

11/07

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'Enseignement Supérieur et  
de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet

Valorisation des Dérivés ligno-  
cellulosiques (Grignons d'olive)  
en charbon Actif

Proposé par :  
Mr F. Aiouache

Etudié par :  
Mechekak Nadia  
Louafi Malika

Dirigé par :  
Mr F. Aiouache

- PROMOTION 1997 -  
=0=0=0=0=

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi - EL HARRACHE - ALGER

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'Enseignement Supérieur et  
de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet

Valorisation des Dérivés ligno-  
cellulosiques (Grignons d'olive)  
en charbon Actif

Proposé par :  
Mr F. Aiouache

Etudié par :  
Mechekak Nadia  
Louafi Malika

Dirigé par :  
Mr F. Aiouache

- PROMOTION 1997 -  
=0=0=0=0=0=

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi - EL HARRACHE - ALGER

## ملخص

يمكن الهدف من البحث في إظهار أهمية البقايا الصلبة لمعاصر الزيتون في تحضير الفحم المنشط من

أجل الحصول على مساحة نوعية عالية.

لقد مزت الدراسة بمرحلتين : تنشيط فيزيائي باعتبار العوامل المنشطة ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ )، المدة

الزمنية و درجة الحرارة. و تنشيط كيميائي بإضافة المؤكسدات الصلبة ( $KOH$  و  $ZnCl_2$ ).

لقد تم تحليل و تبيان البنية المسامية عن طريق عملية إمتزاز الآزوت ( $N_2$ ) عند 77 درجة كلفن.

## RESUME

L'objet de ce travail est la valorisation des dérivés ligno-cellulosiques pour la préparation d'un charbon actif à haute surface spécifique.

L'étude a été menée d'abord en deux étapes sous une activation physique et pour divers agents activants ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , air), de temps de séjour et de températures, et sous une activation chimique par l'ajout de divers adjuvants ( $KOH$  et  $ZnCl_2$ ).

La texture poreuse a été analysée, principalement par l'adsorption de  $N_2$  à 77 K.

## ABSTRACT

The object of this work consist of the enhancement of ligno-cellulosic derivates for the preparation of activated carbon with high surface area.

Firstly, the study was carried out by two steps under physic activation and for several activated agents ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , air) of residence time and temperature and under chemical activation by the addition of several chemical agent ( $KOH$ ,  $ZnCl_2$ ).

The perous texture have been analysed by the adsorption of nitrogen at 77 K.



## DEDICACES

A mes très chers grand parents

A mes très chers parents

A mes chers frères Ali, Moussa et Samir

A mes chères soeurs Fazia, Samira, Leila et Sabrina

A ma chère tante Ouardia et ses enfants Boualem et

Souad

A ma belle sœur Yamina et son fils Kaci

A tous mes amis(es) Leila, Farida, Samira, Nacera,  
Fatiha, Bahia, Douada, Hayet .

*Nadia*

A mes chers grand parents

A mes chers parents

A mes frères Mohamed, Miloud, Nouredine, Ahmed,  
Hichem et Réda

A mes cousins Rachid et Hamza

A ma sœur Samira

A ma cousine Fatima et ses enfants Hassiba et Mounir

A toute ma famille

A tous mes amis(es) et surtout Djaouida.

*Malika*

## Remerciements



Nous tenons à assurer notre respectueuse reconnaissance à nos chers parents pour l'aide qu'ils nous ont apporté et pour leurs encouragements et soutien.

Nous tenons à remercier Monsieur F.AIOU ACHE pour sa disponibilité et son aide précieuses.

Toute notre reconnaissance à nos professeurs de l'ENP ainsi qu'aux membres de jury

- |                     |                   |
|---------------------|-------------------|
| -Pr. S.E. CHITOUR   | Président de jury |
| -Mme DERRICHE C.C   | Examinatrice      |
| -Mme HADDOUM M.A.T  | Examinatrice      |
| -Mme BOUCHTAOUI C.C | Examinatrice      |
| -Mr AIOUACHE C.C    | Rapporteur        |

que Melle A.BENABOU et Mrs :

-ABADLI ( Du département de génie métallurgie à l'ENP)

-SAADA (Du département de génie Mine à l'ENP)

-GHRIB (Du département de génie de l'environnement à l'ENP)

trouvent l'expression de notre profonde gratitude pour l'aide qu'ils nous ont apporté à réaliser notre travail.

Enfin, nous exprimons toute notre reconnaissance et gratitude à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire d'Ingénieur.

## ABREVIATIONS

- M. S. :** Matière sèche.  
**C. T. :** Cendres totales.  
**M. G. :** Matière grasse.  
**C. B. :** Cellulose brute.  
**M. A. T. :** Matière azotée totale.  
**N. D. F. :** Neutral detergent fiber.  
**A. D. F. :** Acid detergent fiber.  
**A. D. L. :** Acid detergent lignine.  
**r :** Rayon en  $A^\circ$ .  
**S G :** Sans gaz.  
**A G :** Avec gaz.  
 **$\xi$  :** Taux d'imprégnation.  
**M. A. :** Matière activante.  
**M. P. :** Matière première.  
**T :** Température en K.  
**V :** Volume poreux en  $cm^3/g$ .  
**S. S. :** Surface spécifique en  $m^2/g$ .  
**t :** Temps de séjour.



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# SOMMAIRE



# SOMMAIRE



I INTRODUCTION .....	1
II PARTIE THEORIQUE	
Chapitre I : IMPORTANCE DE LA PRODUCTION OLEICOLE ET DES SOUS PRODUITS DE L'OLIVIER	
I-1 La production oléicole .....	2
I-2 La composition de l'olive .....	2
I-3 Définition des sous produits de l'oléiculture .....	3
I-4 Composition chimique du grignon d'olive .....	4
I-5 Valorisation des sous produits de l'oléiculture .....	7
Chapitre II : LES RESIDUS LIGNO-CELLULOSIQUES	
II-1 La cellulose .....	9
II-2 Les Hémicelluloses .....	9
II-3 La lignine .....	10
Chapitre III : VALORISATION DE GRIGNON D'OLIVE EN CHARBON ACTIF	
III-1 Importance de charbon actif .....	11
III-2 Utilisation du charbon actif .....	12
III-3 Régénération du charbon actif .....	13
III-4 Procédés de fabrication .....	14
Chapitre IV : ADSORPTION	
IV-1 Définition .....	16
IV-2 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption .....	17
IV-3 Mécanisme d'adsorption .....	18
IV-4 Applications de l'adsorption .....	18
IV-5 Les adsorbants .....	19
IV-6 Isothermes d'adsorption .....	20
Chapitre V : CARACTERISATION DES CARBONES MICRO-POREUX	
V-1 Introduction .....	23
V-2 Caractérisation de la porosité .....	25
PARTIE EXPERIMENTALE	
Introduction .....	28
Chapitre I : PREPARATION DU CHARBON	
I-1 Préparation de l'échantillon.....	29
I-2 Carbonisation.....	29
Chapitre II : ACTIVATION PHYSIQUE .....	31
II-1 Réactivité .....	33
II-2 Etude de la texture poreuse par adsorption de l'azote liquide.....	35

Chapitre III : ACTIVATION CHIMIQUE..... 49

Chapitre IV : CAPACITE D'ADSORPTION ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

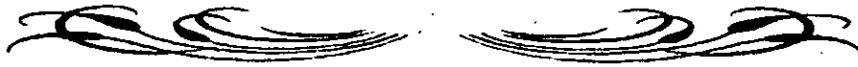
IV-1 Capacité d'adsorption.....	52
IV-2 Densité réelle.....	53
IV-3 Densité apparente.....	54
IV-4 Indice d'iode.....	54
IV CONCLUSION.....	56

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

# INTRODUCTION



## I - Introduction

Le charbon dans ces différentes formes joue un rôle important dans différentes industries; plusieurs types de charbons industriels sont produits à partir des produits naturels tels que, le pétrole, le bois et la biomasse ligno - cellulosique à l'aide des transformations accompagnées de processus thermique

Deux considérations sont à la base du développement de l'utilisation du charbon et de la cellulose de bois pour la formation des charbons actifs, qui sont parmi les corps les plus poreux; leur grande capacité d'adsorption est mise en profit dans toute une série d'application où il s'agit de retenir une substance, souvent nocive, ces deux considérations sont :

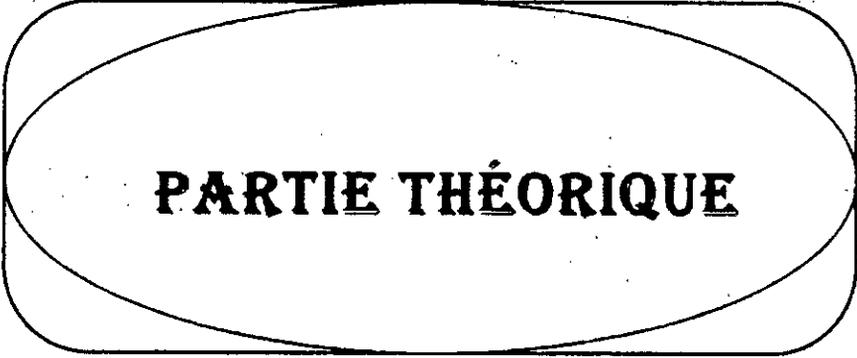
- Produire des substances bien définies avec un grand pouvoir adsorbant
- Avoir des propriétés bien définies sur les caractéristiques de texture poreuse.

Les charbons actifs sont utilisés dans la désulfuration des gaz industriels, la récupération des solvants, les industries alimentaire et pharmaceutique. Aussi, ils sont employés dans les procédés de traitement tels que :

- L'affinage des eaux potables ou des eaux industrielles de haute pureté
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles, lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques interdisant l'emploi de techniques biologiques.

L'objet de notre travail consiste à mettre en oeuvre un procédé de valorisation d'une matière ligno -cellulosique « le grignon d'olive » par :

- Carbonisation de la matière première pour éliminer les produits volatils de façon à ne conserver , outre les matières minérales qu'un squelette carboné.
- Activation par des adjuvants destinés à développer la texture de la substance carbonée.



**PARTIE THÉORIQUE**

# I. Importance de la production oléicole et des sous produit de l'olivier

## I.1 La Production Oléicole :

La culture de l'olivier est très ancienne, son histoire se confond avec celle du bassin méditerranéen , Bien que son aire de répartition ne cesse de s'élargir, l'olivier reste cependant une culture méditerranéenne par excellence, avec un taux de 97% de la production mondiale.

L'Algérie, un des pays producteurs de l'huile d'olive, compte actuellement **16 millions** d'oliviers sur une surface d'environ **197.000 Hectares** . Des variétés rencontrées sont principalement : **La Chemlal(50%)**; **L'Azeradg (5%)**; **La Bouchouk** et **la Limli (2%)** cultivées surtout en Kabylie et **la Sigoise(20%)** à L'oranie . A côté de ses variétés locales, on rencontre aussi des variétés introduites, d'Espagne, de France et d'Italie comme la **Cornicobra**, **la Lucques** et **la Frantoio.**[1]

## I.2. Composition de l'olive:

L'olive est une drupe, sa composition physique est indiquée à la figure -1-

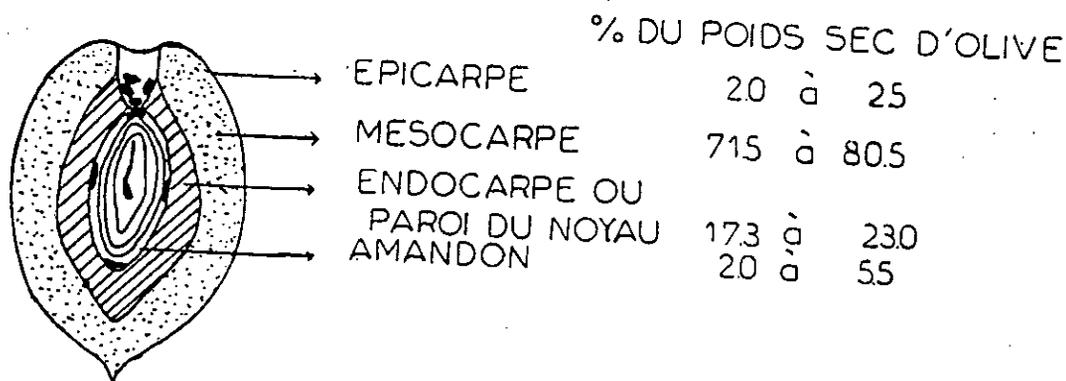


Figure 1 : Composition physique de l'olive

La composition chimique est fonction de plusieurs paramètres, dont la variété, le climat et les conditions culturales. La composition chimique moyenne de l'olive en fonction des différentes parties anatomiques est indiquée dans le tableau I.

Partie anatomique constituant	Epicarpe	Mésocarpe	Endocarpe + Amandon
Cendres totales	1,6	2,3	1,2
Matières Azotes	9,8	9,6	1,3
Matières Grasses	3,4	51,8	0,8
Cellulose Brute	2,4	12,0	74,1
Extractifs non Azoté	82,8	24,3	22,6

**Tableau I: Composition Chimique de L'olive mure[2]**

### ***1.3. Définition des sous produits de l'oléiculture :***

La technologie d'extraction de l'huile d'olive est très variable. Les deux procédés actuellement utilisés sont la pression et la centrifugation.

Il existe d'autres procédés, comme le procédé Acapulco qui comprend la séparation préalable du noyau et de la pulpe avec extraction de l'huile.

Une multitude de sous produits en résulte, on distingue:

#### ***1.3. a. Le Grignon brut :***

C'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière, il contient des teneurs élevées en eau (24%) et en huile (9%) ce qui favorise son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre[3].

#### ***1.3. b. Le Grignon épuisé :***

C'est le résidu obtenu par déshuilage ou épuisement du grignon brut par un solvant (généralement l'hexane) [3].

#### ***1.3. c. Le Grignon tamisé :***

(ou partiellement dénoyauté) : il résulte de la séparation partielle des débits de coque et de la pulpe par tamisage ou ventilation, il est dit « gras » si son huile n'est pas extraite par solvant, et « dégraissé » ou « épuisé » si son huile est extraite par solvant. [3]

### ***1.3. d. La pulpe d'olive:***

C'est la pâte obtenue lorsque le noyau a été séparé de l'olive avant l'extraction (procédé Acapulco). Elle est riche en eau (60%) et de conservation très difficile[3].

### ***1.3.e. Les Margines:***

C'est un résidu aqueux, séparé de l'huile par centrifugation ou sédimentation après le pressage. Il représente (50%) du poids de l'olive [2].

## **I. 4 . Composition Chimique du Grignon d'olive :**

La composition chimique du grignon d'olive dans de large limites en fonction de l'olive elle même (état de maturité, variété ..... ) et du procédé d'extraction de l'huile. [1]

### ***1.4.a. Teneur en matière sèche:***

La Matière sèche (M.S.) est définie comme étant le résidu obtenu après séchage à 110°C dans une étuve d'une prise d'essai de substrat pendant 24h.

Elle varie selon le type de grignon, Demay (1956) cité par Abdouli (1978) signale que la presse hydraulique et la super presse laissent un grignon à (25%) d'humidité contre (60%) pour la presse continue[3].

### ***1.4. b. Teneur en cendres :***

Les cendres totales (C.T.) sont définies comme étant le résidu obtenu après calcination à 600°C dans un four à moufle d'une prise d'essai de substrat jusqu'à obtention des cendres.

Complémentairement au dosage des cendres brutes, la détermination spécifique des éléments minéraux ( $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Na^+$ ) s'avère dans certains cas nécessaire. Elle est réalisée par photométrie de flamme.

Des teneurs en cendres 4 à 5 fois plus importantes que celles considérées comme une moyenne (5% de la matière sèche) sont rapportés par le sable au niveau des huileries.

Le potassium et le calcium apparaissent comme éléments prédominants suivis du phosphore et du sodium.[3]

### ***1.4. c. Teneur en matière grasse :***

La teneur en matière grasse (M.G.) est déterminée par pesée, après extraction à l'éther de pétrole et séchage à l'étuve à 105°C durant 24h. La teneur en matière grasse est le plus souvent élevée et demeure fonction du mode d'extraction de l'huile.

La pression produit des grignon et des pulpes riches en matière grasse (30% de la matière sèche en moyenne ) [3].

#### ***1.4. d. Teneur en cellulose brute :***

La teneur en cellulose brute (C.B.) est déterminée par la méthode de Weed [3]. Dans cette méthode les matières cellulosiques correspondent au résidu organique insoluble obtenu après attaque acide ( $H_2SO_4$ ; 0,26 N) et alcaline (NaOH; 0,31 N) du substrat.

La teneur en cellulose brute est également élevée et varie de 15 à 50% de la matière sèche. Elle dépend de la proportion de coques présente dans le résidu.

Les coques de noyaux renferment 74% de fibres brutes contre 2,43% et 12,1% respectivement pour la pellicule et le pulpe[3]

#### ***1.4. e. teneur en matière azotées totales :***

La teneur en matières azotées totales (M.A.T.) est déterminée par la méthode de **Kej Dahl**[3]. Dans cette méthode, l'azote organique est transformé en azote ammoniacal (sulfate d'ammonium) par minéralisation par l'acide sulfurique concentrée (0,02N) en présence d'un catalyseur (oxyde de mercure, sulfates de cuivre) et l'ammoniac libéré est dosé par titrage d'une solution d'acide sulfurique.

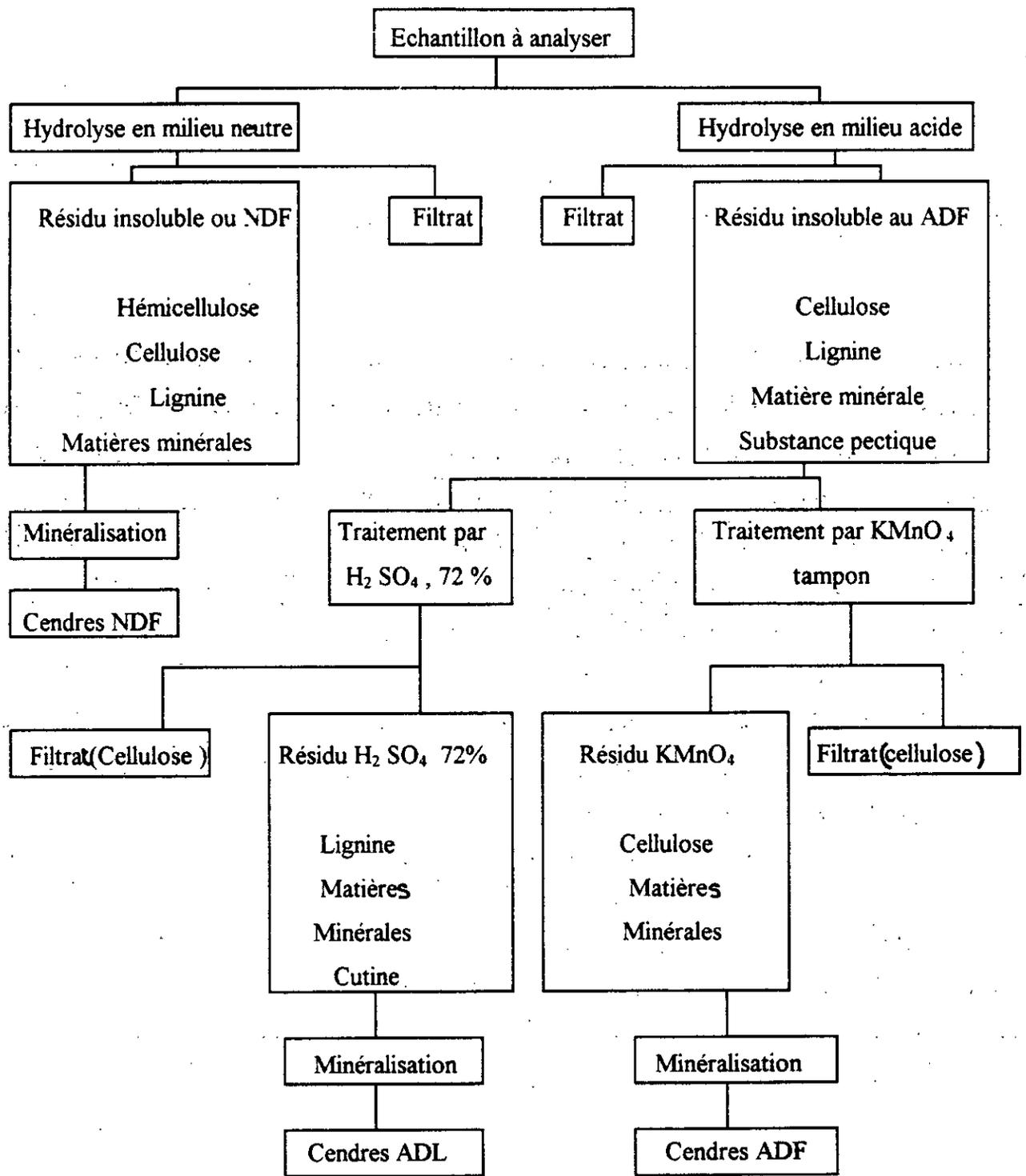
La teneur en protéines brutes est voisine de (10%) de la matière sèche et varie de 7% à 16% en fonction de la proportion de coques de noyau. Ces derniers représentent environ la moitié de la masse du grignon et renferment (1%) à (2%) de matières azotées totales. Ainsi contrairement aux autres tourteaux, le grignon d'olive est pauvre en protéines brutes, témoignant, une faible valeur biologique.

La matière sèche (M.S.), les cendres totales (C.T.), les matières grasses (M.G.), la cellulose brute (C.B.) et les matières azotées totales (M.A.T.) sont déterminées par les méthodes classique d'analyse des fourrages[3]

#### ***1.4. f. Teneur en composés pariétaux :***

La teneur en composés pariétaux (cellulose, hémicellulose et lignine) est déterminée par la méthode de Van Soest[4]. Cette technique analytique permet d'isoler successivement trois (3) résidus à savoir :

- **NDF** (Neutral détergent fibre) qui constitue l'essentiel de la paroi végétale.
- **ADF** (Acide détergent fibre) qui correspond à la ligno-cellulose.
- **ADL** (Acide détergent lignine) qui correspond à la lignine.



**Figure 2 : Principe de la méthode de Van Soest [4]**

Matière sèche	89,18
Matière organique	93,12
Matière grasse	11,60
Cellulose brute	42,89
Matières azotées totales	7,02
Cendres totales	4,87
Neutal détergent fiber (N.D.F)	73,06
Acide détergent fiber (A.D.F)	39,13
Cellulose vraie	29,14
Hémicellulose	33,83
Lignine	13,89
K+	0,098
Ca++	0,087
Na+	0,019

**Tableau II : Principales caractéristiques du substrat en % de la matière sèche[1]**

### ***1.5 Valorisation des sous - produits de l'oléiculture :***

Les grignons d'olive, les coques et les eaux de végétation, par leurs quantités importantes résiduelles et leurs effets défavorables sur l'environnement, ont fait l'objet de valorisation à l'échelle industrielle:

#### ***1.5. a. Valorisation des coques :***

La forte valeur énergétique des coques issues du décorticage permet leur utilisation comme combustible assurant ainsi la couverture énergétique des huileries, voire des savonneries qui y sont souvent jointes.

Les cendres peuvent servir d'engrais en raison de leur teneur en oxyde de potassium[4](5).

### ***1.5. b. Valorisation des grignons :***

Les grignons d'olive mélangés à des fourrages sont utilisés dans la production continue du furfural, et dans la production d'alcool par saccharification, toute fois il faut noter que ces procédés ne semblent pas être avantageux sur le plan économique, les recherches se poursuivent dans le but d'amélioration.

Aux U.S.A., les grignons d'olive sont principalement utilisés pour nettoyage de certaines surfaces métalliques, par sablage [5] [6]

### ***1.5. c. Valorisation des eaux de végétation :***

L'étude des méthodes à l'utilisation industrielle des eaux de végétation qui en prévoit aussi la séparation solide - liquide, apparaît assez souhaitable. Outre leur emploi comme engrais liquide, fertilisant et compost, on a découvert en Espagne, une méthode qui consiste à exploiter les eaux de végétation en extrayant des levures de type « candida » qui permettent l'épuration des eaux de végétation, les sels minéraux et pH en font un champ idéal pour le développement de ces levures [4] [5][7].

## II. Définition des résidus ligno-cellulosiques:

La biomasse ligno-cellulosique est constituée essentiellement par les parois végétales des plantes récoltées. La paroi végétale constituée de différentes couches successives, dont les propriétés physico-chimiques et mécaniques s'intègrent pour donner à la paroi sa spécificité fonctionnelle chimiquement. Les parois végétales contiennent trois (3) constituants principaux.

### II.1. La Cellulose :

La cellulose est un biopolymère de nature fibrillaire, synthétisée dans le cytoplasme des cellules végétales est déposée à l'extérieur de la membrane plasmique participant ainsi au maintien de la rigidité des tissus [8].

La cellulose est un polysaccharide de la série **B-D** glucanes. C'est une macromolécule linéaire constituée d'unités anhydroglucose liées entre elles par des liaisons glucosidiques du type **B-1-4**, sous la configuration chaîne. Son degré de polymérisation est de l'ordre de **10.000** unités par molécules.

Elle est insoluble dans l'eau mais soluble dans la liqueur de **Scheitzer** [9] [10].

Par la nature de son monomère, le glucose, c'est l'hydrolyse de la cellulose qui constitue l'objectif essentiel de tout procédé d'hydrolyse des biomasses ligno-cellulosiques [3].

### II.2. Les Hémicelluloses :

Le nom d'hémicellulose est donné pour désigner tous les polysaccharides des plantes autres que l'amidon, la cellulose et les matières pectiques. Il regroupe par conséquent des polysaccharides de composition très divers.

Les hémicelluloses sont des polysaccharides courts, branchés et facilement hydrolysables. Ils existent sous forme d'hémopolysaccharides comme le **L - Arabino - D - Glucurona - D - Xylane**.

Les hémicelluloses sont insolubles dans l'eau, dans les solvants organiques et dans la liqueur de **Schweitzer**, et sont soluble dans les bases diluées (soude, potasse).

L'hydrolyse fournit essentiellement des pentoses [8][9].

### **II.3. La Lignine :**

Les lignines sont des polymères tridimensionnels d'origine phénolique formées par la copolymérisation des trois alcools phenyl - propanoïques :

L'alcool coumarilique, l'alcool coniferylique et l'alcool sinapulique[11]

La proportion de ces alcools varie suivant l'espèce végétale, le tissu dans la plante et la localisation dans la paroi végétale.

Les liaisons qui relient les unités manométriques sont extrêmement variés, il s'agit dans tous les cas de liaisons stables, et non hydrolysables. En fin les lignines sont rapidement attaqués par les chlores, les hypochlorites et autres oxydants tels que l'acide azotique, l'acide chromique et le permanganate de potassium [11].

### III - Valorisation de grignon d'olive en charbon actif:

#### III.1 Importance de charbon actif:

##### III.1.a. Définition:

On désigne par charbon actif un charbon animal ou végétal ayant été traité spécialement lors de sa carbonisation en vue de leur faire acquérir la propriété d'adsorber des gaz et des vapeurs ainsi que des liquides et des solutés.

C'est l'extrême finesse de ses pores et le grand développement de sa surface interne qui confèrent ces propriétés au charbon [12] [13].

##### III.1.b. Différents type de charbon :

Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes:

En poudre ou en grains, le choix de la forme se fait suivant le mode et le domaine d'utilisation:

- En poudre pour le traitement des liquides.
- En granulés, files ou concassés pour le traitement des liquides et des gaz par percolation en lit fixe mobile ou fluidisé [12].

\* **Charbon en poudre** : Sa surface étant directement accessible, la cinétique d'adsorption est très rapide, il est aussi beaucoup moins cher que le charbon en grains, mais le fait qu'il soit impossible de le régénérer lorsqu'il est récupéré, mélangé avec les hydroxydes empêche son utilisation étendue [12][13].

\* **Charbon en grains**: Ce type de charbon est utilisé en lit fixe, une fois saturé il peut être régénéré d'où son intérêt économique, mais il est nécessaire de souligner que l'adsorption de certains produits se fait très lentement sur ce type de charbon. [12][13].

Le charbon actif reste de loin l'adsorbant le plus utilisé dans le domaine industriel, du fait de son importante surface spécifique, qui peut atteindre  $3000\text{m}^2/\text{g}$  et de sa capacité d'adsorption.

C'est un adsorbant à très large spectre, vu que la plupart des molécules organiques se fixent à sa surface, on peut citer les composés aromatiques et les hydrocarbures substitués[12].

### **III.2. Utilisation du charbon actif :**

#### **III.2.a. Purification de l'eau :**

Avant de rejeter les eaux résiduaires dans les cours d'eaux, Celle-ci doivent subir un traitement primaire de coagulation, floculation puis un traitement d'épuration et en fin un traitement sur charbon actif.

Le charbon actif adsorbe les contaminants organiques( les phénols et détergents), les pesticides et le chlore[12]

#### **III.2.b. Purification des effluents industriels:**

Les industries fabriquent des produits utiles mais elles produisent aussi beaucoup d'effluents qui contiennent des contaminations de divers types. Ces dernières sont souvent dangereuses, toxiques et incommodes à l'environnement.

L'adsorption sur un charbon actif permet l'élimination de ces contaminations qui sont par la suite récupérés et recyclée s'il s'agit de produits chers [12]

#### **III.2.c. Récupération des solvants :**

L'industrie produit des solvants, et à cause des pertes et émanations, l'atmosphère s'en trouve contaminée, c'est pourquoi le procédé d'adsorption est une technologie importante, elle permet de récupérer ces solvants (surtout organiques) et les recycler, par la même occasion de protéger l'environnement contre ce genre de pollution provoquée par les gaz industriels[12]

#### **III.2.d. Support catalytique:**

Plusieurs procédés industriels utilisant un catalyseur métallique supporté par ce charbon actif, ce dernier a été le sujet d'une attention particulière durant ces dernières années, en raison de son inertie par rapport au conventionnel support d'alumine[14], il a l'avantage d'une grande flexibilité dans la modification de sa porosité et de sa chimie de surface.

Matériau	Préparation	Usages	Pores Moyen A°	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Alumines activée ou non	Déshydratation à 400°C d'alumine hydratée	Séchage des gaz catalyse, chromate lits mobiles (peu d'attrition)	30 - 50	200 - 400
Aluminosilicates	Déshydratation	Adsorption sélective par effets tamie	3, 4, 5 ou 10	600 - 800
Silices terre de diatomée silica gel	Chauffage à 360°C du gel formé par acidification d'une solution de silicate de sodium	Chromatographie séchage, séchage des gaz, séparation d'hydrocarbures	20 - 40	300 - 900
Carbones charbons actif	Carbonisation à T° 600°C de bois, os, écorce de coco. Activation par la vapeur d'eau	Traitement des eaux, purification des gaz, récupération des solvants, décoloration	3 à 5 (très divers)	600 - 1600
Organiques synthétiques polystyrène réticulé	réticulation du polystyrène avec divinyl benzène		50 - 500	20 - 400

**Tableau III : Les différents adsorbants et leurs usages principaux[13]**

### ***III.3. Régénération du charbon actif :***

Après un traitement sur le charbon, celui-ci devient saturé et nécessite donc une régénération, la régénération consiste à libérer les pores du solide soit par chauffage à 900°C par apport de vapeur d'eau, soit par un lavage sodique, la méthode de régénération étant choisie en fonction du contaminant retenu[13]

### **III.4. Procédés de fabrication :**

#### **III.4.1 Carbonisation :**

C'est un procédé artificiel qui par un chauffage lent, altère profondément la structure moléculaire de certaines substances organiques (le bois, la houille, grignon d'olive ...) pour en séparer à l'état libre le carbone qu'elles contiennent.

Du point de vue physico - chimique, la carbonisation se traduit essentiellement par un enrichissement relatif en carbone, en même temps, il y a diminution de l'hydrogène et l'oxygène (élimination des produits volatils et matières minérales) et augmentation jusqu'à un certain stade du pouvoir calorifique [15].

La surface poreuse ainsi développée est de l'ordre de 5 à 6m<sup>2</sup>/g [16]

Pour augmenter l'aire massique de matériau on passe à l'activation

#### **III. 4. 2. Activation:**

L'activation a pour rôle de développer les pores de la substance carbonée, elle peut être chimique ou bien physique.

##### **III : 4 . 2 .a.Activation chimique:**

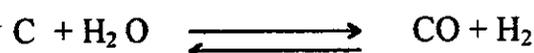
Elle consiste à carboniser la matière préalablement imprégnée avec des produits chimiques, tels que le chlorure de Zinc, l'hydroxyde de potassium, le chlorure de calcium, par un chauffage dans un four tubulaire entre 400 et 800°C sous un débit d'air [17]. Aussi, elle a pour objet de maintenir la grande distance qui sépare les atomes de carbone dans la substance d'origine, telle qu'elle est dans le matériau organique [18].

Cette méthode est de plus en plus abandonnée, car elle a l'inconvénient d'introduire des impuretés dans le produit [15].

##### **III.4.2 . b. Activation physique :**

Elle consiste en une oxydation ménagée à une température donnée généralement de l'ordre de 900°C dans une atmosphère dont le pouvoir oxydant est réduit par l'injection de gaz carbonique, d'oxygène ou de vapeur d'eau [15].

Le cas le plus général utilise l'action de la vapeur d'eau à température élevée sur le charbon. Le carbone brûle conformément aux équations :



La première forme d'activation permet de modifier, si, non de détruire la structure de la matière.

La deuxième ne le permet pas .

En revanche, cette dernière conduit par un choix judicieux des conditions opératoires à des produits ayant la porosité la plus convenable pour l'application recherchée [12].

Ce traitement est relativement lent, il détruit toutes les matières volatils et développe une surface spécifique du charbon qui peut atteindre  $3000\text{m}^2/\text{g}$ .

Ce procédé est plus souple et de loin préférable au précédent en raison de la propreté des produits obtenus.

## IV - Adsorption :

### IV. 1. Définition :

Le phénomène de rétention, sans modification de son identité physique, d'un corps gazeux ou liquide par un milieu poreux au moyen d'un champs de forces d'interaction réciproque est appelé adsorption [12][16]. C'est une méthode efficace de séparation des mélanges gazeux ou liquides, dont les constituants diffèrent par leurs structures chimiques [19].

On distingue entre deux types d'adsorption différents

#### IV.1. a. L'adsorption physique :

Ce type d'adsorption est dû aux liaisons de **Van Deer Waals**, elles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaires entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles.

Ce type d'adsorption est réversible et se fait à basses températures. [20]

#### IV.1. b. L'adsorption Chimique :

C'est le résultat des liaisons chimiques entre le solide et la substance adsorbée. Les forces d'adhésion dans ce cas sont assez grandes par rapport aux forces de liaisons de **Van Deer Waals**, et le processus est généralement irréversible, il n'y a donc pas de désorption. Les molécules adsorbées subissent généralement des changements dans leurs structures chimiques.

Ce type d'adsorption se fait à des températures relativement élevées. [20]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption Chimique
Températures de processus	Relativement basse à la températures d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 5 Kcal / mole plus ou moins égale à la chaleur latente de liquifaction	Supérieure à 10 Kcal/mole plus ou moins égale à la chaleur de réaction chimique
Liaison gaz-solide	Physique Van Deer Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	En principe très rapide indépendante de la température	Très lente

Tableau IV : Caractéristiques des deux types d'adsorption [20]

## **IV .2. Facteurs Influençant le phénomène d'adsorption :**

### ***IV.2. a. La nature de l'adsorbant :***

En règle générale, les solides de nature polaire, tels que l'alumine et le silica-gel, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. En revanche, les solides de nature non polaire tel que le charbon actif adsorbent de préférence des substances non polaires[20]. Nous citons plusieurs facteurs qui affectent le phénomène d'adsorption, entre autres.

### ***IV.2 b. Type de l'adsorbant :***

Les caractérisations propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption,, ces caractéristiques sont:

- \* La surface spécifique.
- \* Le volume des pores et leur distributions.
- \* Les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant. [20]

### ***IV.2.c. Nature des substances en présence :***

Comme pour l'adsorbant; la nature polaire ou non polaire, ainsi que le poids et la nature moléculaire des substances à adsorber jouent un grand rôle [20].

### ***IV.2. d. Concentration des substances à adsorber :***

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbantes[16].

### ***IV.2. e. Les facteurs physiques:***

La températures ainsi que le pH jouent un rôle très important dans le phénomène d'adsorption [16][20].

### ***IV.2.f. Les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange :***

La vitesse relative entre les deux phases ainsi que le temps de contact et le débit du fluide influent d'une manière considérable sur le phénomène d'adsorption [20].

### **IV.3. Mécanisme d'adsorption:**

L'adsorption se déroule suivant les étapes :

- \* Diffusion des molécules à travers le film liquide entourant les particules de charbon actif.
- \* Transfert de ces molécules d'adsorbat de la phase liquide à la phase solide.
- \* Diffusion le long des parois des macropores .
- \* Diffusion des macropores vers les micropores.

Cette dernière étape étant la plus lente et déterminante

Ce mécanisme d'adsorption se déroule à la surface du charbon actif de la façon suivante:

Les centres actifs de charbon rivalisent avec le solvant pour s'associer à la substance dissoute, dans le but de briser l'association substance dissoute-solvant et d'établir une association substance dissoute-substrat solide.

La nature chimique de la surface du charbon peut jouer dans certaines conditions un rôle important dans l'adsorption d'un soluté. Une surface de charbon activé est rarement pure, l'oxygène réagit avec le charbon pour produire des centres actifs qui rendent la surface légèrement polaires de même le charbon contenant des ions métalliques [16].

### **IV.4. Applications de l'adsorption :**

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilités et des solutions éprouvés pour résoudre les problèmes spécifiques à chaque type d'industrie [16].

En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants :

- Séchage
- Traitement des gaz
- Traitement des huiles
- Industrie textile
- Décoloration
- Traitement des eaux
- Désodorisation de l'air

## **IV.5. Les adsorbants :**

### ***IV.5.1. Généralités :***

Tous les solides dans lesquels se produit une adsorption sont des corps poreux ou pulvérulents. C'est à dire présentant une très grande surface par rapport à leur masse, celle-ci détermine la capacité d'adsorption qui à son tour permet d'évaluer la qualité d'un adsorbant.

Un adsorbant présente une surface spécifique pouvant atteindre  $3000\text{m}^2/\text{g}$  cette surface provient de la fragmentation inférieure et de la structure capillaire du solide.

Les adsorbants se présentent soit sous forme de granulés, en poudre ou sous forme de solides filés

### ***IV.5.2. Caractéristiques d'un adsorbant :***

Un solide adsorbant est caractérisé par ses propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques.

L'adsorption étant un phénomène de surface, il est important donc d'étudier les propriétés géométriques d'un solide. Les caractéristiques essentielles d'un adsorbant se résument à

#### ***IV.5.2. a. La surface spécifique :***

C'est l'une des caractéristiques principales d'un adsorbant; elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité, elle mesure la capacité d'adsorption du solide [11]

#### ***IV.5.2. b. Le facteur de forme :***

Pour un volume donné de particule, la surface externe sera d'autant plus grande que ces grains auront une forme plus irrégulière d'où l'intervention de ce facteur de forme, il est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide en particulier à l'attrition [11]

#### ***IV.5.2. c. Distribution de la taille des grains :***

Elle permet de déterminer certains facteurs tels que la perte de charge lors de l'écoulement du fluide à travers l'adsorbant.

Un bon contact et une perte de charge minimale nécessitent une granulométrie fine [11]

#### ***IV.5.2. d. Distribution de la taille des pores :***

Elle détermine la cinétique globale du processus d'adsorption, car elle renseigne sur la facilité d'accès aux sites internes. Cet accès se faisant par un mécanisme de diffusion.

La définition des dimensions des pores selon les recommandations de l'IUPAC [21] est la suivante:

\* **Micropores** :  $r < 20 \text{ \AA}$ , il constituent 95% de l'aire massique.. C'est dans ceux-ci que se développent les phénomènes d'adsorption vraie.

\* **Mésopores** :  $20 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$ , ils jouent un rôle dans la cinétique car ils donnent accès aux micropores.

\* **Macropores**:  $r > 500 \text{ \AA}$  , leur faible aire massique fait qu'ils ne jouent pas un rôle important dans l'adsorption, mais servent de couloir permettant le passage des molécules vers les micropores et mésopores.

## IV.6. Isothermes d'adsorption :

### IV.6. a. Isotherme de Langmuir :

La relation est fondée sur des bases théoriques, établies en 1916, elle est basée sur les hypothèses suivantes :

\* L'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés, chaque centre ne peut fixer qu'une seule et plus, la surface est énergétiquement uniforme.

\* Il n'existe aucune interaction entre les molécules adsorbées, chaque molécule réagit comme si elle était seule, **Walkenistein** a ajouté les hypothèses suivantes:

- Le nombre total des sites ne dépend pas du taux de recouvrement

- Le nombre des centres d'adsorption est une constante donnée caractéristique d'une surface

- Chaque centre d'adsorption ne peut se lier à une formulation de l'isotherme: [16]

$$\frac{X}{m} = \frac{aP}{1 + bP}$$

$$\frac{m'}{m_0} = \frac{bP}{1 + bP}$$

où

**a,b** : Constantes dépendant du couple adsorbant - adsorbat.

**x/m**: Quantité adsorbée par grammes d'adsorbant.

**m<sub>0</sub>**: Quantité adsorbée par une monocouche.

**P** : Pression d'équilibre.

**m'**: Quantité adsorbée.

#### IV.6. b. Isotherme de Frundlich (1909) :

C'est une relation empirique, car elle a été obtenue expérimentalement, elle a été vérifiée approximativement pour de nombreux solides en particulier pour le charbon.

La formule pour cet isotherme est la suivante [16][21].

$$\boxed{\frac{X}{m} = kp^n} \quad 0,3 < n < 0,5$$

où

$x/m$  : Quantité de gaz adsorbé à T.P.N sur m gramme d'adsorbant

$p$  : Pression partielle à l'équilibre.

$k, n$  : Constantes dépendant du couple adsorbant - adsorbé.

#### IV.6. c. Isotherme de B.E.T :

En 1938 Brunauer, Emmet et Teller développèrent la théorie de Langmuir pour inclure son application dans le cas de l'adsorption en multicouche, sur les hypothèses suivantes:

- La possibilité de coexistence de couches superposées des différentes épaisseurs.
  - Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir.
  - La chaleur différentielle d'adsorption à partir de la 2ème couche est égale à la chaleur de condensation de la vapeur.
  - La chaleur différentielle d'adsorption de la 1ère couche est différentielle de celle des couches suivantes
- équation de B.E.T est la suivante [18][21]

$$\boxed{\frac{P}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}}$$

où

$P$ : Pression mesurée

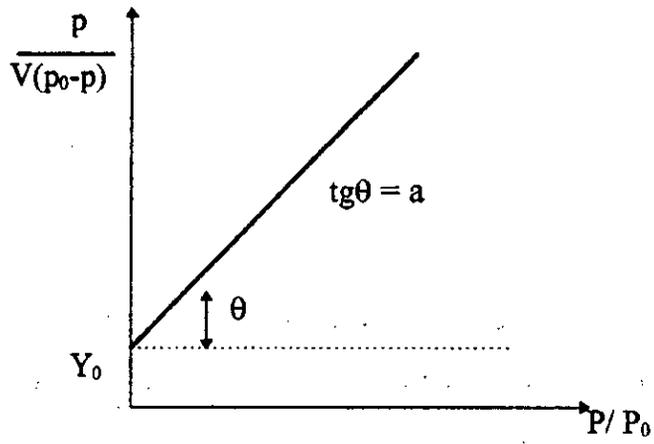
$p_0$ : Pression de saturation.

$V$ : Volume adsorbé.

$V_m$ : Volume adsorbé par une monocouche.

$C$  : Constante dépendant du couple adsorbant - adsorbé.

Allure du diagramme B.E.T :



$$Y_0 = \frac{1}{V_m C}$$

$$a = \frac{C-1}{V_m C}$$

## V. Caractérisation des Carbones Microporeux:

### V.1. Introduction :

Il n'est pas toujours connu comment les matériaux carbonés sont constitués dans notre monde moderne. Bien que le carbone existant sous deux formes cristallographiques: graphite et diamant, la plupart des artefacts de carbone sont polycristallines et leur propriétés sont caractérisées par la dimension cristalline, le degré d'alignement, l'étendu des défauts et la teneur en impureté.[22]

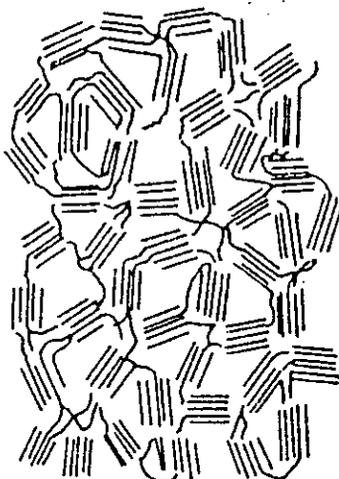
Les matériaux carbonés peuvent être préparés à partir d'un nombre très large de précurseurs organiques qui peuvent contenir en plus du carbone, des hétéroatomes et des constituants inorganiques.

Le processus de carbonisation à températures élevées produit un départ de produits volatils et résulte un résidu solide, riche en carbone et de structure dépendant de la structure du précurseur organique et du traitement thermique suivi.

Dans le cas de la gazéification (activation physique), les réactions mises en jeu occupent un rôle important, en fonction de l'application spécifique ultérieure. Elle peut être rapide comme dans le cas des réactions de combustion, ou modérée comme dans les réactions de gazéification contrôlée, évitant la perte rapide du carbone et résultant une surface aux spécifications désirées.

Le charbon actif et les différents types de carbone, forment un groupe de matériaux carbonés dont les propriétés de structure sont plus ou moins similaires au carbone graphite[23]. Ainsi, le graphite est composé de couches planes, formées par des atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers, chaque atome de carbone est lié aux trois autres atomes de carbone par des liaisons  $\sigma$ , Les plans se lient entre eux par des liaisons faibles de type Van Der Waals, de longueur 0,335nm. Les matériaux carbonés ou activés sont des carbones non graphitables, sauf pour les températures élevées et les faibles pressions[24]

La représentation schématique d'un carbone non-graphitable est donnée par la figure 3 qui montre, que le carbone est constitué par des cristallites élémentaires, formés par des couches parallèles, qui ne sont pas orientées de la même manière par rapport à leur axes perpendiculaires communs.



**Fig 3 : La représentation schématique d'un carbon non-graphitable**

Comme le précurseur ne passe pas par un état fluide, le charbon issu après carbonisation retient la forme du précurseur de départ, il est alors pseudomorphe de la structure d'origine. Les liaisons croisées conduisent à une masse rigide et immobile avec une porosité bien développée. [25]

La plupart des carbones non graphitables sont originaires des charbons non fusionables, tels que les anthracites et les charbons sub-bitumeux et la majorité des matières végétales, telles que le bois, noix .....

Durant la carbonisation , la cellulose et la lignine perdant la majorité des éléments non carbonés par décomposition pyrolytique, conduisent à des squelettes de polymères , liés entre eux par des liaisons faibles pour éviter la fusion .

Le microscope électronique à transmission à haute résolution a confirmé le schéma général des carbones poreux désordonnés, il peut être représenté schématiquement par la figure 4 .



**Fig 4 : La représentation schématique de la structure de carbone activé**

Dans laquelle, on remarque que les micropores siègent entre les plants aromatiques de dimensions moléculaires[26]

Il existe plusieurs types de carbones poreux, le charbon actif constitue le meilleur exemple de l'importance de l'activation contrôlée dans le développement de la structure des pores.

Les propriétés du charbon actif dépendent de l'existence à l'intérieur des particules du carbone, de la structure extensive des micropores dont l'importance est capitale dans le contrôle des capacités d'adsorption.

Les micropores constituent la part la plus large de la surface interne du charbon actif, l'adsorption se réalise principalement à l'intérieur d'eux.

Les dimensions des micropores évitent la condensation capillaire et se remplissent avec les molécules adsorbées aux faibles pressions relatives, d'ailleurs 90-95% de la surface spécifique totale correspond aux surface des micropores et mésopores.

Les mésopores, qui sont importants pour les propriétés de transport, puisqu'ils servent de passages pour l'adsorption aux micropores, ont une plus faible surface spécifique 200-300 m<sup>2</sup>/g, alors que la surface des macropores peut-être regardée comme non poreuse, mais une rétention liquide importante peut avoir lieu dans ces pores.

## V.2 . Caractérisation de la porosité :

La caractérisation de la porosité dans les charbons actifs n'est pas une simple opération il n'existe pas une seule technique, fournissant les informations sur toute la gamme de porosité.

La détermination de la microporosité et la mésoporosité est bien suivie par certaines techniques telles que l'adsorption de gaz et de vapeurs, la porosimétrie à mercure, la microscopie électronique à transmission (M.E.T) etc.... Aussi, récemment un intérêt important a été porté sur la caractérisation de la structure microporeuse des carbones, matières de controverses, des études récentes ont montré la complexité dans la détermination des valeurs exactes des surfaces spécifiques.

L'adsorption des gaz et des vapeurs d'après les techniques standards gravimétrique et volumétrique[26] reste une approche appropriée pour la caractérisation générale de la microporosité, d'autres techniques telles que la calorimétrie d'immersion, rayon X, M.E.T. qui sont complémentaires aux techniques classiques, trouvent un intérêt croissant ces dernières années.

La texture poreuse, complexe et désordonnée des charbons microporeux, dont la dimension des pores est en concurrence avec celles des molécules adsorbées conduit à des interprétations très controverses sur les données d'adsorption, il est bien connu que les adsorbats sont difficilement adsorbés à basses pressions dans les micropores étroits, car il y a une augmentation du potentiel d'adsorption due au chevauchement des champs de forces des

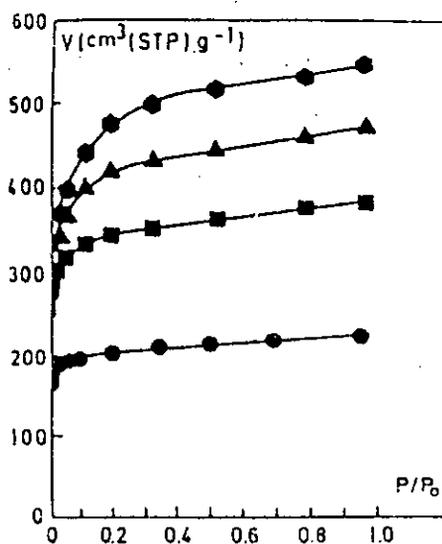
parois opposées des pores, d'un autre côté, la construction serrée des micropores essentiellement à faibles taux d'activation, produit une diffusion active à faibles températures d'adsorption (exemple: l'azote à 77 K) lorsque la dimension des pores et des molécules sont similaires [27].

Aussi, le charbon actif montre une sélectivité par rapport à la forme de la molécule par une adsorption préférentielle aux molécules plates qui adhèrent bien la forme simple des micropores.

L'isotherme d'adsorption des gaz et des vapeurs sur le charbon actif est de **type I** figure 5, avec une branche initiale croissante et bien définie et suivie d'un plateau plus ou moins définie. Dans le cas où la microporosité est étroite et uniforme, la courbure entre les deux branches est pointue avec un plateau horizontal. Aussi plus la microporosité s'élargit, le plateau devient moins horizontal. Il est généralement admis, que les micropores étroits de dimensions inférieures à deux fois la dimension des molécules, sont remplis par le processus de remplissage des micropores à très faibles pressions relatives; suivi par différents types de remplissage des pores jusqu'à cinq fois la dimension des molécules adsorbées et change progressivement en une adsorption en multicouches dans les mésopores et macropores.

où

- :taux d'activation 80%
- ▲ :taux d'activation 70%
- :taux d'activation 52%
- :taux d'activation 19%



**Fig 5 : Isotherme d'adsorption de N<sub>2</sub> (77 K) sur le charbon actif.[28]**

**Dubinin** et coll [29] développèrent une théorie pour le remplissage du volume des micropores (T.V.F.M) basée sur le concept de **Polanyi**, la courbe caractéristique peut être exprimée par :

$$V/V_0 = \exp [ - ( A/E )^2 ] \quad (1)$$

**V** : Volume adsorbé à la pression relative P/P<sub>0</sub>

**V<sub>0</sub>** : Volume des micropores .

**A** : Affinité chimique (énergie libre différentielle d'adsorption )

**E** : Energie libre caractéristique d'adsorption

$$A = R T \ln ( P/P_0 ) \quad (2)$$

Pour le système donné en combinant les quations (1) et (2), on aboutit à l'équation **Dubinin - Radushkevich (D-R)** .

$$V/ V_0 = \exp [ ( -B ( T/\beta )^2 \log^2 ( P_0/P ) ) ] \quad (3)$$

ou

**B** : Constante de structure (distribution des pores)

**β** : Coefficient d'affinité de l'adsorbat .

Une expression plus général a été plutard développée par **Dubinin-Astakhov (D-A)** [30] et qui est applicable pour les gammes de micropores plus larges .

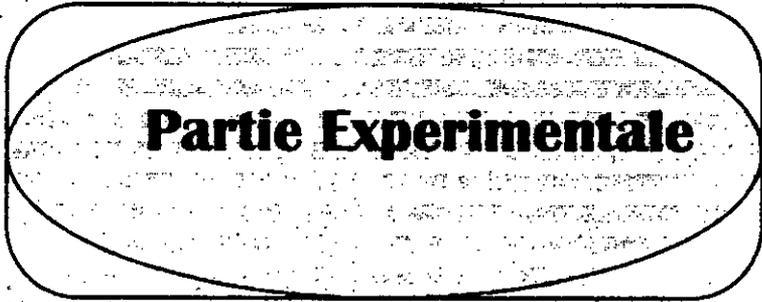
$$V/V_0 = \exp [ -(A/E)^n ]$$

Des modifications ont été introduites par **Stoecki et Coll** [31][32] basées sur la somme des contributions de différents groupe de micropores .

Aussi toutes ces équations ont été appliquées avec succès à plusieurs systèmes.

La validité n'a toujours été assurée. Comme les carbones microporeux suivent l'isotherme de type I, il peut être décrit également par l'équation de **Langmuir** [33]

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m B} + \frac{P}{V_m}$$



**Partie Experimentale**

## **Introduction :**

L'objet de ce travail concerne l'évolution de la texture du charbon actif préparé aussi bien par une activation physique que chimique en fonction des paramètres entrant dans sa préparation.

Dans les chapitres I et II relatifs à l'activation physique, nous nous sommes intéressés à l'influence du milieu ( $N_2$  ou  $O_2$ ) sur les rendements de la carbonisation et à l'évolution de la porosité et de la surface spécifique en fonction des différentes variables influençant l'activation, à savoir le temps de séjour pour prévoir la cinétique de la réaction, l'évolution de la microporosité et de la mésoporosité en fonction du taux d'activation pour assurer une activation contrôlée.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence de la nature de l'agent activant ( $KOH$ ,  $ZnCl_2$ ) et sa concentration sur la porosité.

Enfin, nous déterminerons lors du chapitre IV, la capacité d'adsorption et les propriétés physico-chimiques du charbon actif préparé.

## **I- Préparation du charbon :**

### ***I.1- Préparation de l'échantillon :***

#### ***I.1.1- Origine des échantillons :***

Le grignon d'olive utilisé est produit de la région de Tadmaït (Tizi-Ouzou) et a été récupéré durant la campagne oléicole de 1996-1997.

Une quantité de 10 Kg a été prélevée directement du moulin de l'huilerie, utilisant un mélange de variétés d'olive sur lequel est appliqué un procédé d'extraction classique "double pression".

L'échantillon prélevé est constitué de pulpes et de fragments de noyaux.

#### ***I.1.2- Préparation du substrat :***

La matière première récupérée a été traitée comme suit en vue de préparer le substrat expérimental.

##### ***I.1.2.a- Lavage :***

L'échantillon prélevé a été lavé dans une solution d'acide chloridrique (HCl, 5N), avec agitation pendant une heure à 60 °C, puis avec de l'eau distillée, jusqu'à obtenir un milieu neutre. Ce prétraitement a pour rôle d'éliminer les matières minérales se trouvant à la surface des grignons.

##### ***I.1.2.b- Séchage :***

L'échantillon lavé a été séché à l'étuve à 110 °C pour éliminer les eaux de surfaces résiduelles du prétraitement.

### ***I.2- Carbonisation :***

Le matériau (grignon d'olive) a été carbonisé dans un four à moufle (Schéma 1) suivant deux méthodes, l'une en présence de gaz inerte et l'autre à l'air ambiant.

Nous introduisons une masse connue de matériau brut et séché que nous laissons réagir, à une température de 800 °C pendant 2 heures.

Les matériaux carbonisés sont envoyés à l'activation.

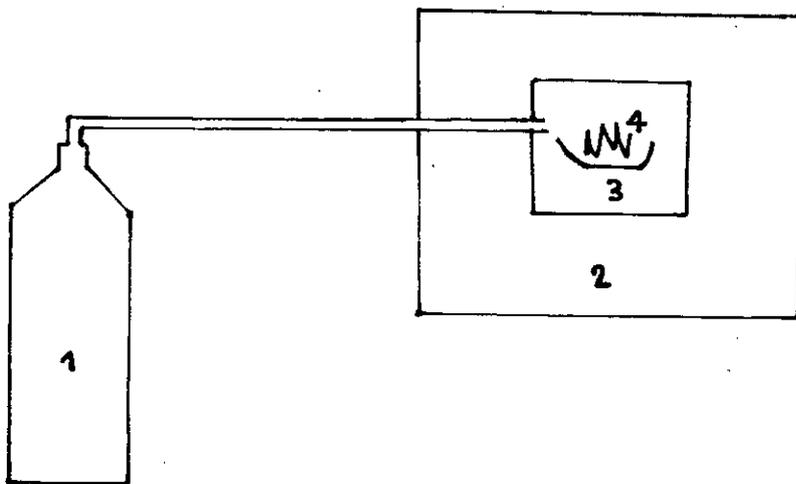
## Résultats et discussion :

Nous constatons qu'une grande partie de la masse de matière première disparaît au cours de la carbonisation comme l'indique le tableau V.

	Rendement
Echantillon carbonisé en présence de gaz inerte	17,95
Echantillon carbonisé à l'air ambiant	15,6

**Tableau V : Rendement du carbonat à 800°C.**

Les résultats du tableau ci-dessus, montrent que les rendements issus de la carbonisation avec et sans gaz inerte sont légèrement différents, ceci serait dû à la présence de l'air qui favoriserait les réactions d'oxydation du substrat.



1. bouteille de  $N_2$
2. four à moufle
3. creuset
4. échantillon

**Schéma 1 : Four à moufle**

## II- Activation physique :

Les carbonats (matériaux carbonés) obtenus, ont été alors activés dans un four tubulaire de 3 cm de diamètre intérieur et de 30 cm de longueur (Schéma 2). Nous avons procédé suivant le protocole opératoire suivant :

- une masse  $M = 1$  g de carbonat est introduite dans une nacelle en porcelaine, et placée dans le four.
- Nous portons celui-ci à la température d'activation choisi (800, 850, 900, 950 °C) avec une vitesse de chauffe située entre 5 et 6 °C/min tout en faisant passer l'agent activant choisi (vapeur d'eau, CO<sub>2</sub>, air).
- Au bout d'un pa lier de temps choisi (1/2 h, 2 h, 4 h) de réaction, l'échantillon est prélevé du réacteur, refroidi puis analysé.

### Résultats obtenus :

Nous présenterons dans les tableaux VI, VII et VIII les rendements, correspondant à l'activation de la matière carbonée (M.C.) pour différentes températures (800, 850, 900, 950 °C) et divers agents activants (air, CO<sub>2</sub>, vapeur d'eau).

*\* Vapeur d'eau (17 ml / min )*

Echantillon carbonisé sans gaz inerte				Echantillon carbonisé en présence de gaz inerte		
t(h)	½	2	4	½	2	4
T(°c)						
800	72,27	30,79	8,63	74,22	32,82	11,74
850	45,35	22,57	5,10	49,17	27,67	9,06
900	36,15	8,87	3,5	46,62	25,86	7,78
950	33,26	8,84	/	35,03	14,67	/

**Tableau VI : Evolution de rendement (m) en fonction de temps (t) et de la température (T)**

\* CO<sub>2</sub> (200 ml / min)

Echantillon carbonisé sans gaz inerte				Echantillon carbonisé en présence de gaz inerte		
T(°c) \ t(h)	½	2	4	½	2	4
800	99,86	80,68	37,89	86,01	59,47	17,50
850	91,26	63,43	31,64	74,87	52,21	12,46
900	89,45	59,20	21,43	71,61	36,28	9,55
950	88,55	52,47	7,27	61,49	28,72	/

**Tableau VII : Evolution de rendement (m) en fonction de temps (t) et de la température (T)**

\* Air (200 ml/min) :

La cinétique d'activation en présence de l'air était très rapide, c'est la raison pour laquelle nous avons procédé à des paliers de temps courts.

Echantillon carbonisé sans gaz inerte				Echantillon carbonisé en présence de gaz inerte		
T(°c) \ t(min)	10	15	30	10	15	30
800	93,23	82,93	49,39	66,98	51,99	15,29
850	87,56	70,93	38,89	63,63	50,94	/
900	79,06	70,56	34,14	51,34	45,64	/
950	73,87	52,03	28,69	42,21	11,26	/

**Tableau VIII : Evolution de rendement (m) en fonction de temps (t) et de la température (T)**

### II.1- Réactivité :

Les paramètres cinétiques, (ordre de la réaction, constante de vitesse et énergie d'activation) sont déterminés par la méthode différentielle et l'équation de Van't Hoff respectivement.

$$r = k.A^n$$

$$k = k_0.exp [- E_a/RT].$$

Où

r : vitesse de la réaction.

A: masse à l'instant t.

k : Constante de vitesse.

k<sub>0</sub> : Facteur de fréquence.

n : Ordre de la réaction.

E<sub>a</sub> : Energie d'activation.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température en K.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Agent activant T(°C)	Vapeur d'eau				CO2				Air			
	Sans gaz inerte		Avec gaz inerte		Sans gaz inerte		Avec gaz inerte		Sans gaz inerte		Avec gaz inerte	
	k (s <sup>-1</sup> )	n	k (s <sup>-1</sup> )	n	k (s <sup>-1</sup> )	n	k (s <sup>-1</sup> )	n	k (s <sup>-1</sup> )	n	k (s <sup>-1</sup> )	n
800	1,39.10 <sup>-4</sup>	0,89	1,28.10 <sup>-4</sup>	1	1,06.10 <sup>-4</sup>	0,96	0,67.10 <sup>-4</sup>	0,89	1,05.10 <sup>-3</sup>	1	0,45.10 <sup>-3</sup>	0,9
850	1,52.10 <sup>-4</sup>	1,1	1,62.10 <sup>-4</sup>	1,2	1,33.10 <sup>-4</sup>	0,95	0,69.10 <sup>-4</sup>	1	1,67.10 <sup>-3</sup>	0,83	9.10 <sup>-3</sup>	0,88
900	1,67.10 <sup>-4</sup>	0,86	1,97.10 <sup>-4</sup>	1,1	1,58.10 <sup>-4</sup>	0,9	1.10 <sup>-4</sup>	0,88	1,83.10 <sup>-3</sup>	1,2	11,5.10 <sup>-3</sup>	1
950	2,14.10 <sup>-4</sup>	1	2,18.10 <sup>-4</sup>	1	2,05.10 <sup>-4</sup>	1	1,28.10 <sup>-4</sup>	1	2,67.10 <sup>-3</sup>	1,1	16,7.10 <sup>-3</sup>	0,95
Energie d'activation (kcal/ mole)	6		11,25		10		10,91		9,07		11,42	

Tableau IX : Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la constante de vitesse (k)

Le calcul des paramètres cinétiques a montré que c'est une réaction de 1er ordre confirmant donc les mécanismes réactionnels proposés par F. Rodriguez-Reinoso [28], pour chacun des gaz activant :

\* C-CO<sub>2</sub> : la réaction de gazeification du carbone avec le CO<sub>2</sub> est endothermique.

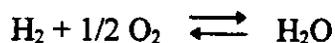


\* C-H<sub>2</sub>O Réaction endothermique entre le carbone et la vapeur d'eau



Elle est favorisée à hautes températures et à des pressions réduites.

Les produits CO et H<sub>2</sub> sont oxydés en présence de l'air par :



\* C - O<sub>2</sub> : ce sont des réactions exothermiques.



Elles sont favorisées à toutes températures jusqu'à 4000 K. Le rapport CO/CO<sub>2</sub> augmente avec la température jusqu'à 1100 K.

Aussi, à partir des énergies apparentes d'activation, la cinétique de réaction par l'air est la plus rapide (E<sub>a</sub> = 11,42 Kcal/mole), suivie par la vapeur d'eau (E<sub>a</sub> = 11,25 Kcal/mole) et enfin par le dioxyde de carbone (E<sub>a</sub> = 10,91 Kcal/mole).

L'influence du diamètre des grains de la matière carbonée ainsi que le débit de l'agent activant nous auraient permis de calculer le coefficient de diffusion et de situer donc le régime réactionnel par rapport au processus d'activation. Ce régime (qui implique une chimisorption totale ou partielle des réactifs, réarrangement des espèces chimisorbées sur la surface en produits désorbables et enfin la désorption des produits) contient aussi deux autres étapes :

- Diffusion des réactifs et des produits à travers le film stagnant gazeux entre la surface extérieure du solide et le gaz.

- Diffusion de l'agent activant de l'extérieur de la surface jusqu'au site actif et la diffusion des produits dans la direction opposée.

Enfin nous remarquons que la nature de la surface de matière carbonée (charbon non activé) ne joue pas un rôle important sur la cinétique d'activation, puisque dans les trois cas les échantillons de charbon actif préparés avec ou sans gaz inerte corroborent vers des résultats assez proches.

## **II.2- Etude de la texture poreuse par adsorption de l'azote liquide :**

Compte tenu de l'importance des propriétés de surface, nous nous sommes orientés à déterminer la valeur de la surface poreuse des solides.

De nombreuses techniques ont été citées, parmi lesquelles, nous citons l'adsorption physique en phase gazeuse qui a fait l'objet de nombreuses études et basée sur l'adsorption de gaz tels que l'azote, l'argon, le Krypton, le dioxyde de carbone ...etc., permet de mesurer la surface poreuse connaissant le nombre total de molécules adsorbées et leur aire d'encombrement superficiel.

### **II.2.a- Protocole expérimental :**

Une quantité connue de gaz est mise au contact de l'adsorbant, à une température définie, dans une enceinte dont on connaît exactement le volume. Une partie du gaz s'adsorbe sur la surface solide. Après avoir laissé l'équilibre d'adsorption s'établir, nous mesurerons la variation de pression. L'application de la loi des gaz parfaits permet de calculer la quantité de molécules qui restent en phase gazeuse. La différence entre les quantités de gaz en phase gazeuse avant et après adsorption représente la quantité adsorbée par le solide.

Les échantillons dont on veut mesurer la surface spécifique sont préalablement dégazés à 150 °C pendant 15 heures sous vide de  $10^3$  Pa. Ce traitement permet de dégazer le solide de toute trace d'air, d'humidité ou d'autres gaz fixés sur sa surface.

Nous avons déterminé les isothermes d'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide (- 196 °C) à l'aide d'un appareil volumétrique micrométriques 2100 D.

Ces isothermes d'adsorption sont déterminées sur les résidus d'activation de charbon après carbonisation sous atmosphère inerte et pour différentes températures d'activation, de taux d'activation et de nature de l'agent activant<sub>35</sub>

## *II.2.b- Résultats expérimentaux et interprétation :*

La figure 7 représente les isothermes d'adsorption d'azote sur les échantillons de charbon actif pour différentes températures et de taux d'activation sous une atmosphère de vapeur d'eau.

Nous remarquons qu'elles sont de type I, de la classification de Brunauer, caractéristique d'une texture microporeuse, d'où la présence importante des micropores à côté des mésopores et des macropores.

Le volume des micropores est calculé en appliquant l'équation **Bubinin-Radushkevich** sur l'isotherme d'adsorption [34], alors que la quantité d'azote adsorbée au voisinage de la saturation (dans notre cas, à une pression relative de 0,95) correspond au volume des micropores rempli à pressions relativement élevée et au volume des mésopores rempli par condensation capillaire à pression relative plus élevée. Ainsi, le volume des mésopores est calculé en soustrayant le volume  $V_0$  des micropores au volume de l'isotherme à une pression relative de 0,95.

A partir de la figure 8, nous remarquons que le domaine de linéarité de cette équation est valable pour les faibles taux d'activation et diminue progressivement avec l'activation remarque constatée d'ailleurs par plusieurs auteurs [35].

Cette déviation commence pour de faibles pressions relatives correspondant à des ouvertures importantes des micropores à larges diamètres, donc l'extrapolation de la courbe linéaire correspond à un volume microporeux.

L'évolution du volume microporeux et mésoporeux en fonction du taux d'activation a été étudiée figures 9, 10 et 11, nous constatons une augmentation progressive de ces volumes lorsque l'activation est prolongée. En revanche, si nous traçons l'évolution de ces volumes par rapport à un gramme de charbon non activé (carbonat) figure 12, nous remarquons que ces volumes diminuent en fonction de taux d'activation montrant donc un élargissement de diamètres de pores et donc une conversion partielle de la microporosité en mésoporosité et macroporosité.

Cette conversion est due entre autres, à l'élargissement des pores déjà existant, à la création de nouveaux pores et à l'ouverture des micropores inaccessibles initialement, qui a lieu essentiellement au début de l'activation en raison de départ de carbone désorganisé des polymères (tars) déposés lors de la carbonisation.

L'autre variable, objet de cette étude est la température d'activation, il est généralement admis [36] que les volumes poreux et les surfaces spécifiques augmentent lorsque la température diminue, en raison de la balance entre la vitesse de diffusion de l'agent activant à l'intérieur de la porosité du charbon, et la vitesse de gazéification.

Aussi, d'autres auteurs [37] indiquent l'indépendance de l'activation par rapport à la température, ainsi dans notre cas, nous remarquons une augmentation de la porosité jusqu'à 850 °C, ensuite le volume poreux diminue au delà de cette température, ceci serait attribué au gradient de la concentration de plus en plus important dans la direction radiale de la particule et qui a comme conséquence une extension plus uniforme de l'activation à travers le solide.

Enfin, nous constatons que la perte en volume microporeux se retrouve partiellement en volume mésoporeux. Nous signalons d'ailleurs qu'une analyse au porosimètre à mercure nous aurait montré l'évolution du volume macroporeux avec l'activation.

Le dernier paramètre que nous avons étudié est la nature de l'agent oxydant sur l'évolution de la porosité, à savoir le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), utilisé essentiellement à l'échelle laboratoire, la vapeur d'eau, la plus utilisée en industrie et l'air, de part de son faible coût économique.

Nous constatons, d'après les figures 9, 10 et 11 que la vapeur d'eau offre des volumes microporeux plus élevés, en revanche, la mésoporosité est plus faible par rapport à celle correspondant au dioxyde de carbone ou l'air.

L'air ou l'oxygène n'est pas utilisé comme agent activant, mais il est introduit dans le réacteur pour brûler les produits gazeux  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  et pour faciliter les réactions de gazéification.

Alors, il est utile de savoir l'influence de la présence de l'oxygène sur l'évolution de la porosité.

L'activation par l'oxygène est importante au début de celle-ci, qui correspond à l'élimination des groupes d'oxygène chimisorbés juste à l'entrée des micropores et elle se poursuit dans des pores plus larges.

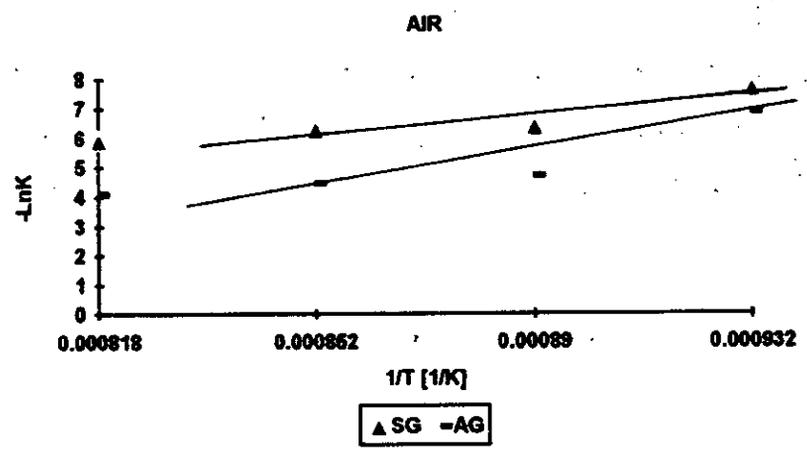
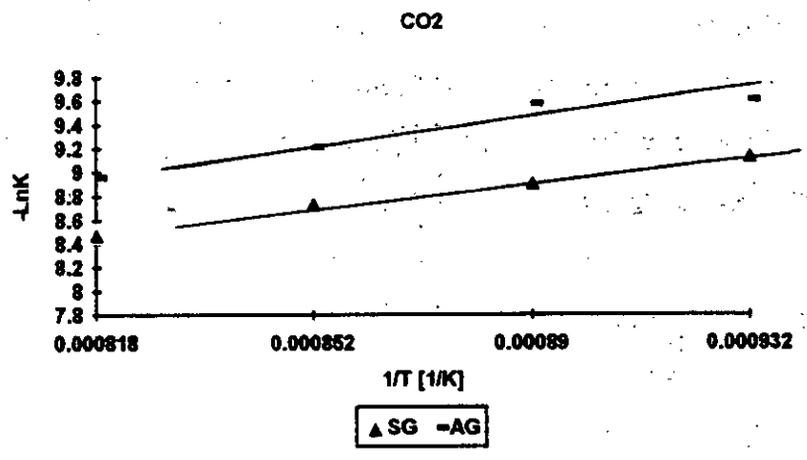
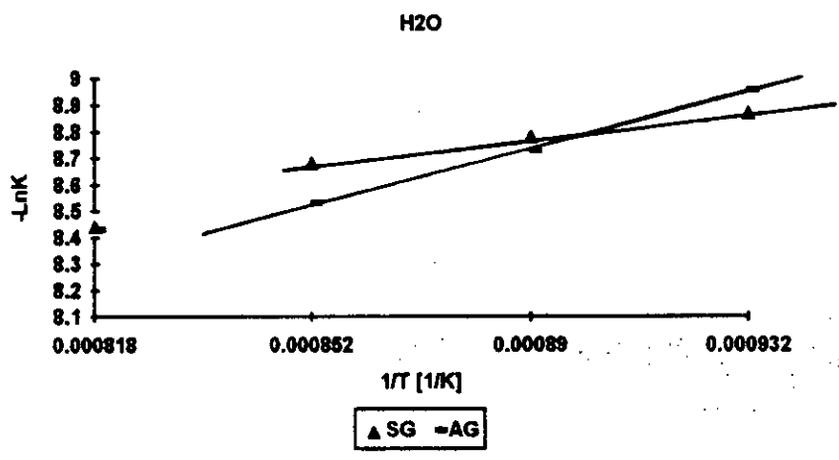
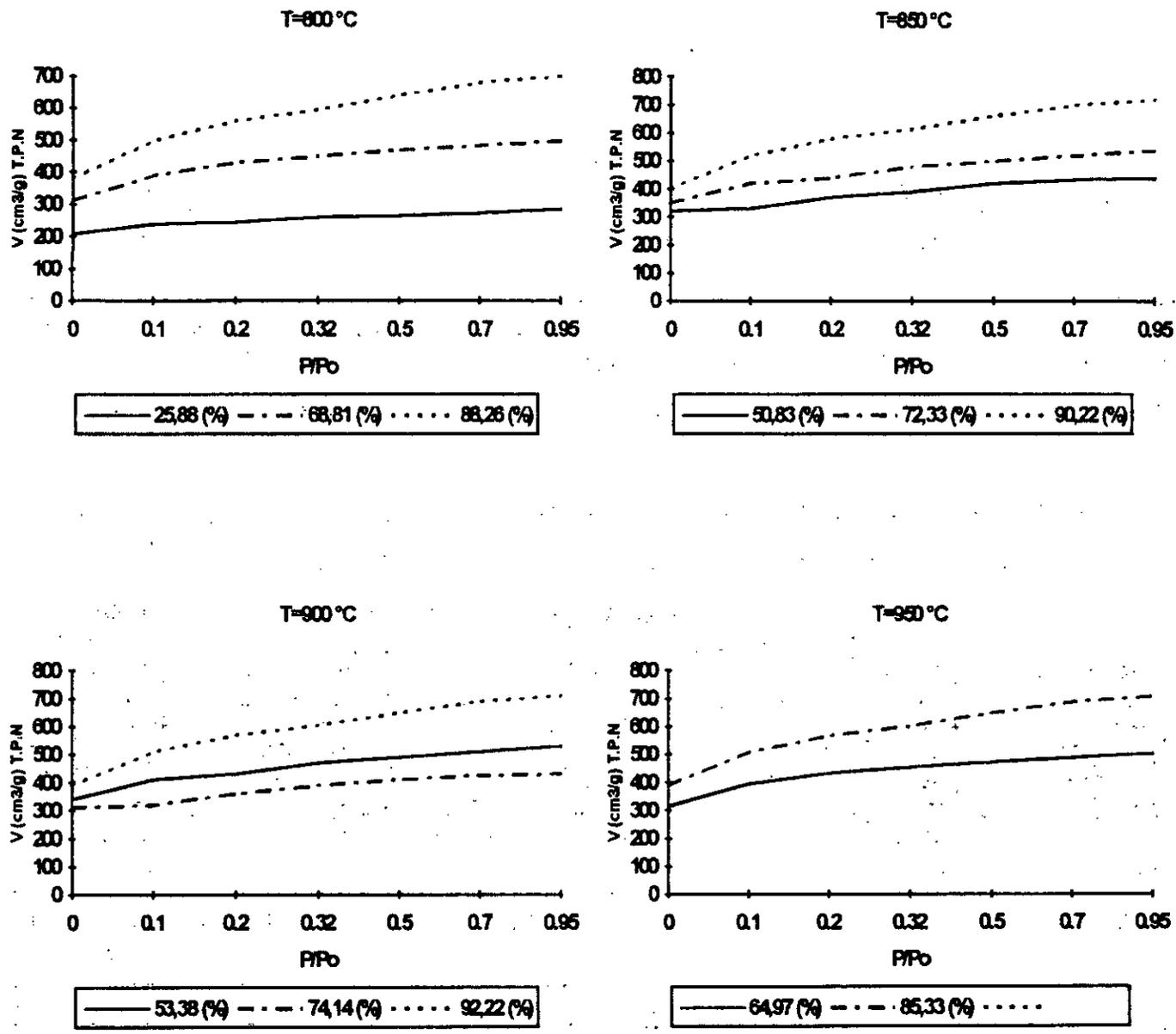


Figure 6 : Calcul de l'énergie d'activation par l'équation de Van't Hoff



**Figure 7 : Isothermes d'adsorption d'azote sur le charbon actif pour différentes températures et taux d'activation sous une atmosphère de la vapeur d'eau.**

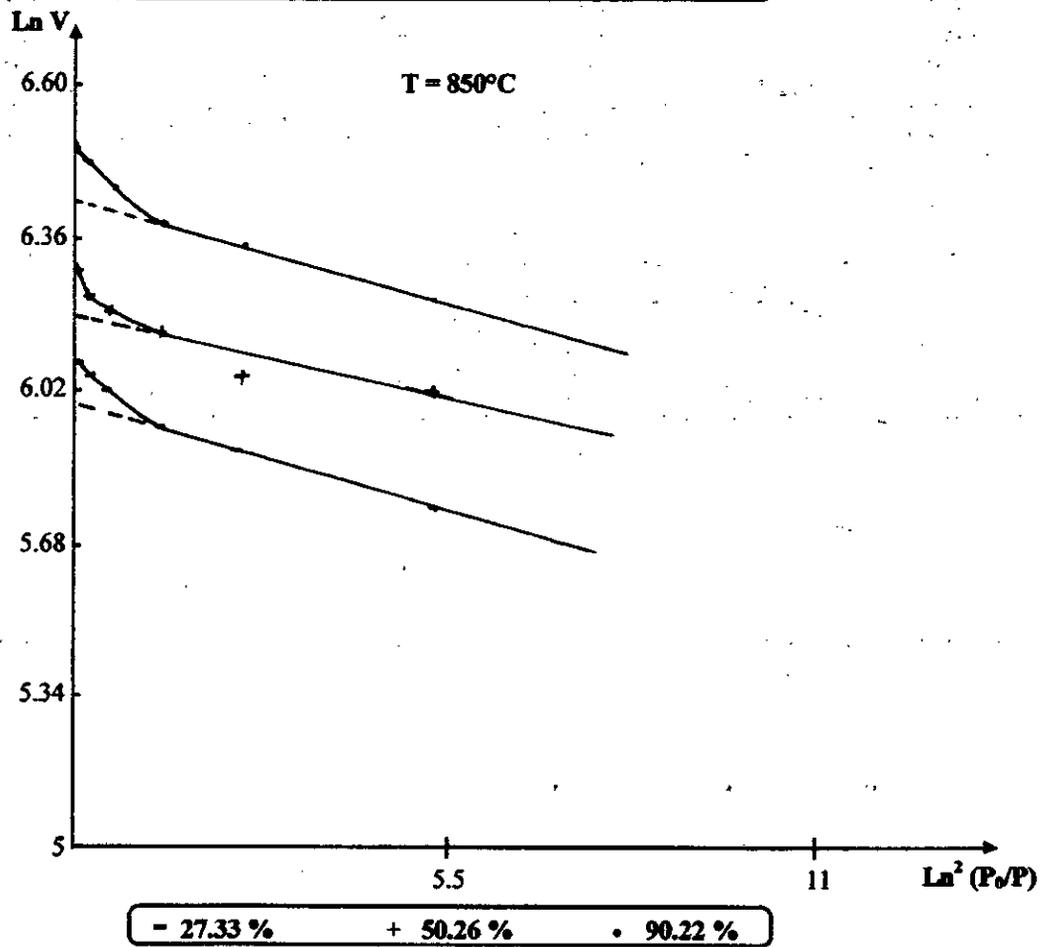
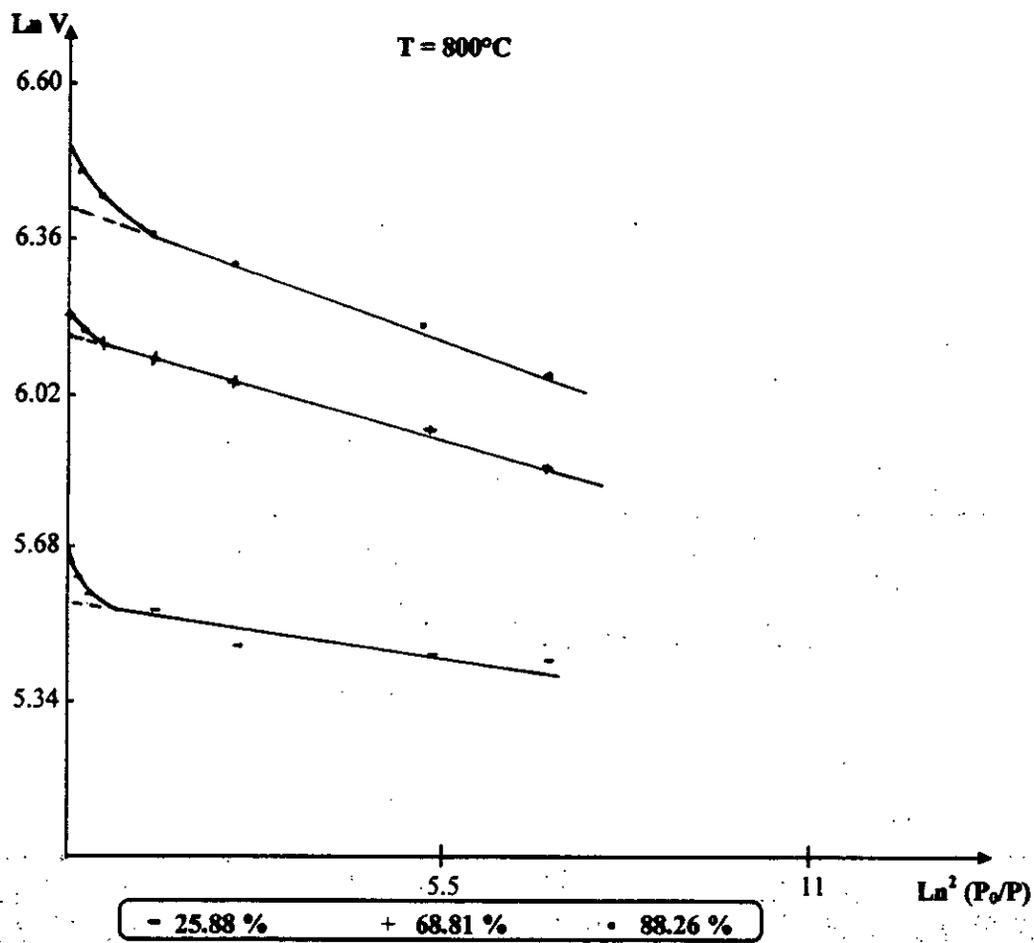


Figure 8-a : Calcul du volume poreux par l'équation D.R [  $\text{H}_2\text{O}$  ]

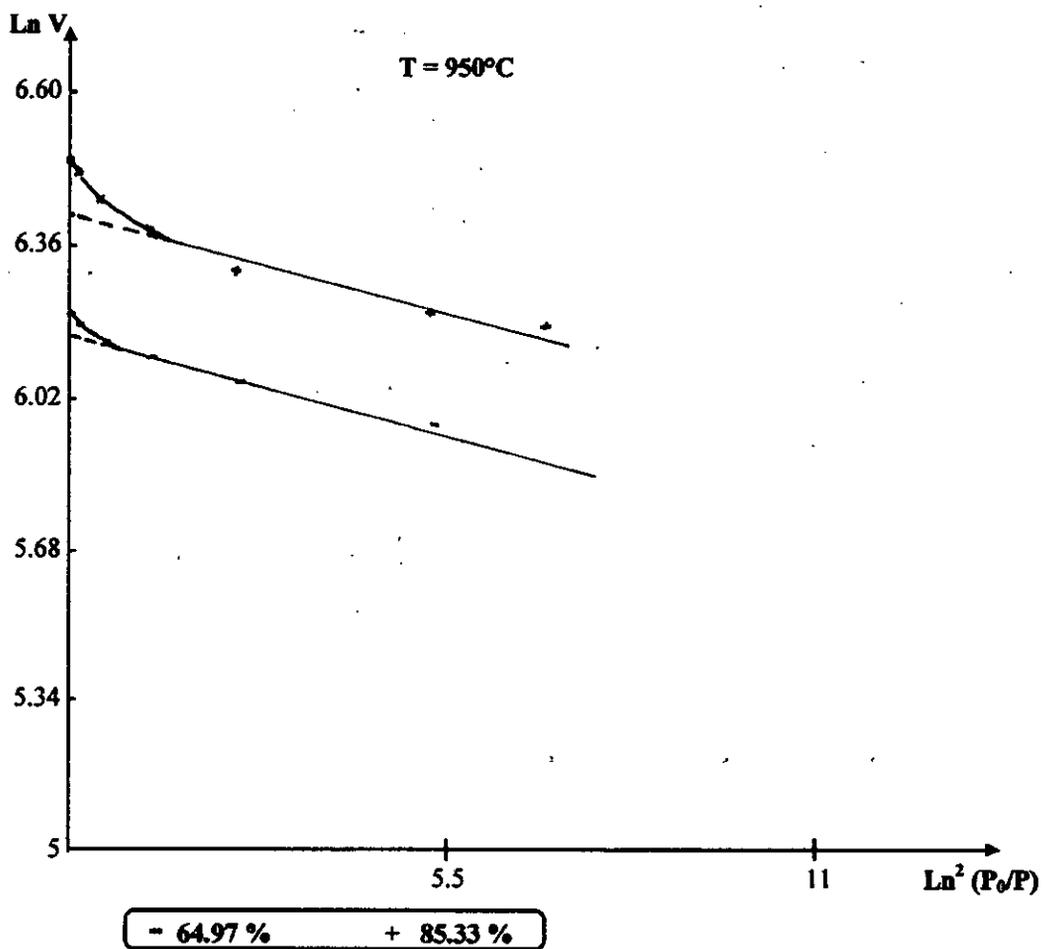
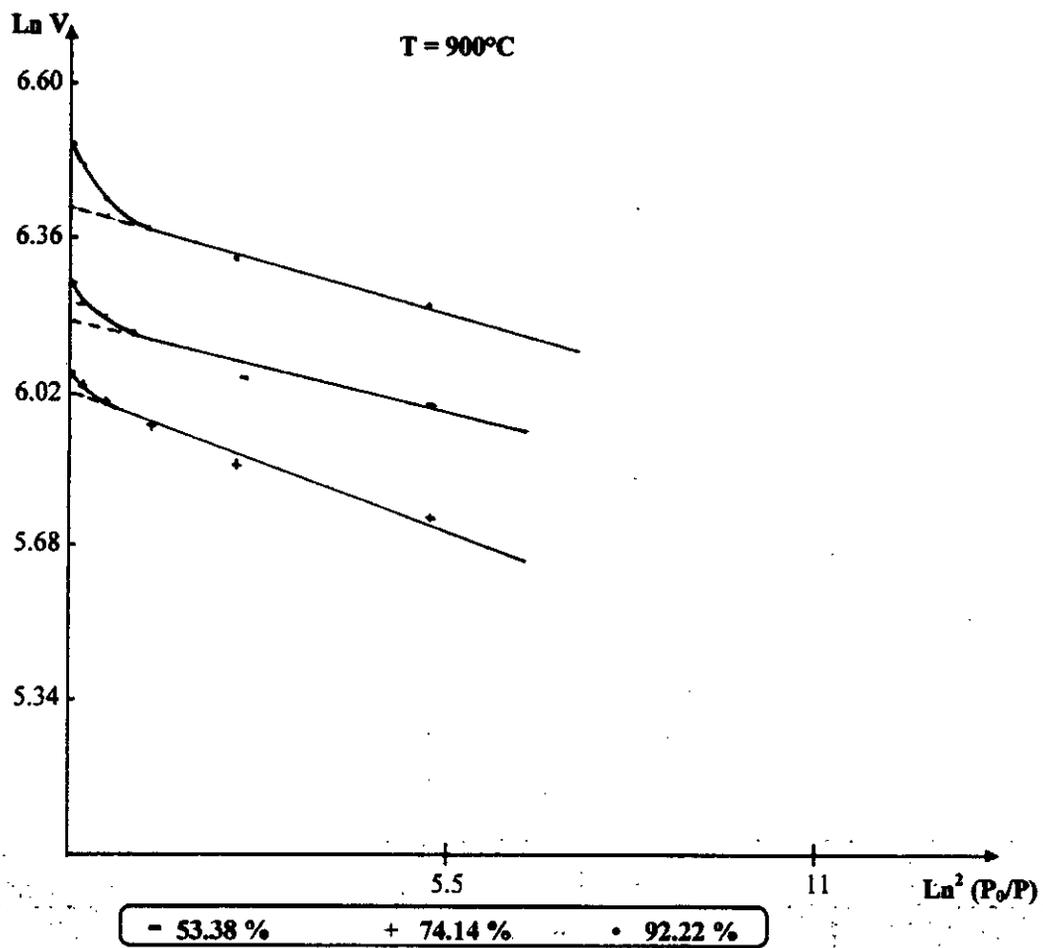
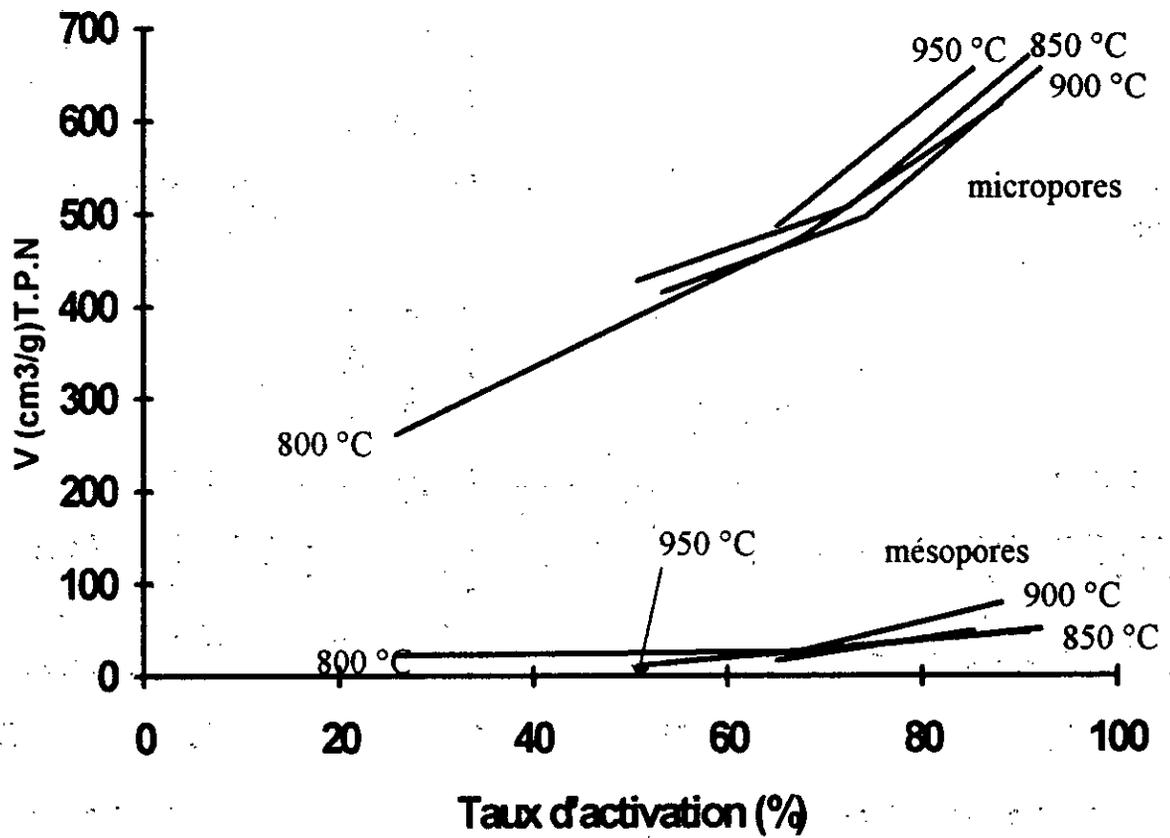
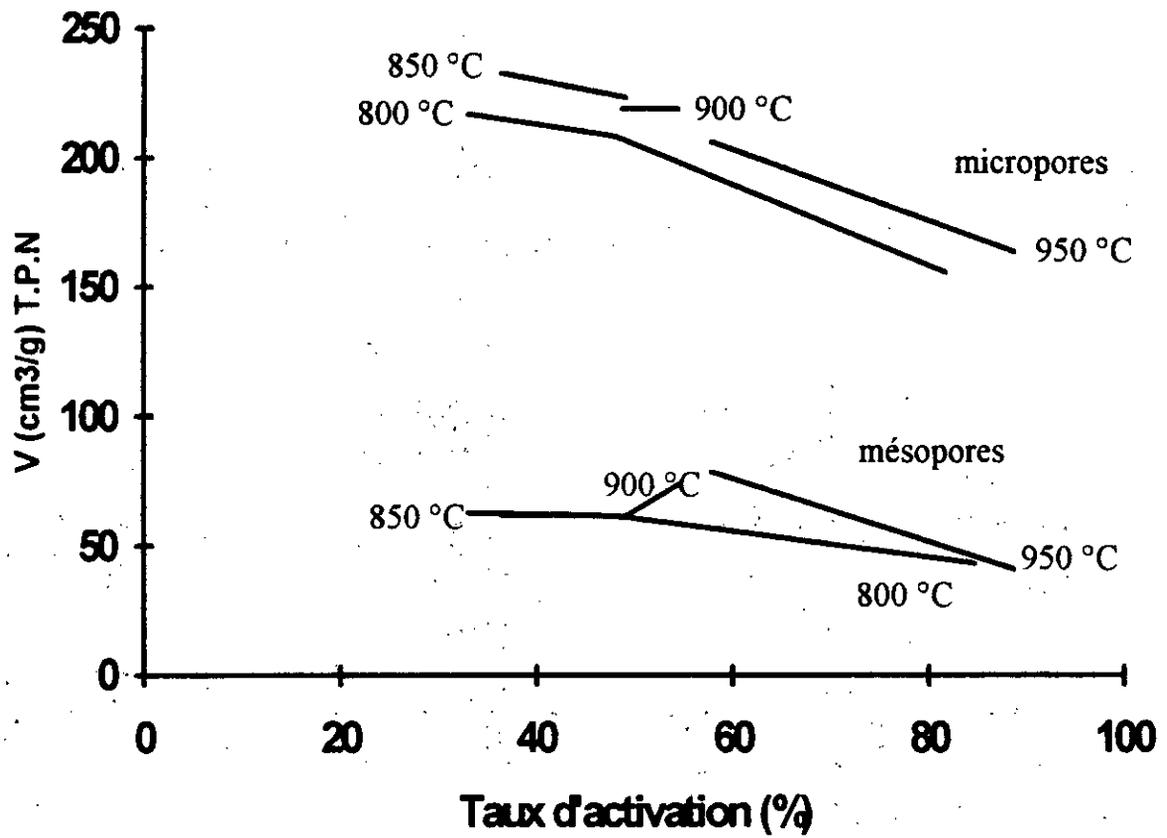


Figure 8-b : Calcul du volume poreux par l'équation D.R [  $\text{H}_2\text{O}$  ]



**Figure 9 : Evolution des volumes microporeux et mésoporeux en fonction de taux d'activation pour le charbon-activé par vapeur d'eau.**



**Figure 10 : Evolution des volumes microporeux et mésoporeux en fonction de taux d'activation pour le charbon activé par air.**

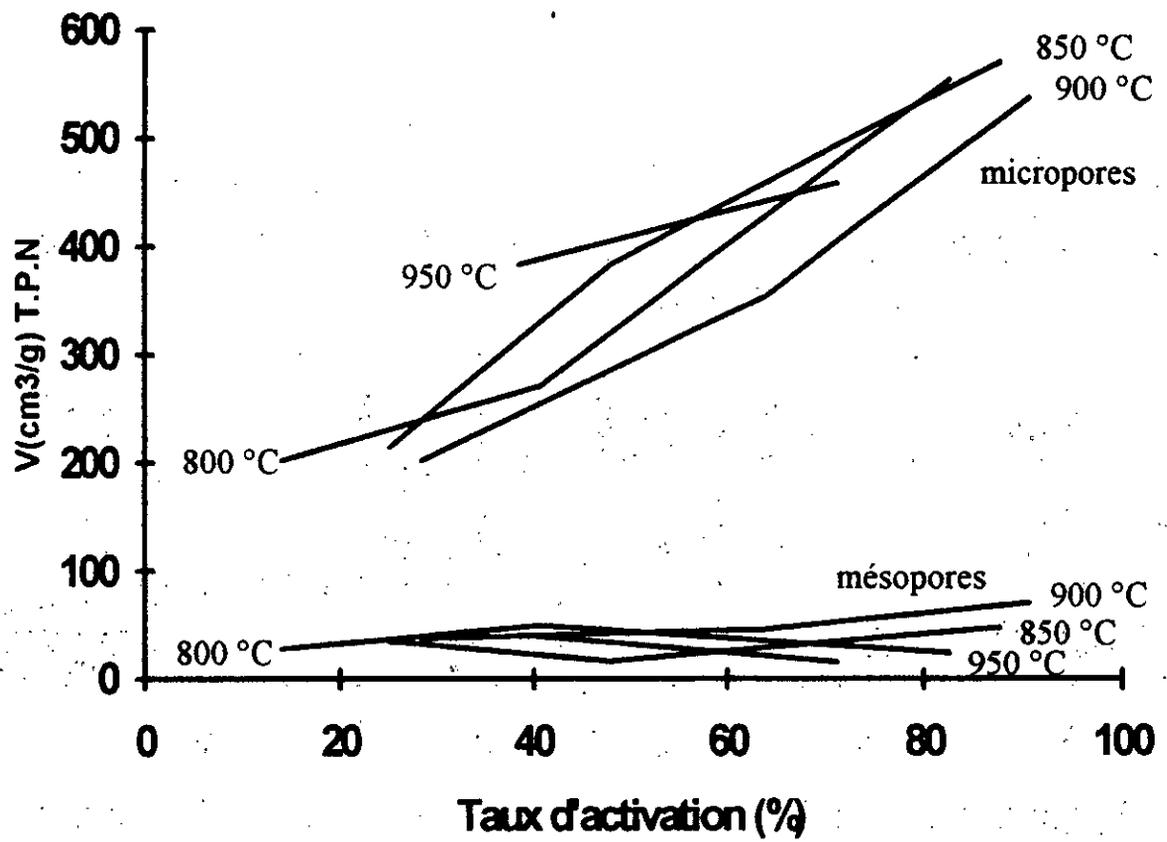


Figure 11 : Evolution des volumes microporeux et mésoporeux en fonction de taux d'activation pour le charbon activé par CO<sub>2</sub>.

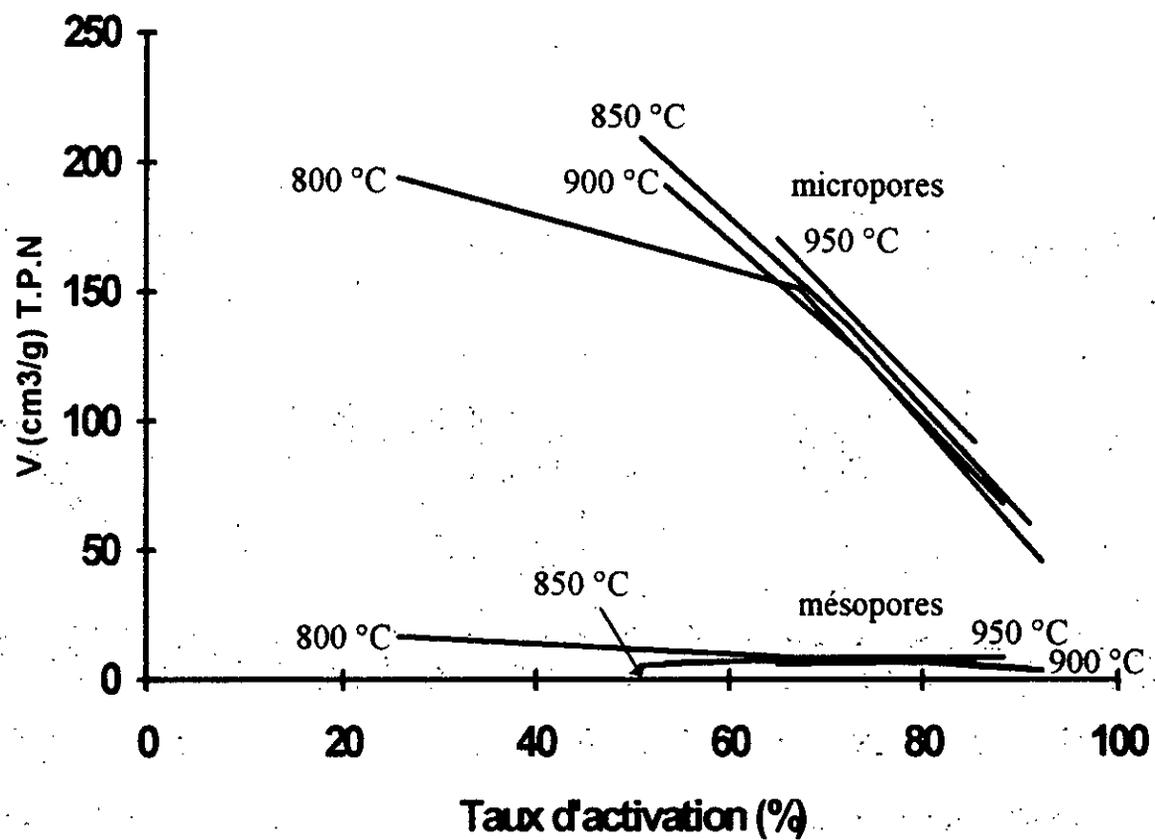


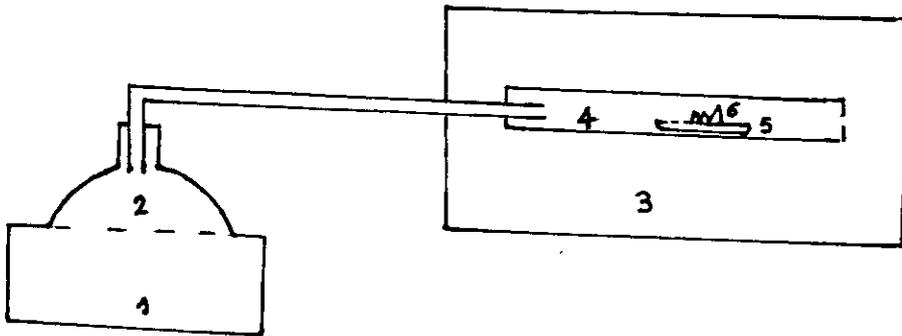
Figure 12 : Evolution des volumes microporeux et mésoporeux en fonction de taux d'activation pour le charbon non activé.

Oxydant	vapeur d'eau			CO2			Air (O2)		
t \ T°C	1/2 h	2 h	4 h	1/2 h	2 h	4 h	10 min	15 min	30 min
800	1143	2063	2703	880	1176	2416	944	907	678
850	1867	2213	2927	934	1669	2490	1013	972	-
900	1812	2169	2870	880	1541	2345	953	953	-
950	2126	2870	-	1669	1998	-	898	713	-

Tableau X : calcul de la surface spécifique par la méthode de D.R.  
pour différents oxydants ( vapeur d'eau, CO<sub>2</sub>, Air).

°C) t (h) méthode	800			850			900			950	
	1/2	2	4	1/2	2	4	1/2	2	4	1/2	2
D - R	1143	2063	2703	1867	2213	2927	1812	2169	2870	2126	2870
B.E.T	749	1389	1083	1031	1498	1656	906	1389	1812	1325	1656
Langmuir	1272	2361	2610	2088	2719	2893	2066	2559	2734	2175	2847

**Tableau XI : Calcul de la surface spécifique par les méthodes D.R, B.E.T et Langmuir pour un charbon activé en présence de la vapeur d'eau.**



1. chauffe ballon
2. ballon
3. four tubulaire
4. tube en alumine poreux
5. nacelle en porcelaine
6. echantillon carbonisé

Schéma 2 : Four tubulaire

### III- Activation chimique :

Les échantillons de grignons d'olive lavés et séchés à 70 °C ont été imprégnés par différents adjuvants, (hydroxyde de potassium (KOH) et chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>), et pyrolysés sous une atmosphère d'air. L'échantillon est d'abord déshydraté à 400 °C pendant 2 heures, suivi d'une activation à la température désirée (450 °C et 600 °C). Les résidus de KOH et des sels issus de l'activation sont récupérés par des lavages successives à l'eau distillée.

Nous présentons dans le tableau XII ci-dessous les rendements obtenus par différents taux d'imprégnation, températures et nature de l'adjuvant pendant un temps de séjour d'une heure.

Adjuvant	KOH			ZnCl <sub>2</sub>		
$\xi = \frac{M.A}{M.P}$ T (°C)	1/1	5/1	10/1	1/1	5/1	10/1
450	51,20	65,82	13,47	44,52	20,55	11,75
600	31,93	36,28	23,08			

Tableau XII : Evolution de rendement (m) en fonction de [taux d'imprégnation ( $\xi$ ), température (T) et nature de l'adjuvant].

Les valeurs de la surface spécifique par la méthode B.E.T (fournies par l'appareil de mesure), nous a permis de dresser le tableau suivant :

Adjuvant	KOH			ZnCl <sub>2</sub>		
$T (^{\circ}\text{C})$ / $\xi = \frac{M.A}{M.P}$	1/1	5/1	10/1	1/1	5/1	10/1
450	200	950	790	300	1850	1409
600	350	1497	1195			

**Tableau XIII : Evolution de la surface spécifique (S.S) en fonction de [taux d'imprégnation ( $\xi$ ), température (T) et nature de l'adjuvant].**

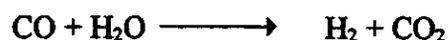
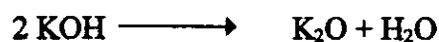
Nous remarquons que la température favorise l'augmentation de volume poreux par naissance de nouveaux pores et l'ouverture de micropores. De même, le taux d'imprégnation favorise aussi l'augmentation de la surface spécifique jusqu'à la valeur du taux d'imprégnation de 5/1, au delà de cette valeur, un excès de l'adjuvant est obtenu et se dépose sur la surface, entraînant un empoisonnement progressif du charbon actif.

Le mécanisme de développement de la texture poreuse des charbons, au cours de la carbonisation en présence d'hydroxydes alcalins [38], a fait l'objet de nombreux travaux.

Il ressort de ces études que les réactions des adjuvants avec le charbon, peut apporter une explication du mécanisme de carbonisation.

C'est ainsi que nous avons montré deux étapes de carbonisation dans le cas d'une imprégnation par les hydroxydes alcalins :

- la première étape observée dans l'intervalle de température 200 - 600 °C correspond au dégagement du dioxyde de carbone :



- la deuxième étape, caractéristique du dégagement d'hydrogène.

## IV- Capacité d'adsorption et propriétés physico-chimiques :

### IV.1. Capacité d'adsorption :

Afin de montrer l'efficacité de notre charbon actif, vis à vis des composés organiques, nous avons déterminé l'isotherme d'adsorption de l'acide acétique sur le charbon activé, préparé en présence de la vapeur d'eau à 850 °C pendant 4 heures.

Pour cela, nous avons pesé cinq grammes de charbon actif que nous avons introduit dans chacun des six flacons contenant différentes concentrations d'acide acétique 0,55 N.

Nous laissons réagir pendant une demi heure à 45 minutes et en agitant toute les cinq minutes.

Après décantation, nous filtrons les différentes solutions à l'aide de papier filtre et nous titrons par une base forte (NaOH, 0,1 N) jusqu'à atteindre la neutralisation.

Le volume titré est de 10 ml pour les trois premières solutions et 25 ml pour les trois autres.

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats obtenus.

N° du flacon	1	2	3	4	5	6
VH <sub>2</sub> O (ml)	0	20	30	35	41	45
VCH <sub>3</sub> COOH(ml)	50	30	20	15	9	5
VNAOH(ml)	45,8	24,8	14,5	11,75	9	1,5
Ci(mole/l)	0,55	0,33	0,22	0,165	0,099	0,055
Cf(mole/l)	0,458	0,248	0,145	0,047	0,036	0,006
	0,92	0,82	0,75	1,18	0,60	0,45

Tableau XIV : Valeur de  $\frac{X}{m}$ , Cf, Ci et V<sub>NaOH</sub>

m = 5 g

$\frac{X}{m}$  : Quantité de soluté adsorbée/unité de poids de l'adsorbant (mole/l).

Ci : Concentration initiale (mole/l)

Cf : Concentration finale.

V: Volume.

Nous remarquons que pour de faible concentration ( $0 < C_f < 0,01$ ) la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant varie presque linéairement avec la concentration.

Pour des valeurs plus élevées de concentrations finales ( $0,01 < C_f < 0,45$ ) la courbe  $\frac{X}{m} = f(C_f)$  n'est plus linéaire, elle est de forme  $\frac{X}{m} = KC^n$ , par conséquent, nous pouvons considérer que c'est une isotherme de type I.

Le charbon actif produit lors des différents essais avait un diamètre moyen de 1,5 - 2 mm, une capacité d'adsorption de l'acide acétique de l'ordre de 53,4 mg/g équivalente à une surface spécifique de 110 m<sup>2</sup>/g (calculée par l'équation de langmuir). Cette valeur comparée à celle de l'adsorption du N<sub>2</sub> (2927 m<sup>2</sup>/g) montre bien que c'est un charbon microporeux avec une forte densité d'ultramicropores.

#### **IV.2. Densité réelle :**

L'échantillon est placé dans une étuve à 100 °C pour le déshydrater. Nous mettons une petite quantité du produit à analyser dans un pycnomètre taré que nous remplissons ensuite de méthanol, ce dernier a la propriété de ne pas mouiller le charbon actif. Nous ajoutons ensuite la quantité de méthanol nécessaire pour remplir le pycnomètre que nous pesons. La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol nous permet d'accéder au poids du charbon actif utilisé, et connaissant le volume du pycnomètre, nous en déduisons la densité cherchée.

Soit :  $m_1$  : la masse (en g) du produit à analyser.

$m_2$  : le poids du méthanol à ajouter à l'échantillon  $m_1$  pour remplir le pycnomètre (en g).

$m_3$  : le poids du méthanol remplissant le pycnomètre.

$d$  : masse volumique du méthanol ( $d = 1,98 \text{ g/cm}^3$ ).

La densité réelle de notre échantillon est donnée par :

$$d_{\text{Re}} = \frac{m_1 \cdot d}{m_3 - m_2}$$

La valeur trouvée est de 2,63 g/cm<sup>3</sup>.

### **IV.3. Densité apparente :**

Nous pesons un gramme de charbon que nous versons dans un bêcher et que nous mouillons avec l'eau distillée.

Nous chasserons l'air présent dans les grains en faisant bouillir et en agitant pendant cinq minutes. Après refroidissement, nous enlevons l'eau, puis nous pesons le matériau mouillé, soit P.

Nous l'introduisons ensuite dans une éprouvette de 5 ml contenant 2 ml d'eau. Soit V le volume lu sur l'éprouvette. La masse volumique vraie est donnée par la relation :

$$d_{app} = \frac{1}{V - P - 1}$$

La valeur trouvée est de 1,19 g/cm<sup>3</sup>.

### **IV.4. Indice d'iode :**

Nous pesons 0,2 g de charbon, préalablement séché à 100 °C, puis nous versons sur celui-ci 20 ml d'iode (0,1 N), que nous laissons en contact 4 minutes en agitant fréquemment. Nous filtrons sur papier filtre puis nous prélevons 10 ml du filtrat que nous titrons avec du thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 H<sub>2</sub>O, 0,1 N) jusqu'à décoloration.

Soit A le nombre de thiosulfate utilisé.

L'indice d'iode est donné par la relation :

$$I = (20 - A).12,7.$$

Exprimé en gramme d'iode par 100 grammes de charbon ou en %.

La valeur trouvée est de 2502 mg/g.

L'indice d'iode mesure la non saturation des acides gras des huiles végétales. Comme il est spécifié par son faible diamètre, il peut être diffusé facilement à travers les micropores et se fixe sur les doubles liaisons. L'iode est utilisé pour mesurer la surface spécifique et d'avoir une idée sur la microporosité des charbons. La méthode utilisant l'indice d'iode est certe, rapide mais est valable lorsqu'on ne s'intéresse qu'à l'évolution de la surface poreuse d'un type de support. On admet souvent qu'un bon charbon microporeux a un indice d'iode supérieur à 1000 mg/g.

# CONCLUSION



## Conclusion :

Notre travail porte sur la valorisation d'un ~~rejet~~ déchet solide d'huilerie "grignon d'olive" pour la préparation d'un charbon actif qui a pour objet l'évolution de la texture poreuse en fonction des différents paramètres intervenants dans sa préparation.

L'activation peut être physique ou chimique, la première passe par deux étapes :

- la carbonisation produit un squelette carboné et
- l'activation proprement dite sous divers agents gazéifiants ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , Air) ; La vapeur d'eau a offert la meilleure distribution de volume poreux en méso et micropores ( $V_{mésos} = 48 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $V_{micro} = 671 \text{ cm}^3/\text{g}$  ;  $S.S = 2927 \text{ m}^2/\text{g}$  ;  $t = 4 \text{ h}$  et  $Q_v = 17 \text{ ml/min}$ ).

Dans le cas de l'activation chimique, qui se déroule en une seule étape, deux adjuvants ont été utilisés (le chlorure de zinc et l'hydroxyde de potassium), les meilleurs résultats ont été obtenus pour un rapport de la matière première et d'adjuvant  $\xi = 5$ , au delà de cette valeur l'excès d'adjuvant se dépose sur la surface entraînant une diminution de celle-ci et la fermeture des pores.

Dans la région de Kabylie, principale région productrice de l'huile en Algérie, les rejets solides et liquides des huileries sont estimés en tonnage et en volume à 48,000 tonnes de grignons et  $480000 \text{ m}^3$  d'eau de végétation (marginé) par an rejetés directement dans la nature. Les produits occasionnent de graves détériorations à l'environnement, la formation de cours d'eau contenant une forte charge polluante (dérivés cellulosiques polyphénols ...), qui rendent difficile le développement de la faune et de la flore.

De ce fait, il est nécessaire et utile de préconiser la valorisation de ces rejets d'huilerie pour la préparation des produits à haute valeur ajoutées tels que le charbon actif dont l'importance ne cesse d'augmenter, de part son utilisation croissante dans l'industrie.

# ANNEXES



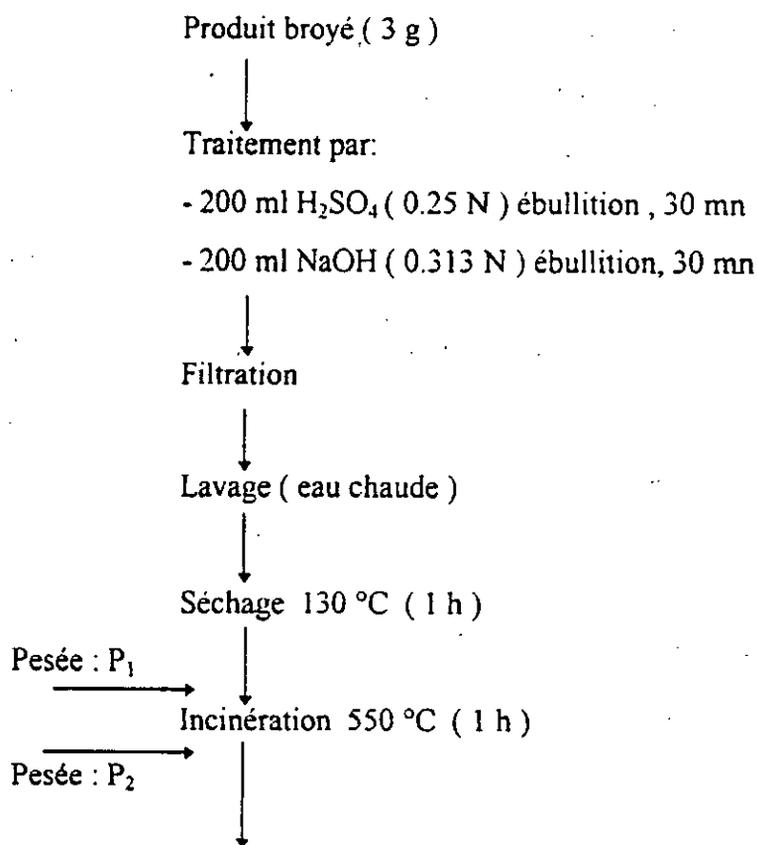
### Méthode de Weende (1809)

Une des méthodes les plus anciennes de dosage de « l'insoluble cellulosique » est sans conteste celle mise au point par l'Institut Agronomique de Weende. Par définition et selon la norme ISO - AFNOR (NF V 03040, 1977) l'insoluble dit « cellulosique » correspond aux substances perdues lors de l'incinération du produit résistant aux attaques successives acide et alcaline.

Le produit broyé est soumis à une attaque par l'acide sulfurique (0.255 N) à ébullition pendant 30 minutes.

La séparation du résidu peut s'effectuer par filtration sur toile de Nylon, sable de mer ou amiante du type dit pour creuset de Gooch. Le résidu est ensuite soumis à une attaque par la soude (0.313 N) à ébullition pendant également 30 minutes. Après filtration, effectuée comme précédemment, le résidu est lavé à l'eau permutée chaude. L'insoluble obtenu est séché à 130 °C, pesé, puis incinéré à 550 °C.

Le schéma 1 résume le processus opératoire utilisé.



### Dosage des protéines:

**Dosage de l'azote total:** Le pourcentage de l'azote total se calcule par la méthode de Kjeldhal .

#### a )- Minéralisation:

La prise d'essai est de 2g. On ajoute le catalyseur puis 10 ml d' $H_2SO_4$  concentrée ou minéralisée par ébullition en chauffant d'abord doucement avec agitation, jusqu'à décoloration, poursuivre alors le chauffage pendant 2 heures.

#### b )- Distillation:

- Placer l'extrémité du condenseur dans un erlenmeyer de 150 ml d'acide borique 40 % et quelques gouttes du réactif de toshiro.

- Verser le contenu du matra dans le réservoir de distillation, ajouter quelques gouttes de phenolphthaline.

-Ouvrir le robinet puis rincer le réservoir.

- Ajouter 23 ml de lessive de soude ( 15.N ) rincer en prenant soin de ne jamais mettre en contact l'atmosphère avec l'intérieur et surveiller la présence de liquide dans le siphon.

- Ouvrir le robinet de vapeur et distiller pendant 5 mn.

- Enlever l'erlenmeyer et rincer l'extrémité du réfrigérant.

#### C )- Le titrage:

- Titrer avec du  $H_2SO_4$  ( 0.02 N ) jusqu'à coloration rose mauve le pourcentage de l'azote total est calculé par la formule suivante

$$\% \text{ d'azote total} = ( dV * 0.25 / Pe * 1000 ) * 100$$

V : volume de  $H_2SO_4$  ( 0.02 N ) ajouté ( ml )

Pe : prise d'essai

D : densité de l'échantillon à doser.

-Le pourcentage de protéine par la formule suivante :

$$\% \text{ de protéine} = \% \text{ d'azote total} * 6.25$$

**\* Préparation d'une solution d'iode 0.2 N.**

Nous pesons 25.38 g d'iode, que nous complétons à 1 litre avec de l'eau distillée.

**\* Préparation d'une solution de thiosulfate de sodium 0.1 N.**

Nous pesons 24.80 g de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) dans 1 litre d'eau distillée.

**\* Adsorption de  $\text{N}_2$  à 77 K sur le charbon actif pour différent(e)s ( températures, taux d'activation et oxydants).**

Les valeurs des volumes poreux sont donnés dans les tableaux suivants :

\* Air (O<sub>2</sub>)

P/Po

T (°C)	Taux d'activation	0	0.01	0.03	0.07	0.1	0.2	0.32	0.5	0.7	0.95
800	33.02	180	190	-	-	210	240	250	260	270	280
	48.01	170	190	-	-	200	230	240	250	260	270
	84.71	130	135	140	150	160	165	175	181	190	200
850	36.37	115	205	-	-	225	255	265	275	285	295
	49.08	185	195	-	-	215	245	255	265	275	285
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
900	48.66	180	190	-	-	210	240	250	260	270	280
	54.36	192	200	-	-	212	250	260	270	282	293
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
950	57.79	185	195	-	-	205	243	255	265	274	285
	88.74	135	140	145	155	165	170	180	185	195	205

\* CO2

T (°C)	Taux d'activation	P/Po									
		0	0.01	0.03	0.07	0.1	0.2	0.32	0.5	0.7	0.95
800	13.99	160	165	170	180	190	195	205	211	220	230
	43.53	220	230	-	-	250	180	190	300	310	320
	82.5	400	-	-	435	465	497	535	550	570	580
850	25.13	182	186	189	200	212	217	225	232	241	250
	47.79	320	-	-	330	350	360	370	380	390	400
	87.54	400	-	-	460	480	520	550	580	610	620
900	28.39	170	174	180	190	202	205	215	222	230	240
	63.72	310	-	320	330	340	350	360	370	390	300
	90.45	340	-	-	450	470	508	505	213	499	610
950	38.51	330	-	344	355	368	373	384	393	315	325
	71.28	330	-	335	365	405	435	445	455	465	475

\* Vapour d'eau

T( °C)	Taux d'activation	P/Po									
		0	0.01	0.03	0.07	0.1	0.2	0.32	0.5	0.7	0.95
800	25.88	208	212	221	232	239	243	259	264	273	285
	68.81	310	-	-	360	390	430	450	470	485	500
	88.26	380	-	-	440	500	560	595	640	680	700
850	50.83	320	-	-	-	330	370	390	420	435	440
	72.33	350	-	-	380	420	440	480	500	520	540
	90.22	400	-	-	460	520	580	615	660	700	720
900	53.38	340	-	-	370	410	430	470	490	510	530
	74.14	310	-	-	-	320	360	390	410	425	430
	92.22	390	-	-	450	510	570	605	650	690	710
950	64.97	315	-	-	364	394	433	454	473	489	505
	85.33	388	-	-	488	507	567	602	648	688	708

# BIBLIOGRAPHIE



# BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] CHIKH Farida. Hydrolyse enzymatique d'un rejet d'huilerie « grignon d'olive ». Projet de fin d'études, ENP, 1996.
- [ 2 ] A. NEFZAOUI. Valorisation des résidus ligno-cellulosiques dans l'alimentation des ruminants par les traitements aux alcalis. Application aux grignons d'olive. Thèse de doctorat, ENP, 1985.
- [ 3 ] BAKALEM. Caractérisation et traitement d'un rejet d'huilerie « le grignon d'olive ». Projet de fin d'études, ENP, 1995.
- [ 4 ] J. P. Wolf et A. Karleskind. Manuel des corps gras T<sub>1</sub>. Edition technique et documentation Lavoisier, 1992.
- [ 5 ] U. Pallota et P. Capena. Les sous produits de l'industrie oléicole, et leurs utilisation. Séminaire oléicole international FAO 1967.
- [ 6 ] L. BELKACEM. Valorisation et traitement des rejets des huileries en Algérie. Séminaire 1992.
- [ 7 ] F. BENBESSI et S. BERTAL. Contribution aux traitements des rejets liquides des huileries d'olive par ultrafiltration. Projet de fin d'études, ENP, 1994.
- [ 8 ] B. Monties. Les polymères végétaux. Edition Gauthier-Villard, Bordas, 1980.
- [ 9 ] A. Mourache et C. L. Costès Hydrolases et dépolymérase, en enzymes d'intérêts industriels. Edition Gauthier-Villard, Bordas, 1985.
- [ 10 ] D. J. Fiox et P. Gray. Comparaison of alcali and Steam acid prétraitement of ligno-cellulois materiels to increase enzymatic succéptileity. Evaluation under optimised preteament conditions, 1989.
- [ 11 ] P.E.Pilet. Les parois cellulaires. Edition Masson, 1967.
- [ 12 ] N.LAOUFI. Contribution à l'étude de l'adsorption de Cu<sup>2+</sup> sur charbon actif. Projet de fin d'études, ENP, 1986.
- [ 13 ] M.BOUCENNA. Préparation et caractérisation du charbon actif. Projet de fin d'études, ENP, 1982.
- [ 14 ] K.YAHIKOZAWA, F.KANEKO, T.TSUTSUI, M.NAKAGAWA, M.YAMADA and Y.TAKASU. Chem. lett., 1089, 1992.
- [ 15 ] BENABBOU et JELOUAH. Fabrication d'un charbon actif à partir de noyaux de dattes. Projet de fin d'études, USTHB, 1994.
- [ 16 ] HAFIDI. Cinétique d'adsorption sur charbon actif de quelques composés organiques présents dans l'eau. Projet de fin d'étude, USTHB, 1990.
- [ 17 ] LOUIS ROBERT. Adsorption. « Technique de l'ingénieur J 2730 »; 1989.
- [ 18 ] HAMDI. Carbonisation de matériaux carbonés en présence de carbonates alcalins. « Formation du charbon actif ». Thèse de magister, ENP, 1992.
- [ 19 ] KHODJA. Détermination des paramètres d'adsorption sur charbon actif. Projet de fin d'études, USTHB, 1992.
- [ 20 ] M.TOUATI. Simulation de l'adsorption sur colonne de charbon actif. Projet de fin d'études, ENP, 1996.

- [21] S.E.CHITOUR Physico-chimie des surfaces, T<sub>2</sub>.  
Edition O.P.U. Alger, 1983.
- [22] WALKER P.L. , in carbon and coal gasification (Ed : J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn), Martinus Nijhoff, Dordrecht, Netherland, 1-23, Tr (1986).
- [23] SMISEK, M and Cerny, « Active carbon manufacture, properties and applications » Elsevier, New york, S. (1970).
- [24] MARSK, H. in « Carbon and coal gasification » (Eds. J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn) Martinus Nijhoff, Dordrecht, Netherland, 27-56, (1986).
- [25] WIGMANS, T. in «Carbon and coal gasification (Eds. J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn) Martinus Nijhoff, Dordrecht, Netherland, 559-599, (1986).
- [26] STOECKLI, H.F, Carbon 28, 1-6, (1990).
- [27] RODRIGUEZ.-Reinoso, Lopez - Gonzalez, J.D. and Berenguer, C. Carbon 20, 513-518, 1-6, (1982).
- [28] RODRIGUEZ. - Reinoso - Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity, Edition J. Lahaye and P. Ehrburger, Netherlands, 533-579 ,(1991).
- [29] M. M. DUBININ and L.V. R Radushkevich, Zhurfiz. Khim. 23, 469 (1949).
- [30] M. M. DUBININ and V.A. Astakhov, Adv. Chem. Ser. 120, 69 (1971)
- [31] HUBER, in Characterization of porons solids (Eds by S.J. Gregg, K.S.W. Sing, and H.F. Stoeckli),. Society of chemical indutry, London, P.P. 31-39 ,(1979).
- [32] M.M. DUBININ and H.F. Stoeckli, J. Colloid interface Sci. 75, 34 (1980).
- [33] S: J. GREGG and K.S.W. Sing, Adsobtion, surface area and porosity, 2<sup>nd</sup> Ed. Academic press, London (1982).
- [34] BERGER, J., Siemieniewska, T. and Tomkov, K. Fuel-55, 9-15, (1976).
- [35] TOMKOV, K., Jankowska, C. and Siemieniewska, T. Fuel. 56, 101-106, (1977).
- [36] ALMELA - Alarcon, M. Ph. D. Thesis. university of Alicante (Spain), (1988).
- [37] PEREZ - Liodo, I. Ph. D. Thesis. university of Alicante (Spain), (1988).
- [38] MARSH, H. and Crawford, D.C. Carbon 20 419-426, (1982).