Addoun, Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides, Journal of Cleaner Production, 147 (2017) 254-262.
- [18] B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt, Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides, Chemical Reviews, 96 (1996) 3327-3350.
- [19] K.S. Sing, Physisorption of nitrogen by porous materials, Journal of Porous Materials, 2 (1995) 5-8.
- [20] J. Han, W. Qiu, J. Hu, W. Gao, Chemisorption of estrone in nylon microfiltration membranes: Adsorption mechanism and potential use for estrone removal from water, Water research, 46 (2012) 873-881.
- [21] M. Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto, Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, Carbon, 38 (2000) 1807-1819.
- [22] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press 2013.
- [23] Q.-S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J.-P. Jiang, N. Li, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, Chemical Engineering Journal, 157 (2010) 348-356.
- [24] F. Edeline, L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eau, Ed. Cebedoc Sprl, Liège, DOI (1998).
- [25] W.J. Masschelein, Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Cebedoc 1996.
- [26] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairén-Jiménez, C. Moreno-Castilla, Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones, Microporous and mesoporous materials, 92 (2006) 64-70.
- [27] N. Naib, Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignons d'olive modélisation par les plans d'expériences, 2007.
- [28] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, Applied Geochemistry, 22 (2007) 249-275.

- [29] H. Kochkar, A. Turki, L. Bergaoui, G. Berhault, A. Ghorbel, Study of Pd (II) adsorption over titanate nanotubes of different diameters, *Journal of colloid and interface science*, 331 (2009) 27-31.
- [30] J. He, S. Hong, L. Zhang, F. Gan, Y.-S. Ho, Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite, *Fresenius Environmental Bulletin*, 19 (2010) 2651-2656.
- [31] M. Ahmaruzzaman, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review, *Advances in colloid and interface science*, 143 (2008) 48-67.
- [32] A. Ahmad, B. Hameed, A. Ahmad, Removal of disperse dye from aqueous solution using waste-derived activated carbon: Optimization study, *Journal of Hazardous materials*, 170 (2009) 612-619.
- [33] C. Zhang, Q. Qiao, J.D. Piper, B. Huang, Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods, *Environmental Pollution*, 159 (2011) 3057-3070.
- [34] Z.A. Al-Othman, R. Ali, M. Naushad, Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 184 (2012) 238-247.
- [35] W. Ji, T. Yang, S. Ma, W. Ni, Heavy metal pollution of soils in the site of a retired paint and ink factory, *Energy Procedia*, 16 (2012) 21-26.
- [36] J. Barkauskas, S. Tautkus, A. Kareiva, Residual content of inorganic ions in activated carbons prepared from wood, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 71 (2004) 201-212.
- [37] J.i. Hayashi, K. Muroyama, V.G. Gomes, A.P. Watkinson, Fractal dimensions of activated carbons prepared from lignin by chemical activation, *Carbon*, 4 (2002) 630-632.
- [38] E.F. Jaguaribe, L.d.L. Medeiros, M.d.C.S. Barreto, L.P.d. Araujo, The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22 (2005) 41-47.
- [39] K. Legroui, E. Khouya, M. Ezzine, H. Hannache, R. Denoyel, R. Pallier, R. Naslain, Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid, *Journal of hazardous materials*, 118 (2005) 259-263.
- [40] E.a. Iniesta, F. Sánchez, A.N. García, A. Marcilla, Influence of the holding temperature of the first heating step in a two-heating step carbonisation process on the properties of chars and activated carbons from almond shells, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58 (2001) 967-981.
- [41] A.H. El-Sheikh, A.P. Newman, H.K. Al-Daffae, S. Phull, N. Cresswell, Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71 (2004) 151-164.
- [42] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.D. Tascón, Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63 (2002) 283-301.
- [43] B.S. Girgis, A.-N.A. El-Hendawy, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Microporous and mesoporous materials*, 52 (2002) 105-117.
- [44] O. Benturki, A. Donnot, S. Molina, A. Merlin, F. Addoun, Synthesis and characterization of activated carbons obtained from jujube shells "Nebka", *J. Soc. Alger. Chim*, 18 (2008) 7-23.
- [45] M. Baquero, L. Giraldo, J. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J. Tascón, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 (2003) 779-784.
- [46] Z. Kecira, A. Benturki, M. Daoud, O. Benturki, Effect of Chemical Activation on the Surface Properties of Apricot Stones Based Activated Carbons and Its Adsorptive Properties Toward Aniline, *Springer International Publishing, Cham*, 2018, pp. 228-240.
- [47] T. Xu, X. Liu, Peanut Shell Activated Carbon: Characterization, Surface Modification and Adsorption of Pb²⁺ from Aqueous Solution, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16 (2008) 401-406.
- [48] N. Spahis, A. Addoun, H. Mahmoudi, N. Ghaffour, Purification of water by activated carbon prepared from olive stones, *Desalination*, 222 (2008) 519-527.
- [49] C.K. Singh, J.N. Sahu, K.K. Mahalik, C.R. Mohanty, B.R. Mohan, B.C. Meikap, Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 221-228.
- [50] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process, *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010) 1-11.
- [51] F.Z. Khelaifia, S. Hazourli, S. Nouacer, H. Rahima, M. Ziati, Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 114 (2016) 76-86.

- [52] S.M. Manocha, Porous carbons, *Sadhana*, 28 (2003) 335-348.
- [53] M. Jagtoyen, M. Thwaites, J. Stencel, B. McEnaney, F. Derbyshire, Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation, *Carbon*, 30 (1992) 1089-1096.
- [54] H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 40 (2002) 145-149.
- [55] B. Cagnon, O. Chedeville, J.-F. Cherrier, V. Caqueret, C. Porte, Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone: Comparison to the raw material, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42 (2011) 996-1003.
- [56] R.J. Martin, W.J. Ng, Chemical regeneration of exhausted activated carbon—I, *Water Research*, 18 (1984) 59-73.
- [57] M. Gineys, Régénération électrochimique de carbones nanoporeux utilisés pour le piégeage de micropolluants, Orléans, 2015.
- [58] G.E. Speitel, F.A. DiGiano, The Bioregeneration of GAC Used to Treat Micropollutants, *Journal - American Water Works Association*, 79 (1987) 64-73.
- [59] X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, Deactivation of Pt/CeO₂ water-gas shift catalysts due to shutdown/startup modes for fuel cell applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 69-75.
- [60] J. Rouzaud, A. Oberlin, Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons, *Carbon*, 27 (1989) 517-529.
- [61] S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β -naphtol en présence de TiO₂, *Comptes Rendus Chimie*, 10 (2007) 1187-1194.
- [62] M.A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, Université de Neuchâtel, 2002.
- [63] F. Harrelkas, A. Azizi, A. Yaacoubi, A. Benhammou, M.N. Pons, Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon, *Desalination*, 235 (2009) 330-339.
- [64] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15 (1986) 479-491.
- [65] A.T. Yeung, *Remediation Technologies for Contaminated Sites*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 328-369.
- [66] N. Willmott, J. Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 114 (1998) 38-41.
- [67] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, R.W. Benson, L.R. Blankenship, P.J. Webb, P.W. Mellick, R.W. Trotter, S.D. Shelton, K.J. Greenlees, M.G. Manjanatha, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 506-507 (2002) 55-63.
- [68] T. Rogaume, F. Richard, F. Jabouille, J.L. Torero, COMPUTATIONAL MODEL TO INVESTIGATE THE MECHANISMS OF NO_x FORMATION DURING WASTE INCINERATION, *Combustion Science and Technology*, 176 (2004) 925-943.
- [69] P. Girods, A. Dufour, Y. Rogaume, C. Rogaume, A. Zoulalian, Pyrolysis of wood waste containing urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81 (2008) 113-120.
- [70] M. Debal, P. Girods, J. Lémonon, J.P. Karama, A. Donnot, Y. Rogaume, TG-FTIR kinetic study of the thermal cleaning of wood laminated flooring waste, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118 (2014) 141-151.
- [71] M. Kple, P. Girods, M. Anjorin, B. Fagla, Y. Rogaume, Thermal Degradation of Household Solid Waste in the Town of Abomey-Calavi in Benin: Kinetic Study, *Waste and Biomass Valorization*, 7 (2016) 59-70.
- [72] C. Couhert, J.-M. Commandre, S. Salvador, Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin?, *Fuel*, 88 (2009) 408-417.
- [73] A. Trubetskaya, P.A. Jensen, A.D. Jensen, A.D. Garcia Llamas, K. Umeki, D. Gardini, J. Kling, R.B. Bates, P. Glarborg, Effects of several types of biomass fuels on the yield, nanostructure and reactivity of soot from fast pyrolysis at high temperatures, *Applied Energy*, 171 (2016) 468-482.
- [74] R.J. Evans, T.A. Milne, Molecular characterization of the pyrolysis of biomass, *Energy & Fuels*, 1 (1987) 123-137.

- [75] T.A. Milne, R.J. Evans, N. Abatzoglou, Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion, ; National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO (US), 1998, pp. Medium: ED; Size: vp.
- [76] C. Branca, P. Giudicianni, C. Di Blasi, GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (2003) 3190-3202.
- [77] C. Brage, Q. Yu, K. Sjöström, Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor, *Fuel*, 75 (1996) 213-219.
- [78] B.J. Milne, L.A. Behie, F. Berruti, Recycling of waste plastics by ultrapyrolysis using an internally circulating fluidized bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1999) 157-166.
- [79] P. Morf, P. Hasler, T. Nussbaumer, Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips, *Fuel*, 81 (2002) 843-853.
- [80] A. Dufour, P. Girods, E. Masson, S. Normand, Y. Rogaume, A. Zoulalian, Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar, *Journal of Chromatography A*, 1164 (2007) 240-247.
- [81] X. Deglise, A. Donnot, Bois énergie—Propriétés et voies de valorisation. Tech, Ing. Énerg. Renouvelables, DOI (2017).
- [82] P. Basu, Torrefaction, Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: Practical design and theory, DOI (2013) 87-145.
- [83] X. Déglise, Thermochemical conversion of wood, *Revue Forestière Française*, 34 (1982).
- [84] A. Dufour, Optimisation de la production d'hydrogène par conversion du méthane dans les procédés de pyrolyse/gazéification de la biomasse, DOI (2007).
- [85] J. Villermaux, B. Antoine, J. Lede, F. Soullignac, A new model for thermal volatilization of solid particles undergoing fast pyrolysis, *Chemical Engineering Science*, 41 (1986) 151-157.
- [86] A. Bridgwater, S. Czernik, J. Piskorz, An overview of fast pyrolysis, *Progress in thermochemical biomass conversion*, DOI (2001) 977-997.
- [87] J.-W. Snoeck, G. Froment, M. Fowles, Steam/CO₂ reforming of methane. Carbon filament formation by the Boudouard reaction and gasification by CO₂, by H₂, and by steam: kinetic study, *Industrial & engineering chemistry research*, 41 (2002) 4252-4265.
- [88] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J. Janssen, S.V. van Paasen, P.C. Bergman, J.H. Kiel, Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine, *Renewable energy*, 30 (2005) 565-587.
- [89] O. BENTURKI, A. DONNOT, S. MOLINA, A. MERLIN, F. ADDOUN, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE CHARBONS ACTIFS OBTENUS À PARTIR DE NOYAUX DE JUJUBE «NEBKA», *Journal of the Algerian Chemical Society/Journal de Société Algérienne de Chimie*, 18 (2008).
- [90] B. OUMESSAAD, PRÉPARATION DES SUBSTANCES ABSORBANTES SPÉCIFIQUES À PARTIR DE MATIÈRES LOCALES (DÉRIVÉS CARBONÉ ET LIGNOCELLULOSIQUE) PAR GAZEIFICATION EN PRÉSENCE D'AJUVANTS CATALYTIQUES, Université des Sciences et de la Technologie d'Alger, Houari Boumediène.
- [91] L. Gaurier, Applications du procédé gaz-contact au traitement des déchets industriels, *Rev. Gén. Therm. Fr.*, 26 (1987) 211-214.
- [92] C. Zapata-Massot, Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [93] K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi, C. Namasivayam, Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith, *Separation and purification Technology*, 24 (2001) 497-505.
- [94] M. Kple, Étude des voies de valorisation des déchets ménagers au Bénin: cas de la ville d'Abomey-Calavi, Université de Lorraine, 2015.
- [95] P. Girods, Procédé multi-étagé de valorisation de déchets bois type panneaux de particules, Université Henri Poincaré-Nancy 1, 2008.
- [96] J.F. Nzihou, S. Hamidou, M. Bouda, J. Koulidiati, B.G. Segda, Using Dulong and Vandralek formulas to estimate the calorific heating value of a household waste model, *Int. J. Sci. Eng. Res.*, 5 (2014) 1878-1883.
- [97] H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, Surface oxides of carbon, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3 (1964) 669-677.
- [98] J.L. Figueiredo, M.F. Pereira, M.M. Freitas, J.J. Órfão, Characterization of active sites on carbon catalysts, *Industrial & engineering chemistry research*, 46 (2007) 4110-4115.
- [99] P. Faria, J. Orfao, M. Pereira, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Research*, 38 (2004) 2043-2052.
- [100] M. Debal, Etude comparative de la gazéification catalytique de la biomasse versus sa combustion directe pour la cogénération, Université de lorraine, DOI (2014).

- [101] A.H. Sulaymon, W.M. Abood, Removal of reactive yellow dye by adsorption onto activated carbon using simulated wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 3421-3431.
- [102] A. Dąbrowski, Adsorption—from theory to practice, *Advances in colloid and interface science*, 93 (2001) 135-224.
- [103] E. Bazrafshan, M.R. Alipour, A.H. Mahvi, Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 9203-9215.
- [104] B. Hameed, M. El-Khaiary, Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2 , *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2008) 344-351.
- [105] K.S. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and applied chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [106] X. Yuan, X. Shi, S. Zeng, Y. Wei, Activated carbons prepared from biogas residue: characterization and methylene blue adsorption capacity, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86 (2011) 361-366.
- [107] D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization, *Chemical Engineering Journal*, 140 (2008) 32-42.
- [108] M. Gueye, Y. Richardson, F.T. Kafack, J. Blin, High efficiency activated carbons from African biomass residues for the removal of chromium (VI) from wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 273-281.
- [109] M. Ziati, S. Hazourli, S. Nouacer, F.Z. Khelaifia, Elimination of arsenic (III) by adsorption on coal resulting from date pits and activated thermally and chemically, *Water Quality Research Journal*, 47 (2012) 91-102.
- [110] A. Dufour, P. Girods, E. Masson, Y. Rogaume, A. Zoulalian, Synthesis gas production by biomass pyrolysis: effect of reactor temperature on product distribution, *international journal of hydrogen energy*, 34 (2009) 1726-1734.
- [111] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, G. Chambat, Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 292-298.
- [112] A. Demirbas, Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 71 (2004) 803-815.
- [113] D. Adinata, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane selective separation, *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 599-605.
- [114] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation, *Carbon*, 36 (1998) 1085-1097.
- [115] P. Liao, Z.M. Ismael, W. Zhang, S. Yuan, M. Tong, K. Wang, J. Bao, Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modified bamboo charcoal, *Chemical engineering journal*, 195 (2012) 339-346.
- [116] V. Njoku, K. Foo, B. Hameed, Microwave-assisted preparation of pumpkin seed hull activated carbon and its application for the adsorptive removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid, *Chemical engineering journal*, 215 (2013) 383-388.
- [117] V. Njoku, B. Hameed, Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H_3PO_4 for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 391-399.
- [118] J. Salman, V. Njoku, B. Hameed, Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 174 (2011) 41-48.
- [119] M. Almazan-Almazan, M. Perez-Mendoza, M. Domingo-Garcia, I. Fernandez-Morales, F. del Rey-Bueno, A. Garcia-Rodriguez, F. Lopez-Garzon, The role of the porosity and oxygen groups on the adsorption of n-alkanes, benzene, trichloroethylene and 1, 2-dichloroethane on active carbons at zero surface coverage, *Carbon*, 45 (2007) 1777-1785.
- [120] F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Porous carbons in adsorption and catalysis, *Handbook of surfaces and interfaces of materials*, Elsevier 2001, pp. 309-355.

- [121] B. Hameed, M. El-Khaiary, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies, *Journal of hazardous materials*, 154 (2008) 237-244.
- [122] B.P. Kumar, K. Shivakamy, L.R. Miranda, M. Velan, Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics, *Journal of hazardous materials*, 136 (2006) 922-929.
- [123] I.A. Hared, J.-L. Dirion, S. Salvador, M. Lacroix, S. Rio, Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: kinetics and porosity development studies, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 79 (2007) 101-105.
- [124] S.Y. Elovich, O. Larinov, Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 2 (1962) 209-216.
- [125] W. Rudzinski, T. Panczyk, The Langmuirian adsorption kinetics revised: a farewell to the XXth century theories?, *Adsorption*, 8 (2002) 23-34.
- [126] A. Lopez, A. Iguaz, A. Esnoz, P. Virseda, Thin-layer drying behaviour of vegetable wastes from wholesale market, *Drying technology*, 18 (2000) 995-1006.
- [127] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, I.M. Mishra, Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, 61 (2005) 492-501.
- [128] M.A. Ahmad, N. Ahmad, O.S. Bello, Adsorption kinetic studies for the removal of synthetic dye using durian seed activated carbon, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36 (2015) 670-684.
- [129] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical society*, 40 (1918) 1361-1403.
- [130] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57 (1907) 385-470.
- [131] M. Tempkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim. USSR*, 12 (1940) 327.
- [132] X. Ma, F. Ouyang, Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation, *Applied Surface Science*, 268 (2013) 566-570.
- [133] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, L. Duclaux, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 1203-1212.
- [134] B. Heibati, S. Rodriguez-Couto, M.A. Al-Ghouti, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods, *Journal of Molecular Liquids*, 208 (2015) 99-105.
- [135] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical engineering journal*, 156 (2010) 2-10.
- [136] M. Özacar, İ.A. Şengil, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, *Bioresource Technology*, 96 (2005) 791-795.
- [137] M. Hasnain Isa, L. Siew Lang, F.A.H. Asaari, H.A. Aziz, N. Azam Ramli, J.P.A. Dhas, Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash, *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 446-453.
- [138] Q.-Y. Yue, Q. Li, B.-Y. Gao, Y. Wang, Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite, *Separation and Purification Technology*, 54 (2007) 279-290.
- [139] C.-H. Weng, Y.-T. Lin, T.-W. Tzeng, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 417-424.
- [140] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008) 237-244.
- [141] S. Wang, Z.H. Zhu, Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption, *Dyes and Pigments*, 75 (2007) 306-314.
- [142] T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L.R. Miranda, Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasiliensis* sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 124 (2005) 192-199.

- [143] V.O. Njoku, B.H. Hameed, Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H₃PO₄ for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 391-399.
- [144] Y. Bayrak, R. Uzgör, Removal of Remazol Black B Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption: Equilibrium and Thermodynamic Studies, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34 (2013) 828-833.
- [145] E. Sabio, E. González, J.F. González, C.M. González-García, A. Ramiro, J. Gañan, Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol, *Carbon*, 42 (2004) 2285-2293.
- [146] S. Niknaddaf, J.D. Atkinson, P. Shariaty, M.J. Lashaki, Z. Hashisho, J.H. Phillips, J.E. Anderson, M. Nichols, Heel formation during volatile organic compound desorption from activated carbon fiber cloth, *Carbon*, 96 (2016) 131-138.
- [147] M. Daoud, O. Benturki, Z. Kecira, P. Girods, A. Donnot, Removal of reactive dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from aqueous solution by adsorption onto activated carbons prepared from date palm rachis and jujube stones, *Journal of Molecular Liquids*, 243 (2017) 799-809.
- [148] M. Daoud, O. Benturki, P. Girods, A. Donnot, S. Fontana, Adsorption ability of activated carbons from Phoenix dactylifera rachis and Ziziphus jujube stones for the removal of commercial dye and the treatment of dyestuff wastewater, *Microchemical Journal*, 148 (2019) 493-502.
- [149] P. Girods, A. Dufour, V. Fierro, Y. Rogaume, C. Rogaume, A. Zoulalian, A. Celzard, Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 491-501.
- [150] R. Zanzi, K. Sjöström, E. Björnbom, Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, *Biomass and Bioenergy*, 23 (2002) 357-366.
- [151] A. Shaaban, S.-M. Se, M. Dimin, J.M. Juoi, M.H.M. Husin, N.M.M. Mitan, Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107 (2014) 31-39.
- [152] F. Abnisa, W.W. Daud, W. Husin, J. Sahu, Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process, *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 1863-1872.
- [153] A. Demirbas, Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 72 (2004) 243-248.