



République Algérienne Démocratique et Populaire
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Laboratoire SEA2M

THESE

Présentée par

M. BENADJEMIA MOHAMED

Pour l'obtention du

Diplôme de DOCTORAT en SCIENCES

OPTION : Génie des Procédés

**Contribution à la valorisation des déchets d'artichaut
pour la production de charbon actif et de bioéthanol**

Date de soutenance...06/03/2012

Devant le jury :

Président	Mostefa Belhakem	Pr	Université de Mostaganem
Examineur	Hadjel Mohamed	Pr	USTOMB-ORAN
Examineur	Benaouda Bestani	Pr	Université de Mostaganem
Examineur	Abdelaziz Bendraoua	M.C.A	USTOMB-ORAN
Encadreur	Nouredine Benderdouche	Pr	Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2011/2012

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma femme ;

À mes filles et mon fils ;

À mon frère et mes sœurs ;

A mon cher ami et frère N.Benderdouche :

A tout mes amis que j'aime

Remerciements

Tout d'abord, cette thèse a été le fruit de nombreuses collaborations sous la direction du professeur BENDERDOUCHE Noredine pour lequel je suis particulièrement reconnaissant et qui a bien voulu accepter d'être mon promoteur de thèse et qui m'a toujours efficacement soutenu et conseillé lorsque je l'ai sollicité et je le remercie infiniment.

Mes remerciements au professeur BELHAKEM Mostéfa ainsi que le docteur Bestani Benouda,

Je tiens à remercier aussi toute l'équipe de laboratoire S.E.A.M.M (Mm Atouti Salima, m^{elle}.Belayachi Hanan, m^{elle}.Belayachi Amel, Mm Belhakem Fadila, Bouhadjar Saadia, Monsieur Chemrac Amine ,Mokhtar Benzekri)

Résumé

L'étude a été consacrée à la valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en bioéthanol et en charbon actif préparés à base de déchets végétaux constitués de tiges et de feuilles d'artichauts directement accessible sur notre territoire pour l'élimination des polluants de rejets industriels.

Le choix des polluants s'est porté sur le "ROUGE DE NYLOSANE", éliminé par les tiges et le "BLEU DE METHYLENE" par les feuilles.

L'imprégnation a été faite suivant différent rapport: 100, 200, 300 en poids. %.

L'imprégnation des feuilles d'artichaut ont été réalisées en utilisant différentes méthodes: mécanique agitation, et / ou bain à ultrasons ou micro-ondes. Les matériaux ont été caractérisés pour leur chimie de surface, par analyse élémentaire, "titrages Boehm», point de mesures de charge nulle et la spectroscopie infrarouge.

Le rapport faible d'imprégnation (100.% massique) a conduit à un charbon microporeux e, tandis que le rapport élevé d'imprégnation (> 100.%massique) a conduit à un charbon mésoporeux avec des surfaces spécifiques élevées plus que $2038 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, volume des pores plus grand que $2,47 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, et une surface légèrement acide.

Le taux d'alcool obtenu à partir des sucres libres et par vapocraquage est successivement égal à 13° et 14°.

ملخص

الى الوقود الحيوي والفحم المنشط المكونة من سيقان lignocellulosique ركزت الدراسة على تنمية بقايا الطبيعية لتحويل المادة وأوراق الخرشوف يمكن الوصول إليه مباشرة في منطقتنا لإزالة الملوثات والنفايات الصناعية. من قبل سيقان الخرشوف "زرقة الميثيلين" من أوراقه. Nylosan وقد اختارنا الملوثات مثل " احمر قدم التشريب بنسب مختلفة : 100 ، 200 ، 300 من حيث الوزن .% وقد أجريت التشريب من أوراق الخرشوف باستخدام طرق مختلفة : الانفعالات الميكانيكية و / أو حمام بالموجات فوق الصوتية أو الميكروويف. وتميزت هذه المواد للكيمياء سطحها، وتحليل العناصر ، "المعايرة بوم"، نقطة الصفر ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء. نسبة منخفضة من التشريب (100 ٪ بالوزن) أدى إلى فحم ميكرو مسمي ، في حين أن نسبة عالية من التشريب (< 100. ٪ بالوزن) ، $2038,47 \text{ m}^3.\text{g}^{-1}$ ، وحجم المسام أكبر من $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ أدى إلى فحم ميزو مسمي الكربون مع ارتفاع المساحات المحددة أكثر من وعلى سطحه حمضية قليلة. الكحول الحصول عليها من السكريات الحرة وتكسير البخار تساوي على التوالي الى 13 و 14.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
------------------------------	---

Partie Théorique

Chapitre I : Lutte contre la pollution	7
I.1. Énergie solaire	7
I.2. Énergie éolienne	8
I.3. dépollution	8
Chapitre II : Valorisation des déchets	11
II.1. Définition d'un déchet	11
II.2. Déchets industriels	11
II. 3. Les grandes catégories de déchets	11
II.4. Déchets organiques	12
II.5. Valorisation matérielle	14
II.6. Valorisation organique	14
II.7. Valorisation énergétique	14
II.8. Transformation en matériau à valeur ajoutée	14
II.9. Charbons actifs	16
II.9.1. Structure poreuse du charbon actif	16
II.9.2. Formes de charbon actif	17
II.9.2.1. Charbon actif en poudre	17
II.9.2.2. Charbon actif granulé	18
II.9.3. Utilisation d'un charbon actif	19
II.9.4. Utilisations spécifiques	19
Chapitre III : Phénomène d'adsorption	22
III.1. Généralités sur l'adsorption	22
III.2. Principe et applications	23

III.2.1. Principe	23
III.2.2. Applications	24
III.3. Types d'adsorption	25
III.4. Physisorption	25
III.5. Chimisorption	26
III.6. Théorie de l'adsorption	26
III.6.1. Théorie de la couche mono moléculaire	26
III.6.2. Théorie de la couche multi moléculaire	27
III.6.3. Théorie de la condensation capillaire	27
III.7. Théorie de Langmuir	27
III.8. Modèle de Freundlich	29
III.9. Facteurs influençant l'adsorption	31
III.9.1. Concentration	31
III.9.2. Vitesse d'adsorption	31
III.9.3. Nature de l'adsorbant	32
III.9.4. Nature de l'adsorbat	32
III.9.5. La température	32
III.10. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption	32
III.10.1. Coefficient de distribution	33
III.11. Cinétique d'adsorption	34
III.11.1. Modèles cinétiques	35
III.11.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	35
III.11.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre	36
III.12. Diffusion intra-particule	37
III.13. Isotherme d'adsorption	38
III.13.1. Interprétation des isothermes d'adsorption physique	38
III.13.2. les différents types d'isothermes d'adsorption	40
III.13.3. Adsorption multicouches	42
III.13.4. Surface spécifique et taille des pores	42
III.13.5. Modèle de Brunner Emmett and Teller	42
III.14. Relation de Kelvin : Condensation capillaire	44
III.15. Distribution de taille des mésopores par la méthode BJH	47
III.16. Détermination du volume microporeux par la méthode – t	49
III. 17. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	52

Chapitre IV : Activation d'un matériau	57
IV.1. Activation	57
IV.1.1. Activation physique	58
IV.1.2. Activation chimique	59
Chapitre V : Caractérisation d'un charbon actif	63
V.1. Groupements fonctionnels et sites actifs	63
V.1.1. La méthode de Boehm	63
V.2. pH de Point de Charge Zero (pH_{pcz})	64
V.3. L'indice d'iode	64
V.4. Indice de bleu de méthylène	65
V.5. Indice du phénol	65
V.6. Analyse FTIR	65
V.6.1. La spectrométrie infrarouge	65
V.6.2. Principe de l'analyse infrarouge	65
Chapitre VI : Fermentation	67
VI.1. les levures	67
VI.2. Les étapes de fermentation	69
VI.2.1. L'initiation	69
VI.2.2. La propagation	69
VI.3. Fermentation indirect	70
VI.3.1. Dégradation de la matière ligno-cellulosique par vapocraquage	70
VI.3.1.1. Hydrolyse	72
VI.3.1.1.1. Hydrolyse enzymatique	72
VI.3.1.1.2. Hydrolyse chimique	72
VI.3.1.1.3. La cellulose	72
VI.3.1.1.4. Les hémicelluloses	73
VI.3.1.2. Les paramètres d'opérations lors de l'hydrolyse	75
VI.3.1.2.1. La concentration d'enzyme	75
VI.3.1.2.2. La concentration du substrat	75

VI.3.1.2.3. La température	76
VI.3.1.2.4. Le pH	76
VI.3.1.2.5. La présence d'inhibiteurs	76
Chapitre VII : Distillation	80
VII.1. Définition de la distillation	80
VII.2. Les lois régissant la distillation	81
VII.3. L'azéotrope éthanol-eau	82
VII.4. Les type de distillation	83
VII.4.1. La distillation simple	83
VII.4.2. La distillation fractionnée	83
VII.4.3. La distillation extractive	84
VII.4.4. La distillation sous-pression	84

Partie Expérimentale

Chapitre VIII : Déchets utilisés	86
VIII.1. Artichaut	86
VIII.1.1 Généralités sur l'artichaut	86
VIII.1.2. Description	86
VIII.1.3. Utilisation	87
VIII.1.4. Principales variétés d'artichaut	87
VIII.1.5. Propriétés curatives	88
VIII.1.6. Contre-indications	89
VIII.1.7. Phytothérapie	89
Chapitre IX : Protocole expérimental	91
IX.1. préparation du bioéthanol à partir des sucres libres	91
IX. 1.1. Procédé d'extraction des sucres à partir des tiges d'artichaut	91
IX.1.2. Protocole de la fermentation et distillation	92
IX.2. Méthode d'analyse	93

IX.2.1. Dosage du glucose résiduel	93
IX.2.2. Dosage spectrophotométrique	94
IX.3. Méthode de dégradation de l'inuline	94
IX.4. Résultats et discussions	94
IX.4.1. Influence du taux de dilution pour une température de 28°C	96
IX.4.2. Effet du taux de levure	98
IX.4.3. Influence de la température sur le degré alcoolique	100
IX.4.4. Evolution du taux de glucose au cours de la fermentation	102
IX. 4.5. Effet du pH sur le degré alcoolique	103
IX.5. Préparation du bioéthanol par vapocraquage des tiges	104
IX.5.1. Hydrolyse de la cellulose	105
IX.5.2. Résultats et discussion	107
IX.6. Conclusion	112
IX.7. Préparation de l'adsorbant à partir des tiges et feuilles d'artichaut	113
IX.7.1. Traitement des tiges et des feuilles d'artichaut	113
Chapitre X. caractérisation du charbon	117
X.1. Charbon issu des tiges d'artichaut	117
X.1.1. Préparation des solutions	117
X.1.2. Détermination de l'indice d'iode	117
X.1.3. Titrage de Boehm	119
X.1.4. pH du point de charge zéro : PH_{zpc}	120
X.2. Tests d'adsorption	121
X.2.1. Détermination du temps d'équilibre	121
X.2.2. Effet de la dose d'adsorbant	123
X.2.3. Effet du PH	124
X.2.4. Effet de la température	125
X.2.5. Isotherme d'adsorption du rouge de Nylosane sur le charbon des tiges d'artichaut	126
X.3. Comparaison entre le charbon d'Aldrich et le charbon préparé à partir des tiges d'artichaut	127
X.3.1. Indice d'iode	127
X.3.2. Test de Boehm	128

X.3.3. pH du point de charge zéro : PH_{pzc}	128
X.3.4. Effet du temps de contact sur l'adsorption du Rouge de Nylosane	129
X.3.5. Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Rouge de Nylosane	130
X.3.6. comparaison de l'effet du pH sur l'adsorption du rouge de Nylosane	131
X.3.7. Effet de la température	133
X.3.8. Isotherme d'adsorption du rouge de Nylosane par les deux charbons	135
X.3.9. Cinétique d'adsorption du rouge de Nylosane	137
X.3.9.1. Modèles cinétique	139
X.4. Charbon issu des feuilles d'artichaut	143
X.4.1. PH du charbon en suspension dans l'eau et pH au point pH_{pcz}	143
X.4.2 Titration de Boehm	144
X.4.3. Spectroscopie infrarouge	144
X.4.4. Analyse élémentaire et structure morphologique	144
X.4.5. Test d'iode	144
X.4.6. Adsorption et désorption de N_2 à 77°K .	144
X.4.7. Adsorption du bleu de méthylène	146
X.4.8. Résultats et discussions	147
X.4.8.1. Rendement de production :	147
X.4.9. Texture poreuse observée par adsorption / désorption de N_2 à 77°k	150
X.4.10 .Analyse élémentaire MEB	154
X.4.11. Caractérisation chimique de surface Méthode de Boehm, PH_{pzc} et infrarouge	156
X.4.12. Adsorption d'iode	160
X.4.13. Adsorption du bleu de méthylène	160
CONCLUSION	165
REFERENCES	167

Introduction Générale

Les colorants synthétiques sont connus pour provoquer immédiatement la pollution visible dans l'eau en dehors de la contamination en interférant avec la lumière, ce qui retarde la photosynthèse et la croissance du biote. Ils intensifient la réaction d'oxydation et diminuent la concentration de l'oxygène indispensable dans l'eau [1,2].

Les colorants synthétiques sont généralement résistants à la biodégradation et les techniques physicochimiques à propos de leur élimination telles que l'adsorption, l'oxydation chimique, l'électrocoagulation, et les procédés avancés d'oxydation ont été récemment utilisées intensivement pour se conformer à la législation de plus en plus stricte, relativement à la concentration maximale admissible de colorant dans les eaux usées rejetées [3,4].

L'adsorption par charbon actif a été prouvée comme étant une technique physico-chimique efficace pour le traitement des eaux usées chargées de colorants principalement pour sa simplicité, son efficacité et de sa facilité de mise en œuvre [5-7].

De nombreux précurseurs ont été utilisés avec succès pour la préparation des charbons actifs, y compris la tourbe [8], bagasse [9] la sciure de bois [10], les plantes du désert [11], les noyaux d'olives[12], son de riz[13], cosse (coquille) [14], écorces de fruits [15], les déchets de thé[15], le marc de café[17]. En raison de la hausse des coûts, et la forte demande, la protection de l'environnement a besoin non seulement de nouvelles sources de précurseurs qui ont reçu une attention accrue, mais aussi une augmentation de l'efficacité constamment retranchée pour la réutilisation des déchets nécessaires pour les exigences du développement durable afin de réduire la pression sur l'environnement.

Beaucoup de sources renouvelables pour la préparation de charbon actif on été récemment testées. Parmi celles-ci, figurent les déchets agricoles comme les tiges, pailles et coques [18]. Ces déchets peuvent également être valorisés pour la production de biocarburant [19], mais l'efficacité des adsorbants peuvent être surtout pour le traitement d'eau et l'assainissement de la pollution [20].

Dans ce travail l'artichaut, est la plante dont l'étude a été consacrée à la valorisation de ses tiges et ses feuilles en bioéthanol et charbon actif.

Le taux d'alcool obtenu par distillation solaire dans des conditions bien déterminées est important.

Le charbon actif ainsi obtenu par activation chimique a une capacité importante aussi, il est appliqué à l'élimination de colorants organiques qui est le rouge de Nylosane et le bleu de méthylène.

L'activation à l'acide phosphorique a été choisie en remplaçant le chlorure de zinc, en raison des préoccupations environnementales [21, 22].

En outre, l'acide phosphorique qui est couramment utilisé pour la préparation des adsorbants de carbone à partir de produits ligno-cellulosiques donne la possibilité de développer micropores et / ou mésopores de carbone avec une surface spécifique en fonction de la température d'activation [23]. L'activation chimique réduit la formation de goudron augmentant ainsi le rendement de carbone [24, 25].

Un autre but de ce travail est de préparer le bioéthanol à partir des déchets végétaux, en l'occurrence des tiges d'artichaut en utilisant la distillation solaire. Les artichauts sont produits abondamment en Algérie et destinés à l'alimentation humaine mais les tiges constituent un déchet à gérer efficacement dans le but d'en augmenter la valeur ajoutée.

L'utilisation de cette substance (tige) comme matière première constitue notre défi afin d'en faire un projet viable économiquement. Le choix s'est porté sur les tiges d'artichaut comme biomasse car elles renferment un taux de glucides fermentescibles libres (monomères) non négligeable et ce taux devient très important en dégradant l'inuline (polyfructosane) en fructose qui est un sucre fermentescible.

La préparation du produit final (solution alcoolique) comprend trois étapes, à savoir, le prétraitement, la fermentation, et la distillation.

Le prétraitement des tiges d'artichaut consiste en l'extraction du jus contenant le glucose pour en faire une solution aqueuse. Cela se fait en trois étapes essentielles qui sont : récupération et lavage des tiges, puis broyage et enfin centrifugation et séparation du jus final. Une fois le jus récupéré, il est fermenté pour transformer les sucres en éthanol. La fermentation est assurée par une enzyme sécrétée par une levure. Dans ce travail, la levure utilisée est la levure de bière ou *saccharomyces*.

Ce travail est divisé en quatre parties :

- Valorisation des déchets dans le but de lutter indirectement contre la pollution.

- Fermentation alcoolique du jus extrait des tiges d'artichaut. Le résidu est utilisé pour la préparation du charbon actif.
- Une étude approfondie pour la préparation du charbon actif à partir des feuilles d'artichaut.
- Utilisation du charbon actif issu des tiges et des feuilles d'artichaut pour l'élimination d'un colorant anionique et d'un colorant cationique.

Partie Théorique

Chapitre I:

Lutte contre la pollution

Chapitre I :

Lutte contre la pollution

Pour lutter contre la pollution et pallier l'épuisement des énergies fossiles, il apparaît nécessaire de développer de nouvelles sources d'énergie issues de la biomasse et de l'énergie solaire, les biocarburants ont une origine végétale ou animale. Produits sous forme de gaz, d'alcool ou huile, ils peuvent compléter et remplacer les carburants classiques.

Les recherches se poursuivent activement pour améliorer encore, à terme, la filière carburant. Ainsi, on expérimente de nouvelles technologies permettant de transformer en biocarburant la totalité de la plante, et non pas seulement les grains et les tubercules.

Le développement de biocarburant représente des enjeux considérables : réduction de la dépendance énergétique par rapport au pétrole ; nouveaux débouchés pour l'agriculture ; réduction nette du CO₂ puisque la plante absorbe ce gaz pour sa croissance [26].

Non moins important comme moyen de lutte contre la pollution est l'énergie solaire (solaire-électrique: panneaux photovoltaïques ; solaire-thermique: panneaux de chauffage de caloporteurs (eau, ...)) ;

I.1. Énergie solaire :

L'énergie solaire est l'énergie émise par le soleil sous forme d'ondes électromagnétiques (principalement entre 0,3 et 3 micromètres) ou toute autre énergie obtenue par captage du rayonnement solaire. L'énergie solaire a depuis longtemps été utilisée comme source d'énergie dans l'architecture. Les technologies ont récemment évolué, permettant la réalisation de maisons solaires passives totalement optimisées d'un point de vue thermique.

Les performances peuvent plus ou moins s'approcher de l'autonomie énergétique selon l'investissement.

I.2. Énergie éolienne :

Elle a été exploitée à l'origine à l'aide de moulins à vent équipés de pales en forme de voile. Ces moulins permettaient de pomper l'eau ou d'actionner des meules pour moulinier le grain. Aujourd'hui, on retrouve ce système dans des éoliennes de pompage. Plus petites et possédant plus de pales qu'un moulin traditionnel, elles tournent plus rapidement. On peut en trouver notamment dans les grandes plaines des États-Unis.

Une autre utilisation ancestrale de l'énergie éolienne, bien plus ancienne encore que les moulins à vent, est la force propulsive du vent, utilisée dès l'antiquité pour se déplacer sur l'eau avec des bateaux à voile, comme témoigne la barque.

I.3. dépollution :

Les matières ligno-cellulosiques (figure1) peuvent être mises à contribution dans la dépollution par exemple :

- ⊕ Dépollution des sols.
Plantes pour dépolluer les sols: plantes transgéniques ; plantes hyper accumulatrices
- ⊕ Stations d'épuration biologique des eaux usées.
- ⊕ Élimination du gaz carbonique (dioxyde de carbone) :
- ⊕ Traitements biologiques des déchets organiques avec des catalyseurs de réactions chimiques de décomposition. Ces traitements donnent du carbone et de l'eau.
- ⊕ Les arbres dans leur croissance absorbent le gaz carbonique (photosynthèse). Certaines essences suivant les conditions climatiques sont plus consommatrices que d'autres : l'hêtre, les résineux et le chêne. Le chêne est mieux adapté au climat chaud. Le lupin : une petite plante grande consommatrice de gaz carbonique.

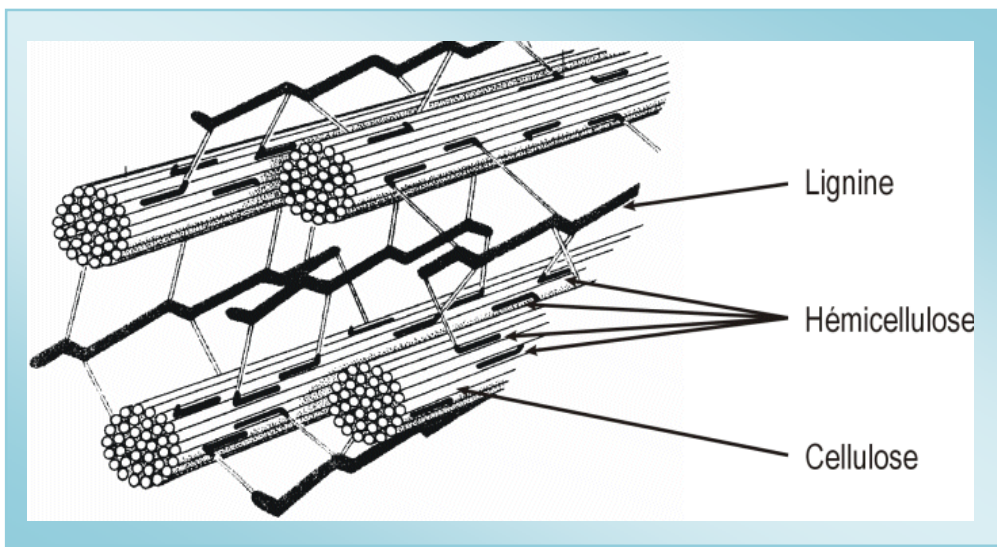


Figure1. Matière ligno-cellulosique

Chapitre II:

Valorisation des déchets

Chapitre II :

Valorisation des déchets

II.1. Définition d'un déchet :

Un déchet, est défini comme tout résidu d'un processus de production, de formation ou d'utilisation. Il peut produire des effets nocifs sur le sol la flore et la faune, dégrader les sites ou le paysage, polluer l'air ou les eaux etc... Il est de type industriel. Un autre type de déchet qui est biodégradable et qui est de type végétal ou animal.

II.2. Déchets industriels :

Un déchet industriel est un [type de déchet](#) produit par l'activité d'[industries](#) et qui affecte négativement le bien-être. Les secteurs les plus visés sont [manufacturiers](#), la [construction](#), les [services](#) et l'[agriculture](#). Il existe depuis le début de la [révolution industrielle](#).

II. 3. Les grandes catégories de déchets :

Les Déchets Industriels Inertes (D.I.I.) : ce sont les déchets qui ne subissent aucun traitement en cas de stockage. En effet, ces déchets ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune réaction chimique risquant de nuire à l'environnement. Ces déchets seront donc directement stockés.

Les Déchets Industriels Banals (D.I.B.) : ces déchets ne sont pas contaminés par des substances dangereuses et peuvent donc être traités comme les ordures ménagères

Les déchets Industriels Spéciaux (D.I.S.) : ils sont spécifiques des activités qui les produisent, dangereux et nécessitent des installations spécifiques pour leurs traitements et leurs stockages.

On recense plusieurs catégories de Déchets Industriels Spéciaux (DIS [28]).

On y retrouve les déchets organiques (de types hydrocarbures, goudrons, boues) les déchets minéraux liquides (acides...) ou solides (sables, cendres...). Les DIS présentent des risques pour la santé et ils doivent être collectés, transportés, traités, éliminés ou stockés selon des règles strictes. Ces règles de traitement sont principalement rappelées par le code de

l'environnement et la loi du 13 juillet 1992 qui confie la responsabilité de l'élimination des déchets à celui qui les produit. C'est le principe du "pollueur - payeur".

II.4. Déchets organiques :

Les déchets organiques sont des [déchets](#) provenant de matières d'origine animale ou végétale [28].

Les déchets organiques sont des déchets alimentaires, déchets verts, déchets agricoles, déchets issus des industries agroalimentaires ou de la restauration, et composent une grande partie des [déchets ménagers](#) :

- **déchets verts :**

- ✿ feuilles mortes ;
- ✿ tonte de gazon ;
- ✿ fleurs fanées ;
- ✿ mousses ;
- ✿ fumier ;
- ✿ paille ;
- ✿ foin.

- *** Fougères sèches**

- ✿ écorces broyées ;
- ✿ sciure de bois ;
- ✿ cendres de bois.

- **déchets alimentaires**

- ✿ coquilles d'œufs ;
- ✿ épluchures ;
- ✿ fruits et légumes même abimés ;
- ✿ marc de café avec filtre ;
- ✿ thé ;
- ✿ pain.

- **déchets de maison :**

- ◆ cheveux, ongles, plumes, poils ;
- ◆ cendres de tabac ;
- ◆ papier journal ;
- ◆ mouchoirs en papier ;
- ◆ coton ;
- ◆ sachets d'emballage en papier ;
- ◆ litière d'animaux.

Les déchets organiques ont la caractéristique d'être entièrement biodégradables. Ils sont fermentescibles, c'est-à-dire qu'ils peuvent être traités par [compostage](#) ou [méthanisation](#).

Les solutions de traitement des déchets organiques sont diverses, et peuvent être réalisées à l'échelle individuelle ou par les collectivités.

Qu'appelle-t-on valorisation des déchets ?

La valorisation c'est comme "le réemploi, le recyclage ou toute autre action visant à obtenir, à partir de déchets, des matériaux réutilisables ou de l'énergie

Chaque procédé de valorisation permet de réaliser des économies de matières premières et contribue de façon directe au respect et à la sauvegarde de l'environnement.

On parle de trois types de valorisation :

- la valorisation matière qui se décline en recyclage, utilisation de déchets comme substituts de matière, réemploi ;
- la valorisation organique ;
- la valorisation énergétique.

II.5. Valorisation matérielle :

La valorisation matière consiste à introduire en entier ou en partie de la matière déjà existante dans un nouveau processus de production. Ainsi, on parle de recyclage lorsque l'on fait fondre des bouteilles en plastique pour les transformer en fibres synthétiques.

Le réemploi se définit comme l'utilisation d'un déchet pour un même usage.

L'exemple type est la consigne de bouteilles.

II.6. Valorisation organique :

La valorisation organique passe par le **compostage** ou la **méthanisation**. Le compostage aboutit à la fabrication du compost, matière organique servant à la régénération des sols.

La méthanisation est, comme le compostage, un procédé de fermentation mais aboutissant à la création de méthane. Le méthane est ensuite utilisé pour les mêmes applications que le gaz naturel.

II.7. Valorisation énergétique :

La valorisation énergétique consiste en l'**incinération** des déchets dans des fours spécifiques. Ce procédé aboutit à la création de chaleur servant par exemple à alimenter des systèmes de chauffage et d'électricité.

Désormais, un nouveau procédé existe : la **pyrolyse**. C'est une réaction thermique, entre 400 et 600 °C et qui aboutit à la décomposition des déchets organiques. Ceux-ci sont alors transformés en combustibles solides, liquides ou gazeux

II.8. Transformation en matériau à valeur ajoutée :

La biomasse peut être convertie en vecteurs énergétiques solides, liquides ou gazeux, ce qui se traduit par une vaste gamme d'applications de la bioénergie.

Elle peut en effet subir une combustion directe et fournir de la chaleur ou de l'électricité ou une conversion biochimique, catalytique ou thermique et produire des

combustibles liquides (par exemple du bioéthanol et du combustible biodiesel (énergie renouvelable) voir (figure2).

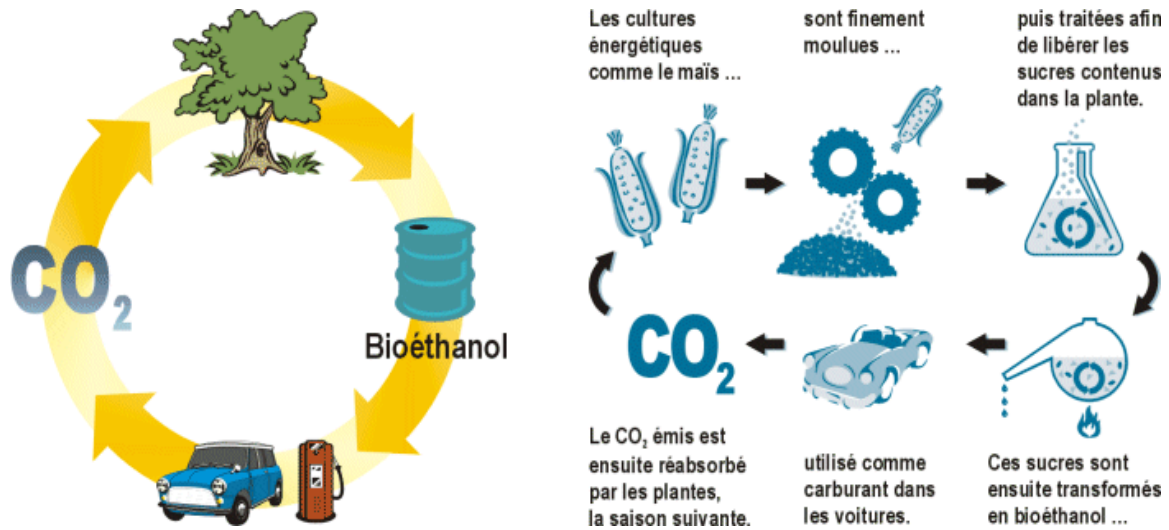


Figure 2. Fabrication du bioéthanol.

Et parmi les techniques de conversion biologique et biochimique utilisées sont La fermentation conversion de l'amidon et de la cellulose composant la biomasse en bio éthanol.

Cette biomasse peut aussi être traitée par activation physique ou chimique, afin d'obtenir un produit chimique de valeur comme le charbon actif.

II.9. Charbons actifs :

Les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre, la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, Les molécules les plus lourdes des composés aromatiques des hydrocarbures substitués sont au contraire bien fixées, contrairement aux molécules les plus simples celles qui contiennent moins de trois atomes de carbone.

La composition chimique du charbon actif dépend de la nature de la matière première initiale ainsi que des traitements qu'elle peut subir (activation). Ils peuvent renfermer en dehors du carbone : de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote ou du phosphore ou du calcium. La présence de l'oxygène et de l'hydrogène détermine les propriétés chimiques du charbon actif.

Les charbons actifs contiennent un nombre considérable de cavités ou pores ce qui leur confère une surface de contact considérable comprise entre 700 et 2500 m²/g.

(Figure 3) représente la structure du charbon actif :

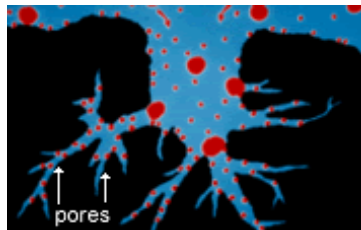


Figure 3. La structure d'un charbon actif.

II.9.1. Structure poreuse du charbon actif :

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité [29] selon la définition de l'IUPAC [30], la porosité est classifiée de la manière suivante

- ✚ Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- ✚ Mésopores : largeur entre 2nm et 50 nm.
- ✚ Macropores: largeur supérieure à 50 nm.

La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante [31]. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores.

Le tableau suivant en donne quelques caractéristiques :

Tableau 1: Relation entre la surface spécifique et la porosité

II.9.2. Formes de charbon actif :

Micropores		Mésopores	Macropores
Diamètre (Å)	<20	20-500	>500
Volume poreux (cm ³ /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Surface spécifique (m ² /g)	100-1000	10-100	0,5-2

Le charbon actif est disponible généralement sous deux formes : poudre et granulé

II.9.2.1. Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif en poudre prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0.177 mm comme CAP.

- **Avantages et inconvénients d'un charbon actif en poudre :**

Les avantages et les inconvénients sont mentionnés dans le tableau ci- dessous

Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.	Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.
L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	

II.9.2.2. Charbon actif granulé :

Le charbon actif granulé peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [32]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm).

- **Avantages et inconvénients d'un charbon actif granulé :**

Les avantages et les inconvénients sont mentionnés dans le tableau ci- dessous

Tableau 3: Avantages et inconvénients du charbon actif granulé

II.9.3. Utilisation d'un charbon actif :

L'utilisation d'un charbon actif est mentionnée dans le tableau ci-dessous

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<i>La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement d'élimination.</i>	<i>Durée de vie limitée.</i> Pré filtration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement.
Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.	Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants. Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.
Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.	
Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.	
Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.	

Tableau 4: utilisation d'un charbon actif

II.9.4. Utilisations spécifiques :

<i>Charbon actif en poudre</i>	<i>Charbon actif granulé</i>
Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.	Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels; aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants
Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents floculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.	Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C.

Les charbons actifs sont utilisés dans:

- ⊕ la purification des gaz.
- ⊕ liquides alimentaires (huiles, sucres, eau potable).
- ⊕ En principe, le charbon actif est un agent décolorant, désodorisant. Il peut aussi être utilisé pour extraire l'éthylène des installations de stockage de fruits [33].
- ⊕ la séparation moléculaire pour la pharmacie, et est aussi utilisé dans le domaine médical ;
- ⊕ stockage de gaz ;

- ⊕ catalyse ;
- ⊕ Il peut aussi être utilisé pour la filtration de la fumée de tabac ;
- ⊕ Pour l'extraction des matières toxiques de l'eau (ions métalliques, substances organiques, etc.), et de l'air (SO₂, NO, Cl₂ etc.) et utilisé dans l'industrie minérale pour la récupération de l'or des solutions appauvries ; [34]
- ⊕ L'extraction des métaux lourds" tels que le cuivre, le nickel, le cadmium, le plomb, le mercure" se trouvant dans les effluents industriels ;
- ⊕ la désulfuration de gaz de cheminée ; [35]
- ⊕ Les charbons actifs sont largement utilisés dans les filtres à air dans des applications industrielles et aussi pour le conditionnement de l'air.

Chapitre III:

Phénomène d'adsorption

Chapitre III :

Phénomène D'ADSORPTION

III.1. Généralités sur l'adsorption :

Le terme "**Adsorption**" a été proposé pour la première fois par KAYSER en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse.

L'adsorption constitue une méthode efficace de séparation des mélanges gazeux ou liquides dans les constituants différents par leur structure chimique.

L'adsorption est un phénomène superficiel qui se produit à la couche séparatrice des deux milieux et qui consiste en une adhésion des molécules à la surface de la matière adsorbante grâce à l'attraction moléculaire, cela implique que seules les espèces se trouvant à la surface de la matière adsorbante sont actives, tandis que celles qui se trouvent au sein de celle-ci ne participent pas parce que leurs forces d'attraction sont neutralisées par celles des espèces voisines.

L'adsorption constitue un procédé de récupération des constituants d'un mélange gazeux ou liquide par une matière solide généralement poreuse appelée "**adsorbant**"; le constituant récupéré s'appelle "**adsorbat**".

L'adsorption en état gazeux est employée pour le séchage et la purification des gaz ainsi que la récupération de certains constituants contenus dans des gaz naturels et industriels. En phase liquide, elle est utilisée pour la purification des fractions pétrolières et des huiles de graissage, pour la récupération des hydrocarbures aromatiques et l'épuration des monomères obtenus dans la production des résines des matières plastiques.

III.2. Principe et applications :

III.2.1. Principe :

Les interactions responsables de l'adsorption peuvent être des forces de Van der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être rompues "facilement". La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz: elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches (figure 4) formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores. Une image est celle de la formation de buée sur une vitre froide allant jusqu'à la formation d'eau liquide. On comprend l'utilité de solides microporeux à grande surface interne pour obtenir de grandes quantités fixées dans un petit volume.

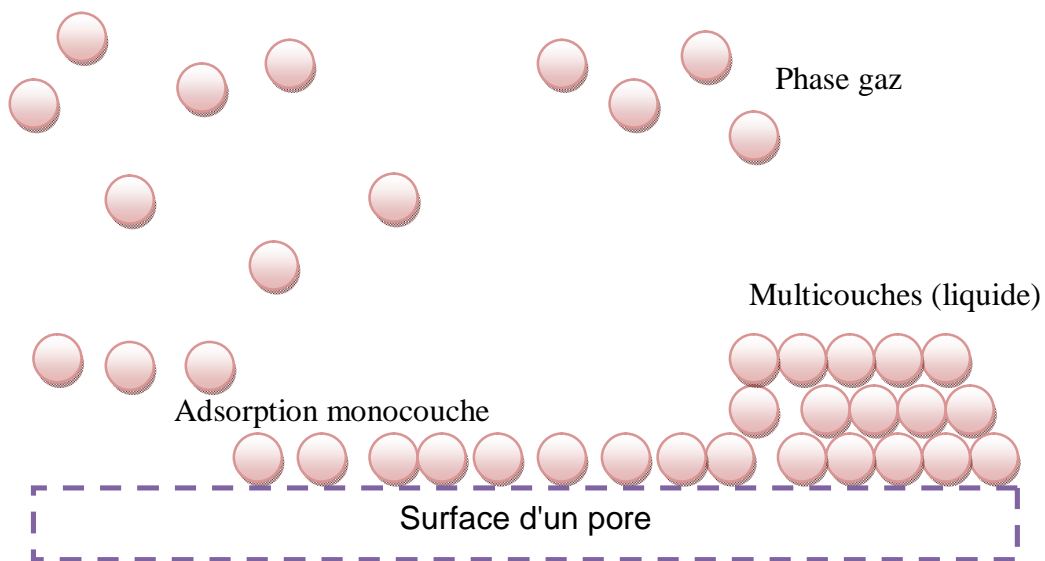


Figure 4. Phénomène d'adsorption.

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimique ou physique, on parle de l'adsorption physique, pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grandes intensités (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique) ; ce qui rend en général le processus irréversible.

Les trois modes classiques de l'adsorption sont:

L'adsorption d'un gaz pur par un adsorbant, ce qui se manifeste par la chute de pression du gaz mis en contact avec l'adsorbant.

L'adsorption d'un mélange gazeux binaire A+B, si B n'est pas adsorbable, l'adsorption du constituant A est la même que s'il était à une pression égale à sa pression partielle. Dans le cas où A et B peuvent être adsorbés, on doit tenir compte de trois paramètres; en supposant la pression et la température constante, l'adsorption sera fonction de la composition de la phase gazeuse.

L'adsorption d'un mélange liquide; utilisable sur le plan pratique dans le cas des mélanges présentant un phénomène d'adsorption préférentielle.

Il est nécessaire d'observer la différence entre l'adsorption d'un gaz permanent qui se déroule à une température critique et l'adsorption d'une vapeur condensable dans laquelle la pression ne peut pas dépasser la pression de saturation à la température des mesures.

III.2.2. Applications :

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir la rétention des 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 rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on peut citer:

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;

- La déshumidification et de 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 (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'absorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

III.3. Types d'adsorption :

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption, on distingue, les types de l'adsorption suivants:

III.4. Physisorption :

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ◆ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, concentration et pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide. Si, parfois, l'équilibre n'est atteint qu'au bout d'un temps plus au moins long, on admet que cela vient du fait que l'adsorption superficielle est accompagnée d'autre phénomène: dissolution du gaz dans les solides et condensation capillaire dans les pores et les capillaires du solide. On la désigne parfois sous le nom de sorption;
- ◆ La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- ◆ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- ◆ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

III.5. Chimisorption :

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaisons de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par

- ◆ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- ◆ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec température;
- ◆ Une chaleur dégagée lors de l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 KJ/mol), environ 10 fois supérieures à l'adsorption ;
- ◆ Le non réversibilité ;
- ◆ Une spécificité marquée, dans le sens qu'un adsorbant déterminé se fixe sur certains adsorbats; propriété utilisée par la catalyse hétérogène.

III.6. Théorie de l'adsorption :

Il existe de nombreuses théories de l'adsorption mais nous ne donnons ici que les théories directement utilisables pour la caractérisation de la texture des matériaux pulvérulents ou poreux (aire spécifique et distribution de taille des pores). La théorie de Langmuir, élaborée pour la chimisorption car, elle est à la base de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller, ainsi que celle de Freundlich.

III.6.1. Théorie de la couche mono moléculaire:

Cette théorie développée par Langmuir considère que la substance adsorbée (adsorbat) forme une couche mono moléculaire à la surface de l'adsorbant. Ainsi, suite à leur attraction réciproque, les molécules de gaz entrant en contact avec la surface du solide y sont retenues; les molécules en collision avec une molécule déjà absorbée rebondissent immédiatement dans la phase gazeuse.

III.6.2. Théorie de la couche multi moléculaire :

La théorie proposée par Langmuir et Brunauer admet le dépôt successif de plusieurs niveaux de molécules qui forment une couche multimoléculaire, cela s'explique par les attractions entre les molécules adsorbées, ainsi que par l'attraction exercée par la surface du solide au-delà de la première couche, donc la formation d'une couche multimoléculaire.

III.6.3. Théorie de la condensation capillaire :

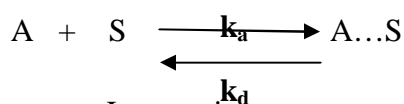
Cette théorie considère que l'adsorption résulte de la condensation des vapeurs d'une substance adsorbée suite à la diminution de la pression de saturation dans les pores et les capillaires du solide.

Lorsque les adsorbants contiennent des pores de très petit diamètre (quelques nanomètres), il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. Elle se traduit par des portions d'isothermes ou les pressions d'équilibre apparent qui sont supérieures "respectivement inférieures dans le cas de la désorption).

III.7. Théorie de Langmuir :

C'est à Langmuir qu'il faut attribuer le concept de couche mono-moléculaire qu'il élabora à partir de l'adsorption chimique. Langmuir considère que, à la surface d'un solide, tous les atomes peuvent réagir chimiquement et indépendamment avec les molécules adsorbées : l'adsorption est supposée localisée sur des sites qui sont supposés identiques énergétiquement. A partir de la théorie cinétique des gaz,

Le modèle a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène. On peut écrire la réaction d'adsorption d'un gaz A sur un site superficiel S sous la forme :



Langmuir propose sa célèbre équation indiquant que la fraction de sites recouverts θ varie avec la pression de la phase.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p \cdot N (1 - \theta) \quad (1)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d p \cdot N \theta$$

(2)

$$\theta = \frac{N_a}{N} \quad (3)$$

Taux de recouvrement

N , nombre total de sites d'adsorption et N_a le nombre de molécules adsorbées. k_a , k_d sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

Langmuir considère que les sites d'adsorption sont équivalents, que la surface est homogène et qu'il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, $\frac{d\theta}{dt} = 0$ On obtient l'équation de Langmuir.

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \text{ avec } b = \frac{k_a}{k_d} = k_L \quad (4)$$

(k_L coefficient d'adsorption de Langmuir)

Pour l'adsorption de molécules en solution, la pression p est généralement remplacée par C_{eq} , la concentration à l'équilibre. L'équation devient :

$$q_e = \frac{K_L b_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (5)$$

C_{eq} : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

q_e : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g)

K_L : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

$b = q_m$: la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

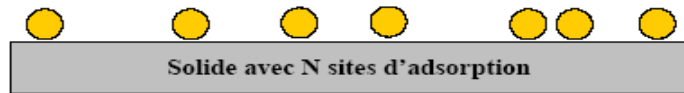


Figure 5. Modèle d'adsorption en monocouche [36]

La représentation graphique de C_{eq}/q_e en fonction de C_{eq} (Figure 6) est donc une droite d'ordonnée à l'origine $1/k_L b$, et de coefficient angulaire $1/b$. b est la quantité maximale q_m d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

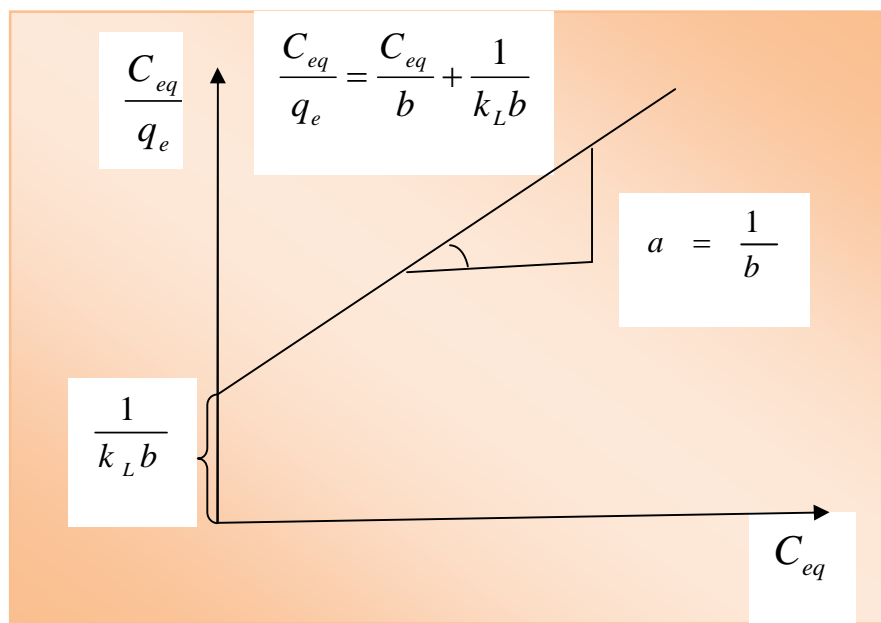


Figure 6. Représentation linéaire de l'équation de Langmuir

III.8. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (6).

La constante k_F est égale à la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [37]. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de $\log q_e$ en fonction de $\log C_{eq}$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$ (figure 7). K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

$$q_e = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (6)$$

q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption ;

C_{eq} : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution ;

k_F : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption ;

n : constantes. n , a une valeur supérieure à 1, en général compris entre 2 et 10.

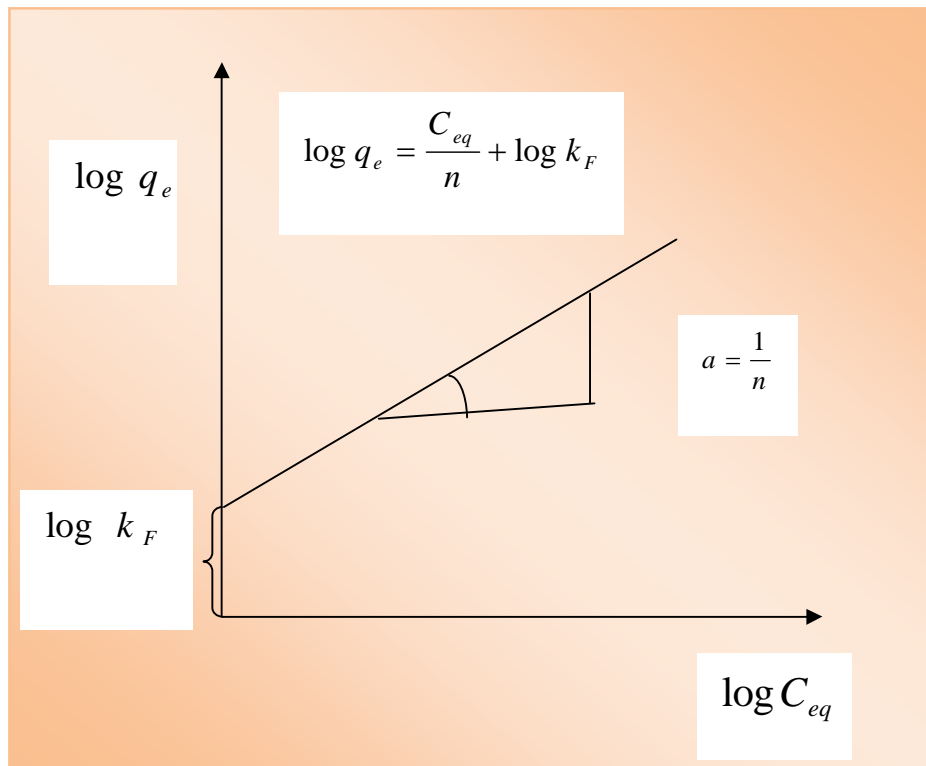


Figure 7. Représentation linéaire de l'équation de Freundlich

III.9. Facteurs influençant l'adsorption :

Comme tous les phénomènes, l'adsorption dépend de quelques facteurs qui influent sur le déroulement de cette dernière :

III.9.1. Concentration :

Pour les faibles concentrations de produit à dissoudre, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, on observe alors fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

III.9.2. Vitesse d'adsorption :

L'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides qui est extrêmement rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on favorise l'augmentation de la vitesse.

III.9.3. Nature de l'adsorbant :

L'adsorption en phase liquide peut avoir lieu le plus souvent dans le cas du mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent; Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide participent à l'adsorption tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général appelés « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [38], [39].

III.9.4. Nature de l'adsorbat :

Le taux d'adsorption diffère selon la polarité d'adsorbants et d'adsorbat. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

III.9.5. Température

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température. Et à des températures plus élevées, il s'agit probablement d'une chimisorption.

III.10. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption :

Dans le but de caractériser les adsorbants on utilise les isothermes d'adsorption, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées.

Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

III.10.1. Coefficient de distribution :

Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour de faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution caractérisant l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [40], [41].

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m \cdot 1000} \quad (7)$$

Avec

- K_d** : coefficient de distribution (L/g) ;
- C₀** : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L) ;
- C_{eq}** : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L) ;
- V** : volume de l'adsorbant (mL) ;
- m** : masse de l'adsorbant (g).

L'enthalpie et l'entropie sont déterminées à partir de La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz(9) :

Associées à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff (8) :

$$\Delta G = -R.T . \ln K_d \quad (8)$$

qui nous permettent d'obtenir l'équation suivante

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

Le tracé de la droite $\ln K_d = f(1/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente.

On dit que l'adsorption est spontanée, si l'énergie libre est négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 50$ KJ/mol) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

III.11. Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [42].

Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

- **Le transfert de masse externe**, étape impliquant le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.

- **Le transfert de masse interne**, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans la système poreux de l'adsorbant.

- **L'adsorption proprement dite**, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption et on l'appelle l'étape limitante".

III.11.1. Modèles cinétiques :

Afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption, on utilise divers modèles de la cinétique d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [43], [44]. Deux modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

III.11.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [45] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\text{Avec} \quad \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303}t \quad (11)$$

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (*heure*⁻¹) ;

t : Temps de contact (*heure*) ;

q_e : Capacité d'adsorption (*mg / g*) du matériau en mono couche (équilibre expérimental) ;

q_t : Quantité adsorbée (*mg / g*) par unité de masse de sorbant à l'instant t .

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $k_1 / 2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log q_e$ (figure 8).

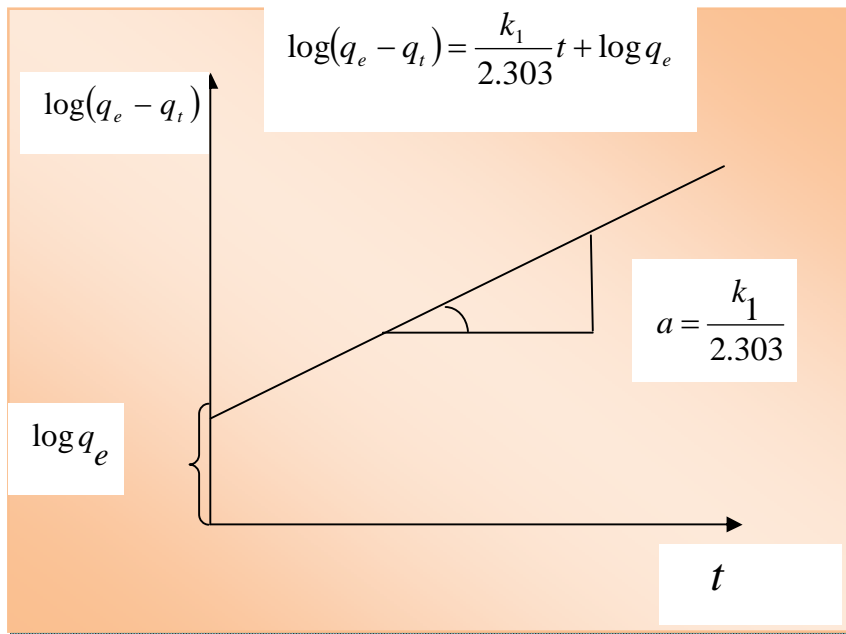


Figure 8. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre.

III.11.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre :

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [46], [47] est le suivant:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (12)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (13)$$

Avec

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre ;

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g) ;

q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t ;

h : qui correspond à $k_2 q_e^2$, est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g h).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_{e2}). (Figure. 10)

k_2 et q_{e2} sont déduits de la droite $\frac{t}{q_t} = f(t)$.

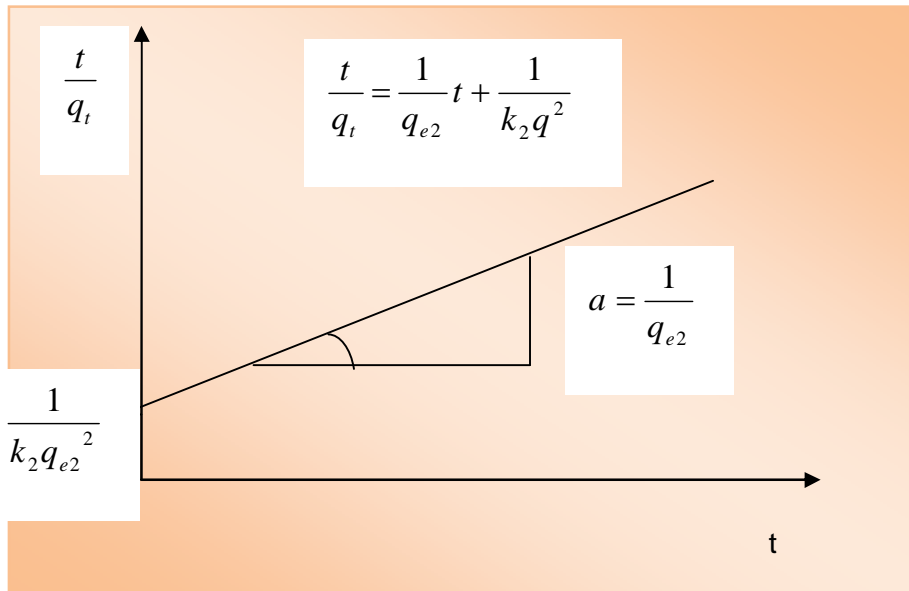


Figure 9. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.

III.12. Diffusion intra-particule :

La vitesse de diffusion intra-particule est déterminée en utilisant l'équation suivante [48]

$$q_t = k_{\text{int}}^{1/2} t + C \quad (14)$$

Avec

k_{int} : constante de la vitesse de diffusion ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$) ;

q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t ;

$C = q_{t0}$: Quantité de colorant adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant initial $t=0$.

$$q_t = k_{\text{int}}^{1/2} t + C$$

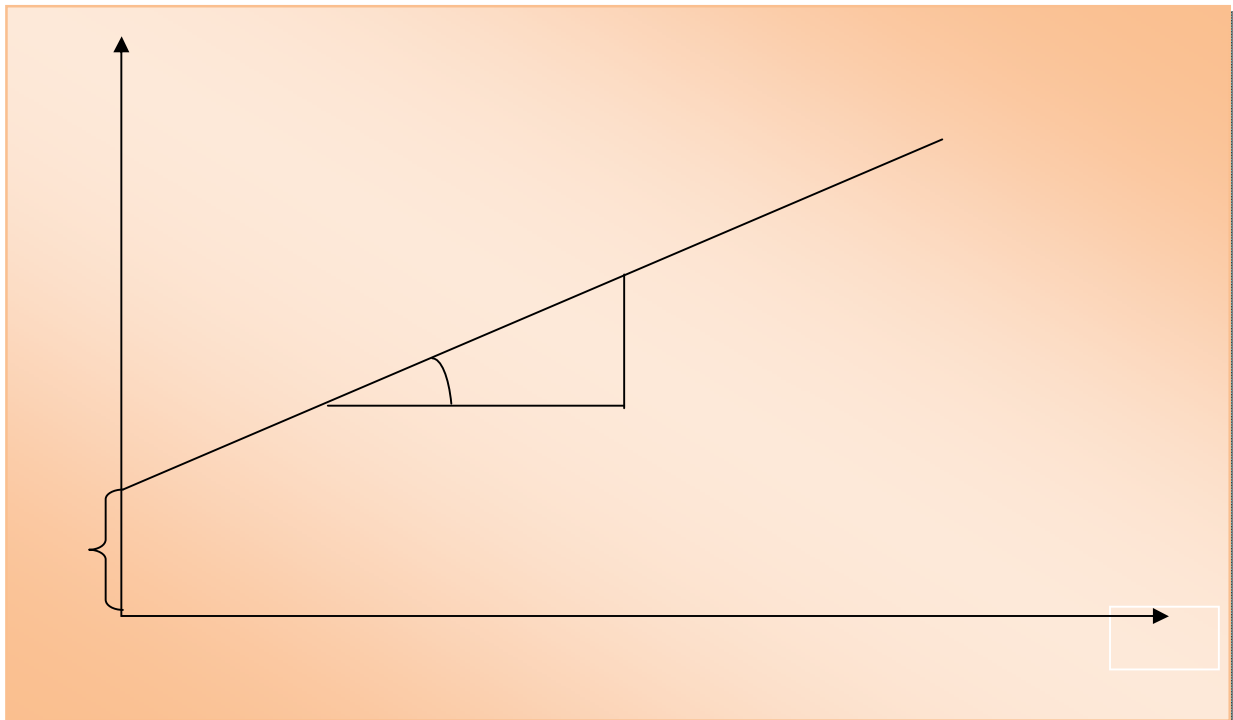


Figure 10. Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intra-particule

III.13. Isotherme d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbant contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbant adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. L'isotherme est ainsi le reflet des interactions entre un solide et un adsorbant. On admet généralement la classification suivante.

III.13.1. Interprétation des isothermes d'adsorption physique :

D'une façon générale, on peut considérer que l'adsorption s'effectue à des pressions relatives d'équilibre d'autant plus faibles que l'attraction de l'adsorbable par l'adsorbant est plus forte. Lorsque l'adsorbable est mis en contact de l'adsorbant préalablement dégazé, l'adsorption se produit en premier lieu (c'est à dire aux pressions relatives les plus faibles,

domaine A) (figure 12) sur les « centres les plus actifs » de la surface constitués par des défauts cristallins, des impuretés, etc.

Lorsque l'adsorbable est mis en contact de l'adsorbant préalablement dégazé, l'adsorption se produit en premier lieu (c'est à dire aux pressions relatives les plus faibles, domaine A) sur les « centres les plus actifs » de la surface constitués par des défauts cristallins, des impuretés, etc.

La nature de ces centres actifs ne peut être précisée que grâce à une connaissance détaillée de la nature physico-chimique de l'adsorbant et de son « histoire » ainsi que par des études complémentaires. Les molécules adsorbées sur ces centres actifs sont le plus fortement liées, et leur énergie d'adsorption dépend de la nature du couple adsorbant/adsorbable ; on dit alors que les interactions mises en jeu sont « spécifiques ». C'est aussi aux pressions relatives les plus basses que se remplissent les micropores les plus étroits (ultra-micropores), lorsqu'ils existent ; pour une certaine valeur de la pression relative d'équilibre (domaine B) le domaine C est celui de l'adsorption mono-moléculaire : à la fin de ce domaine, on peut considérer que, statistiquement, la surface du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées.

- lorsque la pression relative d'équilibre augmente (domaine D), la surface du solide se recouvre d'une couche qui s'épaissit progressivement : l'adsorption est multimoléculaire ;
- à partir d'une certaine pression, on peut observer dans le domaine D, une augmentation plus rapide de l'adsorption, due au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores.

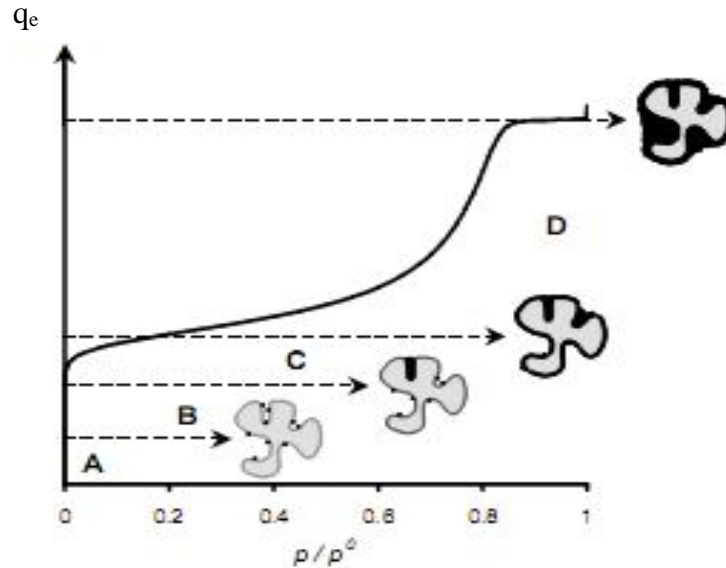


Figure 11. Exploitation de l'isotherme d'adsorption

III.13.2. Les différents types d'isothermes d'adsorption :

D'après Brunauer, Deming L, Deming W et Teller [49] les isothermes d'adsorption physique d'une vapeur sur un solide appartiennent à cinq types principaux numérotés de I à V (figure 12). Cette classification connue sous le nom de « classification de BDDT » du nom des auteurs qui l'ont proposée, a été admise dès sa parution et reprise dans la plupart des publications et revues traitant des phénomènes d'adsorption. Voir par exemple les références [50] à [54]

Ces cinq types d'isothermes d'adsorption sont représentés à la figure 13. Ces différences de formes d'isothermes sont caractéristiques des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant et par conséquent dépendent de la texture du solide examiné. Il est admis que [51] [53] que:

1° les isothermes du type 1 correspondent à des solides non poreux ou possédant des pores de diamètre inférieurs à 25 Å ;

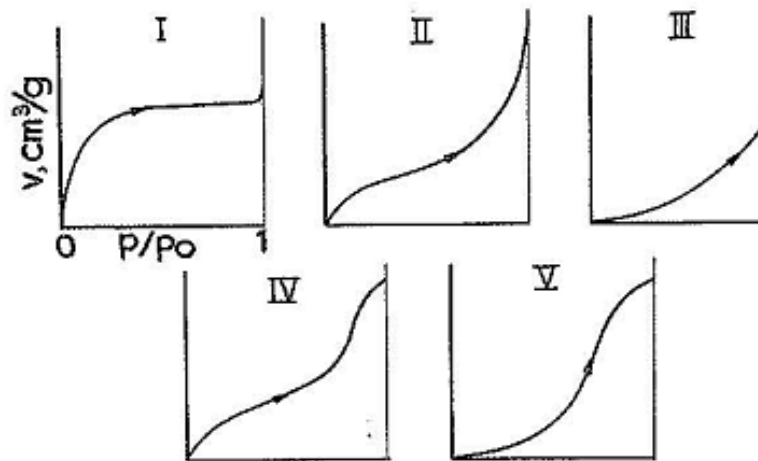


Figure 12. Les 5 types d'isotherme d'adsorption selon Brunauer

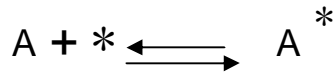
2° les isothermes du type II et III sont observées sur des solides possédant des pores de diamètre supérieurs à 500 Å. Les isothermes du type 2 sont relativement courantes tandis que celles du type 3 sont assez rares. Ces dernières apparaissent lorsque la chaleur d'adsorption de la vapeur à la surface du solide est pratiquement nulle ;

3° les isothermes du type 4 et 5 sont apparentées aux types 2 et 3 respectivement ; elles présentent un palier au voisinage de la saturation et correspondent à des solides dont les pores possèdent des diamètres compris entre 25 et 500 Å. Les isothermes du type 4 sont très répandues. Celles du type 5 sont rares et ne sont observées que si la chaleur d'adsorption de la vapeur sur le solide est voisine de zéro.

Remarque :

- 1- Comme dans toutes les classifications, il existe des cas limites, c'est-à-dire des isothermes qu'il est difficile de classer dans l'un des cinq groupes précités parce qu'elles possèdent certaines caractéristiques de deux types différents.
- 2- La plupart des auteurs, à la suite de DUBININ [55], divisent l'ensemble des pores d'un adsorbant en trois catégories en fonction de leurs dimensions :

III.13.3. Adsorption multicouches :



L'adsorption multicouches, est la formation de plusieurs couches (figure 13). Sur chaque couche, il ya équilibre dynamique entre molécules adsorbées et molécules désorbées.

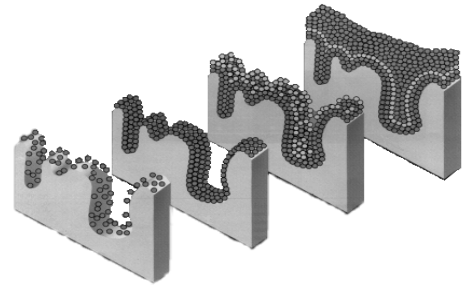


Figure13. Représentation de l'adsorption des molécules de gaz à la surface du solide

III.13.4. Surface spécifique et taille des pores :

L'isotherme de sorption est dépendante de l'appareillage utilisé et, notamment, des critères fixés afin d'atteindre une situation d'équilibre entre le solide et l'atmosphère environnante. La surface spécifique obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption est donc dépendante de la méthode utilisée. Elle dépend également de l'adsorbat utilisé, plusieurs adsorbats différents pouvant interagir différemment avec un même solide. La détermination de la surface spécifique est donnée par l'équation de B.E.T

III.13.5. Modèle de Brunauer Emmett et Teller :

La théorie proposée par Brunner Emmett and Teller (1938), nommé théorie BET, permet le calcul de la surface spécifique par traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement. Ces auteurs ont généralisé la théorie en supposant que :

- La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées est égale à la vitesse de condensation sur la couche de dessus ;
- L'énergie d'adsorption dans toutes les couches adsorbées (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz ;
- A la saturation, on peut considérer que le nombre de couches adsorbées (figure 14) est infini.

Il en résulte l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (15)$$

Où

P : pression du gaz (atm) ;

P_0 : pression de vapeur saturante (atm) ;

V : volume adsorbé sur la pression P (cm^3/g) ;

V_m : volume maximum adsorbable correspondant à une monocouche (cm^3/g) ;

C : constante de B.E.T relié à la chaleur d'adsorption molaire des molécules d'adsorbat sur la surface solide, C est une caractéristique de couple adsorbant/adsorbat.

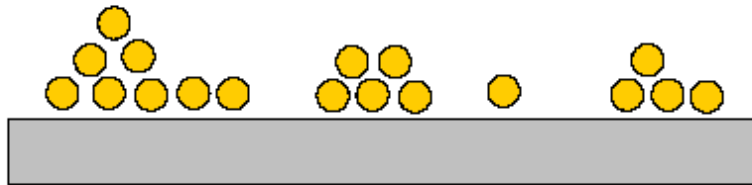


Figure 14. Modèle d'adsorption multicouche [36]

La figure 15 montre une représentation graphique de l'équation (15).

A partir de cette droite, le volume v_m peut être déterminé de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

$$v_m = \frac{1}{a+b} \quad (16)$$

Avec :

a : la pente de la droite ;

b : l'ordonnée à l'origine.

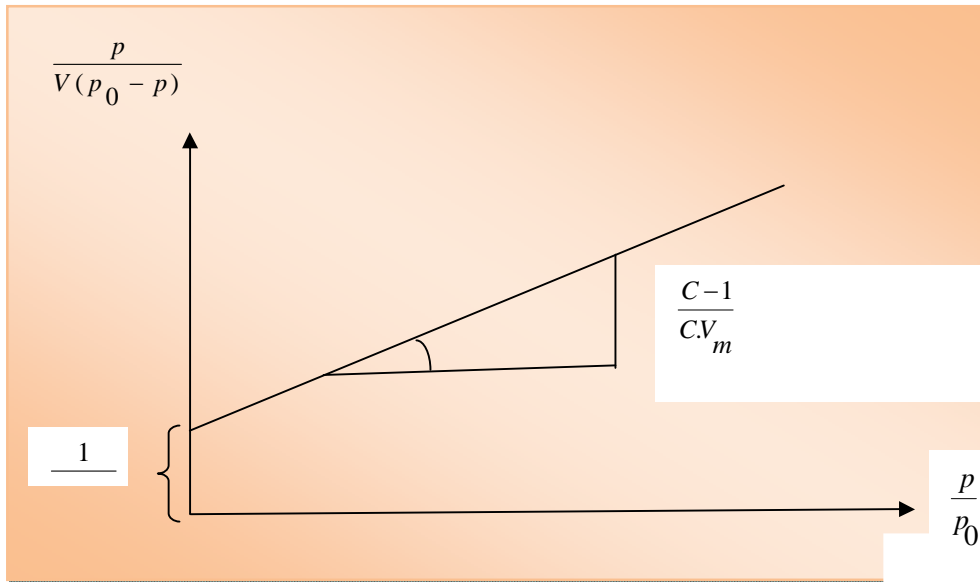


Figure 15. Représentation graphique de l'isotherme de B.E.T.

III.14. Relation de Kelvin : Condensation capillaire : [56]

KELVIN (THOMSON, 1870) en utilisant des arguments thermodynamiques, a montré que si un liquide remplit partiellement un tube capillaire de rayon r (figure 16), la pression p_v au-dessus du ménisque est inférieure à p_0 , la tension de vapeur du liquide libre, tant que l'angle de contact α entre le liquide et la paroi du capillaire est inférieur à 90° . Par conséquent la transition de phase gaz-liquide peut se produire à des pressions inférieures à P_0 , la pression de vapeur saturante. C'est le phénomène bien connu de condensation capillaire, due à l'existence d'une tension superficielle liquide/vapeur γ d'après la loi de Laplace exprimant la pression capillaire P_c en fonction de la tension superficielle γ et le rayon de courbure r .

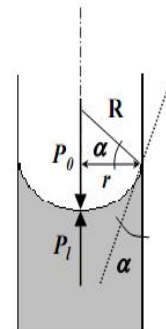


Figure 16. Condensation capillaire dans un tube cylindrique

$$P_c = P_0 - P_1 = 2\gamma \cos \theta / r \quad (16)$$

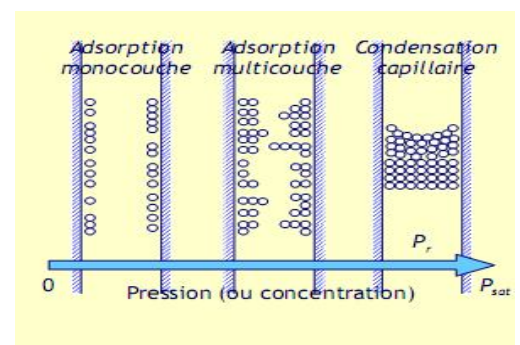


Figure 17. Différentes adsorptions à l'intérieur des pores

P_1 : pression capillaire en [atm] ;

P_0 : pression de la vapeur saturante [atm] ;

R : rayon de courbure du ménisque [m] ;

r : rayon capillaire[m] ;

α : angle de contact solide/liquide [°].

L'analyse des mésopores se fait ici souvent via l'équation de Kelvin liant la pression de vapeur P en équilibre avec une surface liquide contenue dans un pore cylindrique de rayon r_k donné par les relations suivantes:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -2\gamma V \frac{\cos \theta}{r_k RT} \quad (17)$$

$$r_k = \frac{0.15}{\log \frac{P}{P_0}} \quad (18)$$

γ : Tension de surface du liquide (ici le gaz adsorbé condensé) sur la surface ;

V : Volume molaire de l'adsorbat sous forme liquide ;

θ : Angle de contact liquide/surface. On considère ici quand idéalement $\theta = 0$ (généralement le mouillage parfait, soit $\cos \theta = 1$;

R : constante des gaz parfaits ;

T : température en degré Kelvin.

Dans un pore (figure 18), les potentiels d'interaction avec la surface vont prédominer devant toute énergie tendant à éloigner les molécules d'adsorbat, de manière qu'elles vont se condenser à une pression plus faible que celle qui serait nécessaire pour condenser ces mêmes molécules sur une surface ouverte ou plane. Au fur et à mesure que l'on augmente la pression,

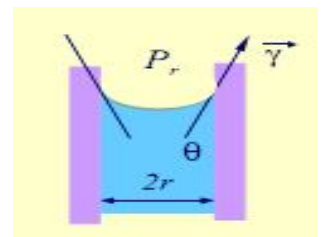


Figure 18. Condensation capillaire dans un pore cylindrique

les pores se remplissent en commençant par les plus étroits et en poursuivant par des pores de plus en plus grands pour se terminer à $P=P_0$ pour les rayons de courbure très grands. Inversement, quand on décroît la pression, l'évaporation se produit d'abord dans les plus grands pores, la désorption s'effectuant avec un certain retard par rapport à l'adsorption. C'est la branche de désorption que l'on considère habituellement comme représentative de l'équilibre de condensation capillaire. Le mouillage des pores y est meilleur qu'au moment de l'adsorption et le rayon du ménisque obéit alors à la loi de Kelvin.

Dans l'analyse des pores, on fait souvent les hypothèses suivantes :

- ⊕ les pores sont supposés cylindriques ;
- ⊕ ils sont tapissés d'une couche multimoléculaire de gaz adsorbé d'épaisseur t qui est fonction de la pression relative d'équilibre.

Ils sont le siège d'une condensation capillaire à partir d'une certaine pression. La loi de Kelvin reste alors applicable mais avec un rayon de Kelvin r_k tel que :

$$r_k = r_p - t \quad (19)$$

r_p étant le rayon de pore réel, t l'épaisseur de la couche adsorbée.

L'épaisseur de couche t peut être calculée soit par la relation de Harkins et Jura (equation 19), soit par la relation de Halsey (équation 20).

$$t = \left(\frac{0.1399}{0.034 - \log \frac{p}{p_0}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

$$t = 0.354 \left(\frac{-5}{\ln \frac{p}{p_0}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

III.15. Distribution de taille des mésopores par la méthode BARRETT, JOYNER, et HALENDA(BJH) : [56]

- **Le principe de la méthode BJH :**

Le principe de la méthode BJH repose donc sur une analyse discrète de la branche de désorption (relation 21), en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. On définit des intervalles de pression relative et l'on admet que, à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pore (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse), d'autre part de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé.

- **La méthode BJH :**

Il faut ici se choisir une loi donnant t en fonction de P/P_0 . Il existe deux relations courantes, celle de Halsey et celle de Harkins et Jura. On préférera la loi moins empirique de Harkins-Jura comme il a été indiqué plus précédemment.

Connaissant une loi permettant d'évaluer t , la loi de Kelvin et ayant fait une hypothèse sur la forme des pores, on peut alors calculer par récurrence l'aire de paroi et le volume de chaque catégorie de pores. La somme de ces valeurs conduit à une surface spécifique cumulée et un volume poreux cumulé.

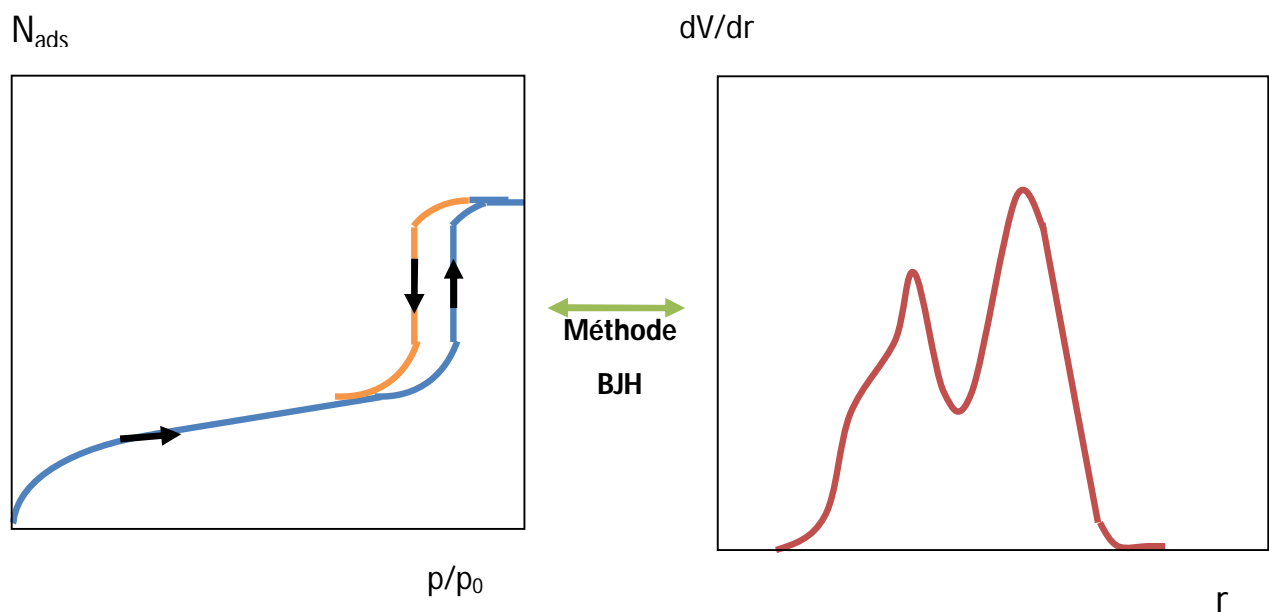


Figure 19. Courbes adsorption/désorption et distribution de la taille des pores

Le calcul de la répartition poreuse est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption ou d'adsorption de l'isotherme. La méthode BJH [56], de fait donc le lien entre des données thermodynamiques, l'isotherme de sorption, et des données géométriques, propriétés intrinsèques du solide, la distribution de tailles de pores

La méthode BJH est classiquement utilisée avec l'azote à 77K comme gaz adsorbant mais d'autres gaz pourraient aussi être testés.

▪ **Les hypothèses relatives à cette méthode sont :**

- $\theta = 0$ et le rayon de courbure du ménisque est contrôlé par la taille du pore et par sa forme uniquement.
- Les pores sont rigides et de forme bien définie (cylindriques, plans •parallèles, empilement de sphères).
- On n'a que des mésopores comme type
- Le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation dans le réseau poreux.
- L'adsorption dans le pore se produit selon les mêmes principes qu'elle se produirait sur une surface ouverte.

III.16. Détermination du volume microporeux par la méthode – t :

Nous avons défini précédemment l'aire externe par l'étendu de la surface d'un solide. On peut inclure dans cette surface externe, l'aire des pores à condition que ces derniers soient suffisamment larges pour permettre la formation d'une couche multimoléculaire.

Dans le cas d'un adsorbant non poreux, macoporeux ou mésoporeux, cette surface est celle qu'on peut atteindre par la méthode B.E.T.

Par contre dans le cas d'un adsorbant contenant des micropores, il est intéressant de comparer la valeur de l'aire B.E.T calculée qui est donc une aire B.E.T équivalente et l'aire externe, habituellement notée $a(t)$, sur laquelle peut se former une couche multimoléculaire dont l'épaisseur, notée « t » par les Anglo-saxons (t pour thickness), augmente régulièrement avec la pression relative d'équilibre. Dans ce cas on aura :

$$S_{BET} - a(t) \neq 0 \quad (22)$$

La différence des deux valeurs d'aire spécifique peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité.

Pour la détermination du volume microporeux, tout dépend du type d'isothermes obtenues (figure 20, figure 21).

Si on a une isotherme du type I, la valeur adsorbée au palier nous permet d'accéder au volume microporeux.

Sinon pour déterminer ce volume micoporeux, on utilise la méthode « t » en traçant le volume adsorbée en fonction de l'épaisseur t de la couche pour chaque valeur de la pression relative en utilisant l'équation (19) citée ci-dessus.

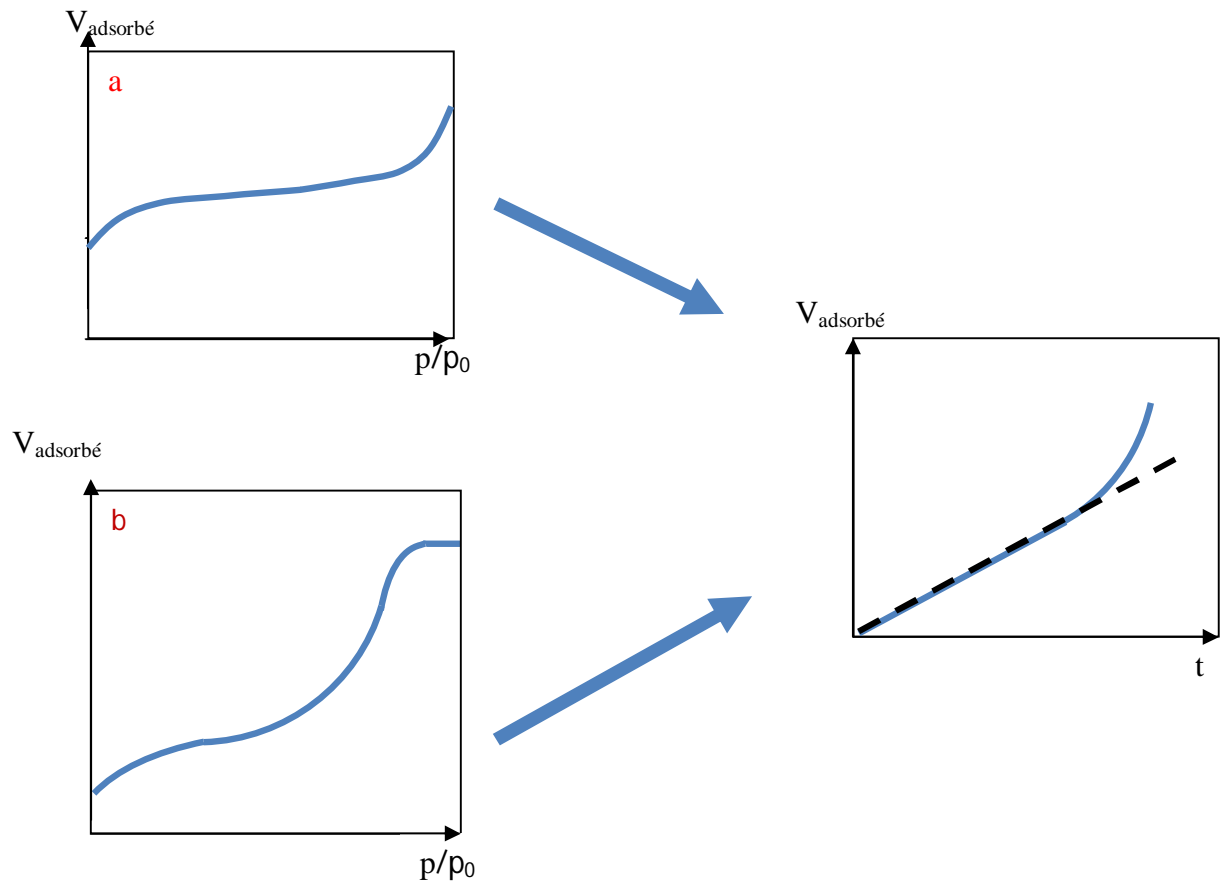


Figure 20. Allures des isothermes en fonction de la porosité présente et exploitation par la méthode t.

a. Echantillon non poreux

1] Absence de pores.

b.

L'ordonnée à l'origine indique la présence des mésopores.

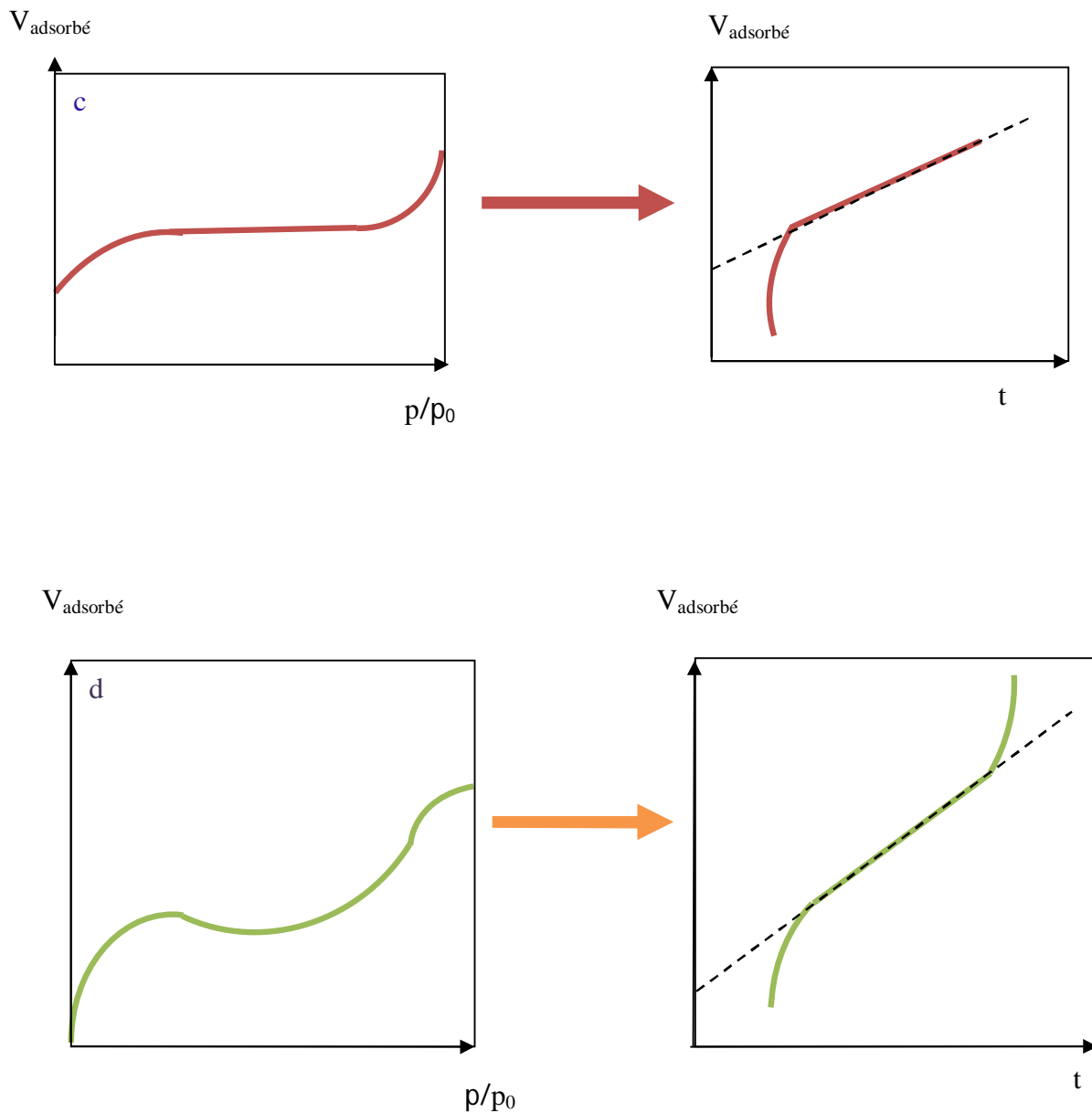


Figure 21. Allures des isothermes en fonction de la porosité présente et exploitation par la méthode t

c. Echantillon microporeux

L'ordonné à l'origine indique la présence des micropores.

d. Echantillon micro et mésoporeux

L'ordonné à l'origine indique la présence des micro et mésopores.

III.17. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : [57]

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes ; elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables au laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger équation (23) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929.

$$H \psi = E \psi \quad (23)$$

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyau) et de particules légères, négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de $(N + ZN)$ particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps.

$$\hat{\psi}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (24)$$

Où T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie d'attraction noyaux- électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (23) conduit la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite, est l'approximation de Born- Oppenheimer.

Ces auteurs supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel,

supposé maintenant externe, des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (24) devient

$$\hat{\psi}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-} \quad (25)$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (24), mais, il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (26)$$

Deuxièmes, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité équation (25).

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (27)$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (28)$$

Où : $V_{ext}(r)$ est le potentiel extérieur

$F[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui est une fonction universelle de la densité électronique $\rho(r)$ et ne dépend pas du $V(r)$. Elle est variable pour toutes les particules (atomes, molécules et solide). D'après Kohn et Sham, la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ s'écrit sous la forme suivante :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (29)$$

Où :

$T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique.

$V_{e-e}[\rho(r)]$ est l'énergie potentielle d'interaction entre électron-électron.

Par analogie, dans le pore, les molécules de fluide sont soumises à des interactions avec la paroi et à des interactions entre elles. Les potentiels d'interactions correspondants sont exprimés, basés sur l'expression du potentiel d'interaction de Lennard-Jones d'une paire de molécules. Pour ce système, on définit la fonction du grand potentiel

$$\Omega\rho(r) = F\rho(r) - \int dr \rho(r)\mu - V_{ext}(r) \quad (30)$$

Où :

Ω : est le potentiel total ;

r : coordonnée ;

$\rho(r)$: densité du fluide ;

F : enthalpie libre du système, dans laquelle sont prises en compte les interactions entre particules du fluide ;

μ : potentiel chimique imposé qui fixe l'état d'équilibre du système ;

V_{ext} : potentiel d'interaction paroi/molécule, dépendant de la forme du système.

L'équilibre du système pour une pression donnée (donc un potentiel chimique imposé) est obtenu à partir de la recherche du minimum du grand potentiel (potentiel total).

$$\frac{\partial \Omega \rho(r)}{\partial \rho(r)} = 0$$

(31)

Donc pour une taille de pore donnée et une pression relative donnée, on peut tracer le profil de densité du fluide par rapport à la surface du pore. Si on intègre ce profil de densité et si l'on soustrait la quantité de fluide qui serait présent en l'absence d'interaction avec les parois, on en déduit la quantité adsorbée, qui pourra être comparée à la valeur expérimentale.

On peut recommencer cette procédure pour différentes valeurs de pressions relatives, ce qui permettra de tracer l'isotherme d'adsorption. On peut de cette façon établir un faisceau d'isothermes d'adsorption de référence pour différentes tailles de pores. Ensuite, lors de la confrontation à une isotherme d'adsorption expérimentale, on résoudra l'équation intégrale suivante :

$$(32) \quad N_{ads}(p, h) = \sum_{h_{\min}}^{h_{\max}} N_{ref}^{ads}(p, h) g(h)$$

N_{ref}^{ads} nombre de moles adsorbées, est connu pour chaque taille h .

On recherche donc la fréquence $g(h)$ attribuée à chaque taille.

Chapitre IV :

Activation d'un matériau

Chapitre IV :

Activation d'un matériau

IV.1. Activation :

A la suite de la carbonisation, les charbons subissent une attaque oxydante qu'on appelle activation.

Dans l'activation, l'agent oxydant attaque les parties carbonées les plus fragiles des matières végétales, généralement situées au niveau des périphéries et des dislocations, où les carbones ont des énergies potentielles élevées. Ces carbones participent à la formation de groupements oxygénés de surface éliminés sous forme de CO_2 ou CO .

L'étape d'activation élimine des atomes de carbone en créant une porosité interne lors de la carbonisation, elle élargit les pores et en crée de nouveaux, des micropores essentiellement. Le 'burn-off' représente la perte de matière carbonée occasionnée par le procédé d'activation. Le pourcentage de burn-off est un paramètre clé de l'activation comparable à un rendement de production.

L'activation doit être contrôlée. En effet, si elle se poursuit, les pores s'élargissent, se rejoignent, des plans graphitiques entiers disparaissent jusqu'à élimination totale de la structure carbonée [58].

Enfin, l'activation est responsable de la création des sites actifs répartis sur la surface des charbons activés. Lors de l'activation, certains carbones sont arrachés de leur structure aromatique laissant derrière eux des voisins avec des électrons célibataires. Afin d'apparier ces électrons, les charbons adsorbent alors des molécules, d'oxygène essentiellement, présentes dans l'atmosphère environnante une fois le traitement d'activation terminé. Les atomes d'oxygène sont liés à la surface des charbons par des liaisons covalentes. Les énergies requises pour leur désorption sont très importantes.

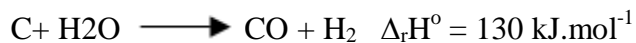
Les propriétés des charbons actifs sont en grande partie déterminées par le procédé d'activation, la nature de l'agent oxydant, la température et la durée d'activation. Ce procédé doit par conséquent être optimisé pour répondre aux propriétés requises pour l'utilisation du produit final. Généralement, les fabricants de charbons actifs élaborent puis conservent leurs

procédés d'activation confidentiels. Ces procédés sont répartis en deux catégories selon que l'agent oxydant est un gaz : activation physique ou en phase gaz, ou un liquide : activation chimique en phase liquide.

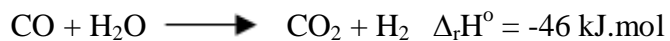
IV.1.1. Activation physique :

Au cours de l'activation physique, la matière carbonisée est activée à des températures de l'ordre de 850-1100°C dans des fours rotatifs ou des fours à cuve, sous atmosphère oxydante. Les gaz oxydants généralement utilisés sont le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou un mélange de ces gaz.

Les réactions mises en jeu lors des activations à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone sont les suivantes :

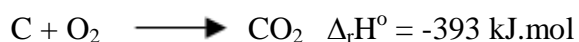


Ces réactions sont endothermiques et permettent un contrôle aisé de la température du four d'activation. Le monoxyde de carbone formé lors de l'activation par H₂O peut se fixer sur la surface du solide et intervenir dans une réaction secondaire avec la vapeur d'eau :



L'hydrogène gazeux formé peut alors s'adsorber sur les sites de surface et ralentir ainsi l'activation. Arriagada et al. [59] ont comparé l'activation de noyaux de pêche et de bois d'eucalyptus, à la vapeur d'eau et au CO₂. Ils concluent que la vapeur d'eau favorise le développement à la fois des micro et des mésopores tandis que le CO₂ favorise sélectivement le développement des micropores.

Un mélange de CO₂ et de vapeur d'eau est souvent utilisé pour l'activation à l'échelle industrielle. Les réactions mises en jeu lors de l'attaque oxydante d'un matériau carbonisé par le dioxygène sont les suivantes :



Ces deux réactions sont très exothermiques et occasionnent des points chauds au sein du matériau, ce qui ne facilite pas le contrôle de la température du four. Cette méthode

d'activation est par conséquent peu utilisée. D'autre part, les vitesses de réaction de gazéification par le CO₂ ou par la vapeur d'eau étant plus lentes, les molécules de gaz diffusent mieux à l'intérieur des matériaux avant que celui-ci ne soit attaqué. Cette dernière méthode entraîne un accroissement des surfaces développées [58].

Toutefois, l'emploi de l'oxygène comme agent activant n'est pas toujours néfaste. Tancredi et al. [60] ont étudié l'activation d'un bois d'eucalyptus par un mélange de CO₂ contenant entre 3,4 et 5,2 % en volume d'O₂. L'activation est réalisée à 800°C.

Les burn-off observés dans ces conditions sont respectivement de 48% et 61% après 3 heures d'exposition aux mélanges CO₂ et 3,4% de O₂ et CO₂ et 5,2% de O₂. Pour des burn-off identiques obtenus par activation au CO₂, les surfaces développées par les micros et micropores sont inférieures à celles développées en présence d'oxygène, au détriment des mésopores presque inexistantes à la surface des charbons activés par les mélanges CO₂/O₂. Ils constatent également que la présence d'oxygène accroît la vitesse de la réaction d'activation. Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante.

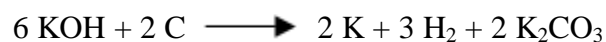
IV.1.2. Activation chimique

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau précurseur est imprégné dans l'agent activant puis pyrolysé sous atmosphère inerte. La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. L'activation chimique présente plutôt une tendance. En exemple, Kumar et al. [61] pyrolysent à 950°C durant 2 heures des fibres de rayonne après immersion dans des solutions contenant 4% en volume d'acide phosphorique. L'activation chimique facilite le contrôle de la distribution de taille de pore. En effet, celle-ci dépend du taux d'imprégnation (concentration en agent activant de la solution d'imprégnation) : la distribution de taille de pore s'élargit lorsque le taux d'imprégnation augmente. Enfin, l'activation chimique limite le burn-off, les rendements sont donc meilleurs. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans les traitements de lavage, indispensables pour l'élimination de l'agent activant, qui constituent des étapes supplémentaires dans le procédé d'élaboration des charbons actifs. D'autant plus que malgré ces lavages, l'agent activant qui a pénétré au cœur du matériau au cours de l'activation, reste présent au moins sous forme de traces dans le charbon activé. La surface de celui-ci contient de ce fait des impuretés dont sont exempts les charbons activés physiquement. L'agent

activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique ; ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en termes de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés ; les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles. L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique [58] comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés. Malgré les lavages dans des solutions d'acide chlorhydrique, les charbons activés au chlorure de zinc contiennent des quantités non négligeables, jusqu'à 6% en masse, de zinc. L'activation par le chlorure de zinc est donc un peu délaissée malgré les excellentes performances en termes de température d'activation (généralement inférieure à 600°C), de burn-off et de contrôle de la répartition de taille de pore affichés par cet agent activant. Le point d'ébullition du chlorure de zinc étant moins élevé (732°C) que celui de beaucoup d'autres agents d'activation, la molécule de ZnCl₂ est très mobile et pénètre plus facilement au cœur de la matière carbonée d'après Usmani et al. [61] ce qui explique les qualités de ZnCl₂ en tant qu'agent activant. Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activateurs sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final. Ainsi, pour les résines phénol-formaldéhydes), Teng et al. [58] montrent que l'activation par KOH est plus efficace que par les agents classiques H₃PO₄ et ZnCl₂. Les auteurs immergent 1 g de résine dans 50 mL d'eau distillée contenant 1 à 4 g de KOH dissous puis la carbonisent sous azote à des températures comprises entre 500°C et 800°C. Linares et al. [62] utilisent également des hydroxydes de potassium et de sodium pour l'activation d'anthracite. Le rapport massique imprégnant/précurseur est de 3, la carbonisation est réalisée à 400°C pour KOH et 570°C pour NaOH sous N₂ et dure 1 heure. Dans ces conditions les auteurs proposent les mécanismes d'activation suivants, dans lesquels l'élément potassium est, bien sûr, interchangeable avec l'élément sodium :



Ou :



Ces deux mécanismes conduisent à la formation de potassium métallique

Le chapitre suivant est consacré à la caractérisation d'un charbon actif

Chapitre V :

Caractérisation d'un charbon actif

Chapitre V :

Caractérisation d'un charbon actif

V.1. Groupements fonctionnels et sites actifs :

Bien que les propriétés précédemment citées (surface spécifique et la porosité) jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption sur les charbons actifs, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de charbon actif qui influencent majoritairement la capacité d'adsorption. Les groupements fonctionnels de surface les plus couramment identifiés sont des fonctions oxygénées, se formant lorsque le charbon actif est traité par un agent oxydant. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [63].

Les processus d'oxydation augmentent la concentration en surface de ces groupes chimiques [64]. Les principaux groupements acides faisant partie de la composition de surface de charbon actif sont les fonctions carboxyle, lactone, hydroxyle / phénol, carbonyle.

Une des méthodes caractérisant ces groupements est la méthode de Boehm :

V.1.1. La méthode de Boehm :

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par l'utilisation de la méthode de Boehm [65]

Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralisée seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [66]. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont: le bicarbonate de sodium, NaHCO_3 ; le carbonate de sodium, Na_2CO_3 ; l'hydroxyde de sodium, NaOH ; et l'éthoxyde de sodium, NaOC_2H_5 [67].

Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les Groupes carboxyliques, le carbonate de sodium; les groupes carboxyliques et les lactones, la soude; les groupes

phénoliques en plus de deux derniers et enfin l'hydroxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées, (voir figure 23) :

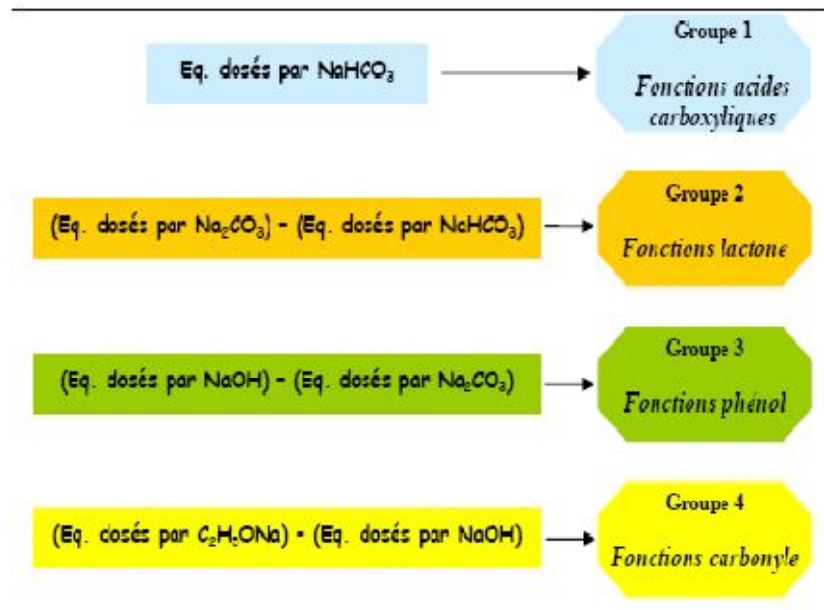


Figure 22. Classification de Boehm

V.2. pH de Point de Charge Zéro (pH_{ZPC}) :

Le pH_{ZPC} est défini comme étant le pH pour le quel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif.

V.3. L'indice d'iode :

Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbés lorsque la concentration résiduelle de la solution d'iode est de 0.02 normale. L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28Å° [68]. Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface de 4,4 Å².

Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs parce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (microporosité).

V.4. Indice de bleu de méthylène :

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène absorbé par gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de Méthylène est égale à 1 mg/L. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 \AA^2 [69].

V.5. Indice du phénol :

L'indice du phénol est le nombre de milligrammes du phénol adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du phénol est égale à 1 mg/L. Le phénol utilisé comme une première espèce pour simuler certains produits chimiques toxiques dans l'étude de l'adsorption en phase solide-liquide, et ainsi que pour mesurer la porosité du charbon actif.

V.6. Analyse FTIR :

V.6.1. La spectrométrie infrarouge :

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 (Experiments on the Refrangibility of the invisible rays of the sun) [70,71]. En plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible il observa une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la Suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

V.6.2. Principe de l'analyse infrarouge :

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de la l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes comprises entre 1 et 1000 μm , soit nombre d'ondes $\nu = 1/\lambda$ compris entre 1 et 10^{-3} m^{-1} . La Partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

Chapitre VI:

Fermentation

Chapitre VI :

Fermentation

La production d'éthanol est réalisable en procédant, soit à la fermentation des sucres fermentescibles en milieu anaérobie et c'est la fermentation directe, soit à la transformation préalable de la matière en unités distinctes de D-glucose et c'est la fermentation indirecte. Cette étape de transformation, s'appelle l'hydrolyse. Les produits concernés sont par exemple : pommes de terre et de tiges de maïs etc. Il existe plusieurs types d'hydrolyses dont la saponification, l'hydrolyse acide et l'hydrolyse enzymatique, aussi connue sous le nom de saccharification. Qu'il s'agissent de la fermentation directe ou indirecte cela nécessite une des levures qu'on appelle la *Saccharomyces cerevisiae*.

VI.1. les levures :

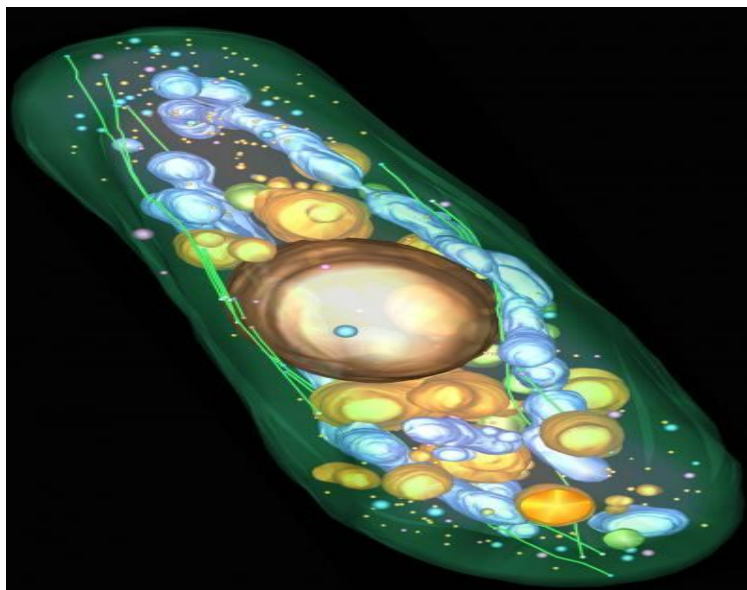


Figure 23. Tomogramme d'une cellule de levure complète indiquant l'architecture cellulaire.

Cette image 3D montre la membrane plasmique, les microtubules de la cellule et les vacuoles claires (vert), le noyau, les vacuoles et les vésicules foncées (or), les mitochondries et les grandes vésicules foncées (bleues) et les vésicules claires (rose). La notion de clarté des vésicules fait référence à un contenu plus ou moins dense en microscopie électronique.

Credit : Johanna Höög, EMBL Heidelberg

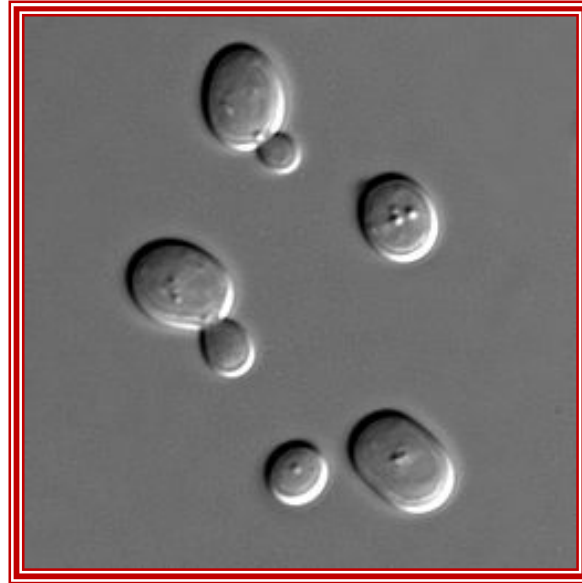


Figure 24. *Saccharomyces cerevisiae*.

Environ trois cents espèces de levure existent. Par contre, seule la *Saccharomyces cerevisiae* (la levure de bière) nous intéresse à cause de ses nombreux avantages. Puisqu'elle est fréquemment utilisée dans les industries de fermentation d'alcool, il est facile de s'en procurer, à un coût relativement faible. De surcroît, elle a un taux de production acceptable ($\approx 65\%$). D'autre part, en plus d'être assez résistante, la *Saccharomyces cerevisiae* produit de l'alcool à une température presque ambiante ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) [72]. Par conséquent, il sera peu coûteux de maintenir le moût à la bonne température. Finalement, sous conditions optimales, elle peut fermenter son poids en glucose en une heure. Elle peut aussi produire jusqu'à 13% d'éthanol [73]. Comme les levures se reproduisent assez rapidement et que leur poids est petit, il n'est pas nécessaire de s'en procurer une grande quantité. La quantité de levure à acheter dépend donc de la quantité de liqueur sucrée disponible.

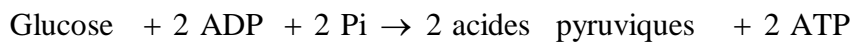
Nous avons déjà mentionné que, pour notre projet, nous utiliserons la levure de bière, puisqu'elle est facilement accessible. Cependant, la levure n'est pas le seul facteur important de la fermentation, et il faut aussi considérer la température et le pH. Effectivement, si la température est inférieure à $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, la fermentation ne démarre pas, et, si elle est supérieure à $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, la fermentation est arrêtée. [74]. Un environnement acide dénature la plupart des enzymes. Également, il est à noter qu'il est préférable d'agiter la solution dans le fermenteur, car, plus il y a d'agitation, plus il y a de contact entre le sucre et les levures. Dans le même ordre d'idées, plus il y a de contact, meilleur est le rendement de la fermentation [73]. Il est préférable aussi de diluer la solution, car l'eau joue un rôle très important dans de nombreuses réactions chimiques et en particulier les réactions enzymatiques. Parmi de nombreuses levures

utilisées pour la production de l'éthanol à partir des sucres fermentescibles, la Saccharomyces.

VI.2. Les étapes de fermentation :

VI.2.1. L'initiation :

Après ce bref survol des levures et des conditions optimales lors de la fermentation, nous poursuivons avec les étapes bien précises que suit la fermentation. Dans un premier temps, les levures libèrent des enzymes qui permettent la transformation des sucres complexes (polysaccharides) en glucose, base de la fermentation. Puis, le glucose se dégrade en acide pyruvique (pyruvate). Cette étape se nomme glycolyse.



Dans cette réaction, ADP signifie adénosine diphosphate (transporteur d'énergie) et ATP signifie adénosine triphosphate; cette dernière est une molécule universelle utilisée par toutes les cellules pour effectuer des échanges d'énergie [75].

VI.2.2. La propagation :

Par la suite, l'acide pyruvique subit une décarboxylation par une réaction irréversible catalysée par le pyruvate décarboxylase. Cette dernière nécessite l'ion Mg^{2+} (pour accélérer la réaction) et possède un coenzyme fortement lié, la thiamine pyrophosphate. C'est durant cette étape que l'acétaldéhyde se forme, tout comme le dioxyde de carbone. Finalement, l'acétaldéhyde est réduit en éthanol avec le NADH provenant de la glycéraldéhyde-3-phosphate déshydrogénase (fournissant le pouvoir réducteur) par l'action de l'alcool déshydrogénase [75]. Ce processus très complexe peut être représenté par un schéma qui résume les étapes principales de la fermentation.

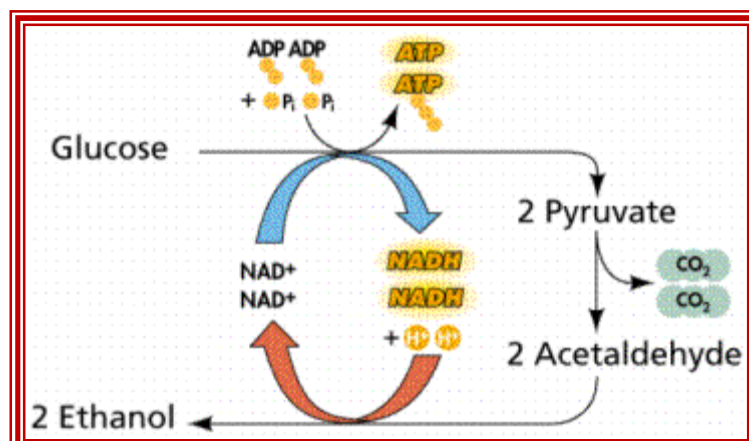
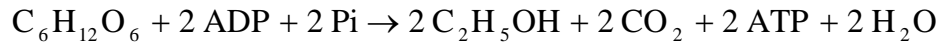


Figure 25. Le schéma des différentes étapes de la fermentation alcoolique

Nous pouvons résumer le processus de fermentation par le bilan global suivant :



De plus, la transformation des sucres en alcool diminue la concentration en sucres et augmente le taux de levure et cela en fonction du temps tout en maintenant les températures constantes. La fermentation des différents sucres permet en final d'obtenir un mélange d'eau et d'éthanol dans lequel la concentration en éthanol est assez faible. On réalise donc une distillation, ce qui permet d'isoler l'éthanol de l'eau et des résidus. Pour illustrer ce propos, nous avons réalisé une distillation simple puis une distillation fractionnée pour augmenter le taux d'alcool.

VI.3. Fermentation indirecte :

Avant la fermentation, la matière ligno-cellulosique est dégradée en sucres simples.

VI.3.1. Dégradation de la matière ligno-cellulosique par vapocraquage :

La matière ligno-cellulose est le constituant principal de la matière végétale. Elle est constituée de cellulose, d'hémicellulose et de lignine intimement liées dans une structure semi-cristalline.

Les ressources exploitables proviennent :

- ☀ des déchets agricoles : pailles de céréale, tiges, bagasse de cannes à sucre, etc.
La part de résidus dans les cultures est très variable. Globalement, une tonne de résidus est produite pour une tonne pour l'alimentation.
- ☀ des déchets d'exploitation forestière

Il s'agit des branches, rameaux, feuilles et troncs abîmés qui sont laissés en forêt. Pour une tonne de bois exporté hors forêt, une tonne de déchets est laissée sur place.

- ☀ des déchets de l'industrie du bois (sciures, rebuts) et du papier (papiers usagés, liqueurs noires). Ces industries ont déjà l'habitude de valoriser énergétiquement leurs déchets.
- ☀ de cultures dédiées. pour compléter les ressources, on peut imaginer cultures dédiés à fort rendement : plantes annuelles (triticale), cultures pérennes à rotation rapide (miscanthus, peuplier, eucalyptus, saule). Parmi les procédés utilisés pour le traitement de la matière ligno-cellulosique, on trouve les procédés physiques, les procédés physico-chimiques et les procédés chimiques.

Le vapocraquage est un procédé physico chimiques.

Les conditions générales de mise en œuvre du vapocraquage sont en elles-mêmes connues : celui-ci est avantageusement effectué en assurant en enceinte fermée une montée en pression et en température de la matière ligno-cellulosique imprégnée, par introduction d'une vapeur saturée à une pression sensiblement comprise entre 12 et 22 bars ($12 \cdot 10^5$ et $22 \cdot 10^5$ pascals), et à une température sensiblement comprise entre 140 °C et 230 °C, puis après un temps de cuisson, en décompressant le milieu pour le ramener à la pression atmosphérique en moins de 4 secondes, ceci étant effectué, comme déjà indiqué, à travers une vanne à passage direct de nature à limiter les contraintes subies par les fibres ligno-cellulosiques à la sortie de l'enceinte. Le temps de vapocraquage (montée en température et en pression, cuisson, détente) est de préférence ajusté entre sensiblement 4 et 8 minutes, ce qui permet un bon défilage sans dégradation sensible des fibres.

Selon un mode de mise en œuvre préféré, préalablement au vapocraquage, on réalise un préchauffage de la matière imprégnée pour l'amener à une température comprise entre 60° et 100°C, ledit préchauffage étant combiné à une opération d'homogénéisation mécanique.

Le vapocraquage s'effectue ensuite dans des conditions optimales (productivité).meilleure

VI.3.1.1. Hydrolyse :

VI.3.1.1.1. Hydrolyse enzymatique :

Réaction chimique, catalysée par des enzymes du type hydrolase, au cours de laquelle intervient obligatoirement une molécule d'eau et qui aboutit à la scission d'un composé.

VI.3.1.1.2. Hydrolyse chimique:

L'hydrolyse acide est définie comme la dissolution partielle ou complète d'un minéral en milieu acide uniquement (alors que la dissolution peut aussi opérer en milieu neutre ou alcalin).

VI.3.1.1.3. La cellulose : est le bio-polymère le plus abondant de la biosphère et le composant majeur des parois des cellules végétales. Sa structure polymérique linéaire est constituée de 100 à plus de 10.000 résidus de glucose liés entre eux par des liaisons glucosidiques β -1,4 dans les parois cellulaires de la matière végétale, les molécules de cellulose s'associent pour former des structures appelées «micelles. Ces micelles vont se grouper de façon parallèle et créer des ponts hydrogène transversalement, en plus de faibles liens de Van der Waals intermoléculaires, pour former des « microfibrilles » d'environ 10 à 25 nanomètres de diamètre. Ces microfibrilles représentent la structure caractéristique de la cellulose des parois primaires mais aussi les unités de base pour la construction des microfibrilles. La structure tridimensionnelle de la cellulose est composée de chaînes de cellulose disposées côte à côte, liées par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires, et formant ainsi des feuillets plats. Ces feuillets s'empilent, légèrement décalés les uns par rapport aux autres à la façon des briques dans un mur, ce qui permet d'accroître la solidité et la stabilité.

VI.3.1.1.4. Les hémicelluloses : Dans les parois cellulaires, les microfibrilles de cellulose sont enrobées dans une matrice qui contient deux autres polysaccharides

ramifiés complexes, les pectines et les hémicelluloses, ainsi que des protéines de structure, les glycoprotéines. Les hémicelluloses et les pectines sont perpendiculaires à ces microfibrilles et se disposent en formant un réseau. Les hémicelluloses sont constituées d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylane, c'est-à-dire des polyhémicelluloses formés d'unités D-xylose liées par des liaisons de type β -1,4 et β -1,3. L'épine dorsale des hémicelluloses est similaire à celle de la cellulose mais peut avoir des liaisons croisées d'hexoses (glucoses, mannoses, galactoses) et/ou de pentoses (xyloses et arabinoses) et également d'acides aromatiques (acide D-glucuronique et acide D-galacturonique) (Figure 27). Les hémicelluloses de résineux sont constituées principalement de galactoglucomannanes et d'arabinoglucuronoxylanes. Elles se distinguent de la cellulose par une stabilité chimique et thermique plus faible, vraisemblablement due à leur faible degré de polymérisation et leur structure amorphe.

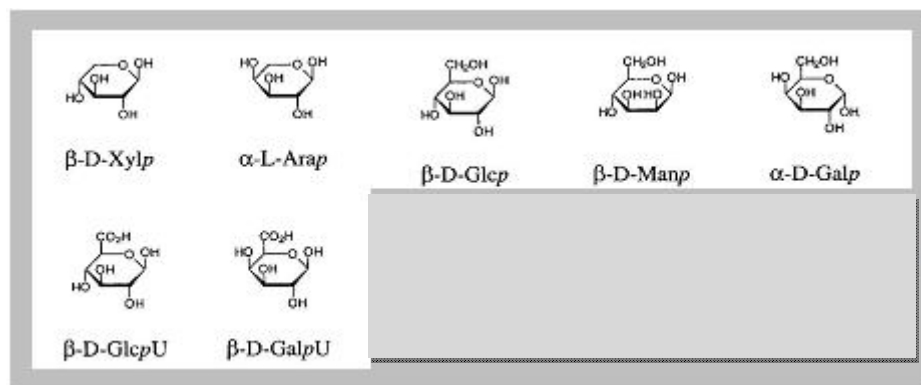


Figure 26. Sucres simples et acides aromatiques présents dans les hémicelluloses du bois.

Du fait de la structure de la cellulose, de sa cristallinité et de son association avec la lignine et les hémicelluloses encore présents, même après l'étape de prétraitement, son hydrolyse en monomères fermentescibles (glucose) est une opération difficile qui peut être réalisée par deux méthodes : hydrolyse chimique catalysée par un acide hydrolyse enzymatique chimique se fait en deux étapes. La première est semblable au prétraitement par acide dilué et permet de digérer les hémicelluloses et de solubiliser les sucres qui en sont issus. Après séparation, la fraction solide contenant la cellulose est soumise à une nouvelle hydrolyse. L'hydrolyse de la cellulose par des enzymes est souvent la voie préconisée pour l'obtention des sucres fermentescibles pour les raisons suivantes :

- ⊕ elle est plus économique ;
- ⊕ elle génère peu d'effluents à traiter ;
- ⊕ elle présente des perspectives d'amélioration beaucoup plus grandes que l'hydrolyse chimique qui a fait l'objet de travaux depuis plusieurs dizaines d'années.

Parmi les bactéries cellulolytiques figurent des bactéries appartenant aux genres *Ruminococcus*, *Clostridium*, *Thermonospora*, *Streptomyces*. Bien que certaines bactéries comme *Clostridium thermocellum* produisent des cellulases ayant une activité spécifique élevée, leurs capacités de production et leurs taux de croissance sont trop faibles pour envisager leur utilisation au stade industriel. Les champignons cellulolytiques appartiennent à différents genres : *Aspergillus*, *Schizophyllum*, *Penicillium*, *Trichoderma*. Parmi ceux-ci, *Trichoderma reesei* est capable de sécréter des concentrations importantes de cellulases très actives et a fait l'objet d'utilisation industrielle. Les systèmes cellulolytiques sont des systèmes multienzymatiques possédant trois types d'action qui sont capables de dégrader totalement la cellulose. Les efforts actuels visent à diminuer le coût de production des cellulases et à augmenter leur activité spécifique.

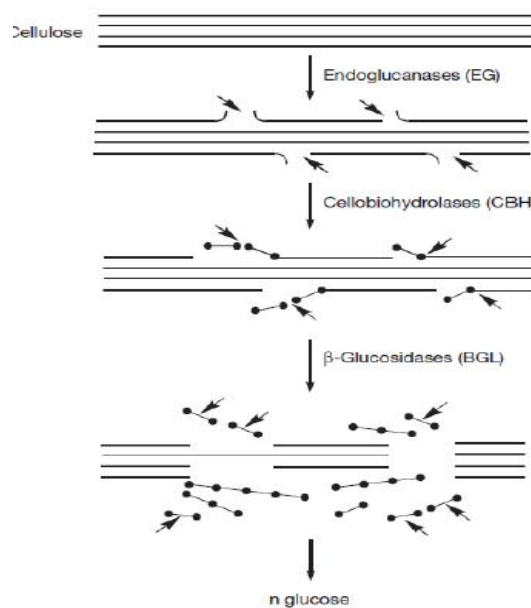


Figure 27. Dégradation de la matière ligno-cellulosique

VI.3.1.2. Les paramètres d'opérations lors de l'hydrolyse :

Bien que nous connaissions comment s'effectuent l'hydrolyse enzymatique de l'amidon et de la cellulose, plusieurs paramètres doivent être considérés lors de telles

opérations. Afin d'être en mesure d'optimiser notre système, donnons un aperçu de l'influence des principaux paramètres.

VI.3.1.2.1. La concentration d'enzyme :

En général, lorsque la concentration d'enzymes est beaucoup plus petite que la concentration de substrat, la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la concentration d'enzymes. À moins qu'il n'y ait une présence très forte d'inhibiteurs, la concentration d'enzymes n'influence pas le rendement final du produit, mais seulement le temps de réaction.

VI.3.1.2.2. La concentration du substrat :

La teneur en substrat influence la vitesse de réaction, mais de façon non linéaire. En augmentant la teneur en substrat, l'enzyme devient saturé et la vitesse de réaction tend vers une valeur maximale.

VI.3.1.2.3. La température :

La température influence énormément la vitesse d'hydrolyse; cette influence est décrite selon la relation d'Arrhenius.

Où

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (33)$$

E_a = énergie d'activation (environ 50 kilojoules/mole) ;

K = constante cinétique ;

K_0 = constante ;

R = constante des gaz parfaits ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ;

T = température (kelvin).

Ainsi, une augmentation de dix degrés Celsius double la vitesse de réaction. Par contre, les enzymes utilisés sont dénaturés au-dessus d'une certaine température. Ce principe sera utilisé pour mettre fin à l'hydrolyse. Pour optimiser l'hydrolyse, nous allons l'effectuer à environ 70 degrés Celsius

VI.3.1.2.4. Le pH :

Le pH influence beaucoup l'activité enzymatique. Ceci s'explique par le rôle de la distribution des charges sur la molécule d'enzyme lors de l'attachement au substrat et lors du mécanisme catalytique. Les pH optimaux sont différents pour chaque enzyme et substrat, mais ne sont habituellement pas extrêmes. Par exemple, dans le cas de l'hydrolyse de l'amidon à l'aide de l'amylase, le pH désiré est environ de cinq à sept selon des systèmes.

VI.3.1.2.5. La présence d'inhibiteurs :

Les inhibiteurs sont des substances qui se lient à l'enzyme ou au complexe enzyme-substrat et nuisent à la réaction désirée. Selon le type d'inhibiteur présent dans le système, l'inhibition peut être compétitive, anti-compétitive ou non compétitive. L'inhibition compétitive a lieu lorsque l'enzyme se fixe à une molécule analogue mais différente au substrat. Dans ce cas, il y a compétition entre le substrat et les autres molécules pour se fixer au site réactif de l'enzyme. Afin de diminuer l'effet de ce type d'inhibition, la stratégie habituelle consiste à effectuer l'hydrolyse avec une concentration en substrat élevée. L'inhibition anti-compétitive a lieu lorsque l'inhibiteur se lie au complexe enzyme substrat,

ce qui empêche la formation du produit désiré. Dans ce cas, l'inhibition est atténuée lorsqu'on diminue la concentration en substrat. Enfin, il y a inhibition non-compétitive lorsque l'inhibiteur peut se lier à la fois au complexe enzyme substrat ou à l'enzyme libre. Il est possible que nous ayons à contrer certains inhibiteurs.

Concernant la matière que nous devons hydrolyser, il y aura de la lignine, présente dans les tiges de maïs, qui pourrait bloquer les sites actifs des enzymes. De plus, le calcium empêche la rupture des liens glycosidiques en s'y liant s'il est présent en trop grande concentration (plus de 200 ppm). Par contre, en petite concentration (0 à 200 ppm), le calcium augmente la stabilité des enzymes et la vitesse d'hydrolyse à haute température (Atkinson and Mavituna, 1991).

Tableau 5 : Paramètres généraux d'hydrolyse de la matière première

Paramètre	Valeurs
pH	5.6 -7.6
Ca (ppm) (µg/g)	0 -120
T (Celsius)	70 -90
Enzyme (µL/Kg total)	27.6 – 372.4

Notons que tous les paramètres décrits ci-dessus influencent principalement la cinétique d'hydrolyse plutôt que le rendement d'hydrolyse de la matière première. Ainsi, le temps de rétention de la matière première dans l'unité d'hydrolyse semble être le principal paramètre qui influence le rendement global. Le rendement global est exprimé en unité D.E. (dextrose équivalent) ; celui-ci devra être mesuré durant le traitement de la matière première pour savoir quand mettre fin à cette opération. Notez qu'on vise le D.E. le plus élevé possible

Un D.E. de 100 correspond à une hydrolyse complète. D'après nos recherches dans la littérature, l'obtention d'un D.E. élevé ne semble pas problématique; il ne s'agit que d'hydrolyser la matière première assez longtemps pour permettre la conversion de la matière en D-glucose. [76] à [82].

Chapitre VII:

Distillation

Chapitre VII :

Distillation

VII.1. La définition de la distillation :

La distillation est la séparation des composants d'un mélange liquide en utilisant la différence de volatilité de chacun des composants. Un mélange liquide contenant deux ou plusieurs composants, et porté à ébullition, possède une composition de vapeur qui est différente de celle du liquide. Les deux phases sont cependant en équilibre et constituent la base du procédé de distillation [83].

Si on chauffe un mélange de liquides, la vapeur obtenue contiendra une plus grande proportion du composant le plus volatil, celui qui a la température d'ébullition la plus basse, comparativement au mélange de liquide dont il provient. Cela est bien visible si l'on trace un graphique portant en abscisse la fraction molaire du composant le plus volatil d'un mélange quelconque et en ordonnée, la température d'ébullition de ce mélange.

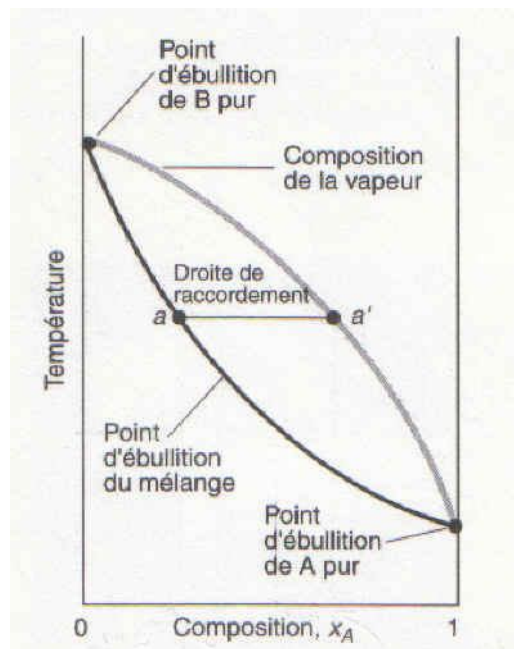


Figure 28. Le schéma de la température d'un mélange en fonction de sa composition.

Par exemple, si l'on porte à ébullition un mélange, dont la température d'ébullition est située par le point « a » sur le graphique, la composition des vapeurs générées peut être lue au point « a' ». Il est ainsi possible de constater que la vapeur produite contient maintenant 75 % du composant A, comparativement à 25 % pour le mélange de liquide initial. Pour recueillir la vapeur produite, il suffit de condenser cette dernière. Cela est normalement fait par un réfrigérant à eau. Le liquide obtenu contiendra évidemment la même concentration que la vapeur dont il provient.

VII.2. Les lois régissant la distillation :

De manière plus théorique, le phénomène de distillation peut aussi être expliqué à l'aide des lois de Raoult et Dalton. [84].

Loi de Raoult

$$P_a = x_a P_a^0 \quad (34)$$

P_a = pression de vapeur à l'équilibre du composant 'a' dans une solution contenant a, b, c, d, etc.

x_a = fraction molaire du composant 'a' dans la solution liquide

P_a^0 = pression de vapeur à l'équilibre du composant 'a' à l'état pur et à la température de la solution

Loi de Dalton :

$$y_a = \frac{P_a}{P} \quad (35)$$

P_a = pression de vapeur du composant 'a' dans un mélange gazeux

y_a = fraction molaire du composant 'a' dans un mélange gazeux

P = pression totale de vapeur du mélange gazeux

En analysant l'équation de Raoult, on constate que la pression exercée par un composé « a » au-dessus d'un mélange de liquide, aussi nommé pression partielle de « a », est égale à la fraction molaire du composé « a » dans le liquide, multipliée par sa pression de vapeur à l'état pur. Il devient donc évident que, pour deux liquides ayant des pressions de vapeur différentes à l'état pur, les pressions partielles de chacun de leurs composés dans la vapeur ne seront pas directement proportionnelles à leur concentration dans le liquide.

L'équation de Dalton permet, quant à elle, de déterminer la concentration en « a » dans la vapeur générée. Celle-ci est égale au rapport de la pression qu'exerce « a » sur la pression totale de la vapeur.

VII.3. L'azéotrope éthanol-eau :

La loi de Raoult ne fonctionne parfaitement qu'en présence d'un mélange de liquides dit « parfait ». On retrouve ce type de mélange si les composants sont de structure similaire. Sinon, les interactions entre les différents composés entraînent une déviation à la loi de Raoult. C'est le cas, par exemple, pour un mélange d'éthanol et d'eau, le mélange que l'on a à distiller. Le graphique suivant, représentant un mélange d'éthanol et d'eau, est du même type que celui de la (figure 29). Il est possible de constater que, dans le cas présent, les deux courbes se rejoignent en un point pour former un minimum. C'est ce qu'on nomme un azéotrope. Ce comportement révèle que les interactions, entre l'éthanol et l'eau, sont défavorables à la stabilité du mélange et, par conséquent, que le mélange est plus volatil que ce qui serait prévisible d'un simple mélange de deux espèces semblables [85]. Ce phénomène entraîne d'importantes conséquences en ce qui a trait à la distillation. En effet, il vient un moment où la vapeur produite possède la même composition que le liquide duquel elle provient. Il devient donc impossible de concentrer le mélange au-delà de ce point à l'aide d'une distillation standard.

Ce mélange possède une composition de 95.6 % m/m en éthanol et 4.4 % m/m en eau.

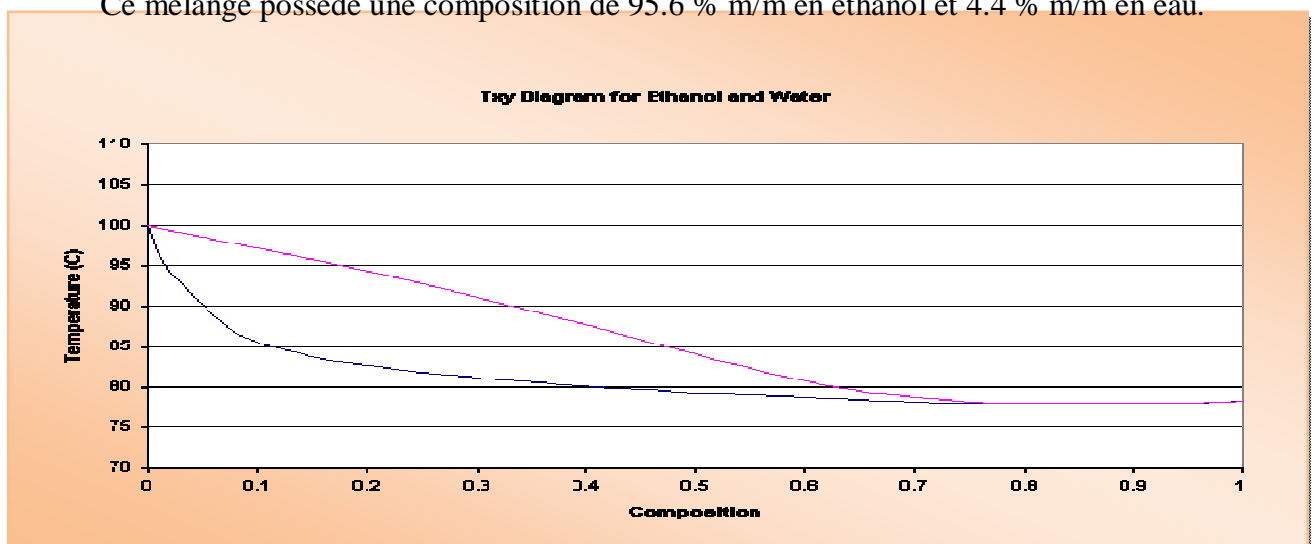


Figure 29. Le diagramme de phase pour l'éthanol et l'eau

VII.4. Les types de distillation :

VII.4.1. La distillation simple :

Probablement la distillation la plus facile à comprendre, la distillation simple est très utilisée pour un liquide contenant des impuretés moins volatiles. Il s'agit du meilleur moyen pour séparer les impuretés et permet d'obtenir un liquide à l'état pur

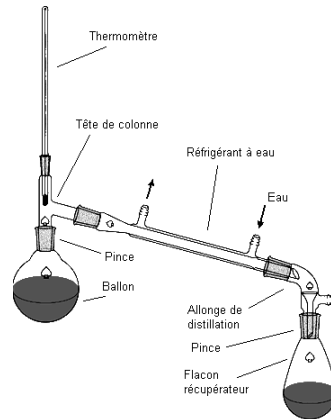


Figure 30. Le schéma de montage de la distillation simple [86].

VII.4.2. La distillation fractionnée :

La distillation fractionnée est utile lorsqu'on veut séparer les constituants d'un mélange formé de deux liquides volatiles, par exemple l'eau et l'éthanol, qui sont complètement miscibles. Ce système est conçu de manière à ce qu'une séparation graduelle s'effectue dans la colonne à distiller, le liquide volatil se retrouvant dans le haut de la colonne. Cette séparation graduelle est rendue possible grâce au reflux. Le reflux est la mise en contact, forcée ou non, de liquide et de vapeur ascendante, où le liquide possède un point d'ébullition plus bas que celui de la vapeur. Il s'ensuit donc que la partie volatile du liquide est évaporée, grâce à la chaleur fournie par la condensation de la partie la moins volatile se retrouvant dans la vapeur. Il y a deux types de colonnes où il est possible d'observer ce type de mise en contact. Ce sont la colonne de Vigreux et la colonne à plateaux. Un plateau contient le liquide ainsi que la vapeur qui est en équilibre avec ce liquide. En utilisant une colonne avec un nombre suffisant de plateaux, on peut obtenir, en une seule opération, un produit présentant une grande pureté. Ce procédé est couramment utilisé dans l'industrie pour les mélanges très complexes, tels que le goudron de houille et le pétrole.

VII.4.3. La distillation extractive :

Pour séparer deux composés ayant des volatilités très proches, mais une différence de structure chimique, on peut utiliser un tiers composant (solvant) qui utilisera cette différence pour amplifier la différence de volatilité. Ce dernier peut même inverser les volatilités faisant que le composé normalement le plus volatil peut suivre le chemin des composés les plus lourds. Le solvant est généralement choisi pour avoir un point d'ébullition largement supérieur à celui des composés à séparer. Ainsi, dans une première colonne, il entraîne avec lui en phase liquide le composé ayant le plus d'affinité avec lui. L'autre composé est extrait en tête. Dans une seconde colonne, où le solvant enrichi est transféré, le composé entraîné est aisément appauvri. Ce type de procédé plus facilement opéré en continu

VII.4.4. La distillation sous-pression :

Lorsqu'un composé à distiller possède une température d'ébullition très élevée, on peut faire appel à ce type de distillation qui a pour objet de réaliser la distillation à moindre température. Il s'agit de diminuer la pression, au-dessus du mélange, afin que le point d'ébullition soit abaissé.



Partie Expérimentale

Chapitre VIII:

Déchets Utilisés

Chapitre VIII :

Déchets utilisés

Dans ce travail, les déchets agricoles utilisés sont les tiges et les feuilles d'artichaut. Les premiers sont en effet utilisés pour en extraire le jus servant à la fermentation, les résidus qui en sont obtenus serviront comme précurseur pour la préparation de charbon actif. Les seconds (feuilles) constituant la partie plus sèche de l'artichaut sont utilisés uniquement pour la préparation de charbons actifs qui sont caractérisés et appliqués au traitement de colorant. Il est utile au préalable de décrire cette plante largement consommée en Algérie.

VIII.1. Artichaut :

VIII.1.1 Généralités sur l'artichaut : [87]

Composé appartenant au genre *Cynara*, ce genre, méditerranéen à l'état sauvage, ne comporte que peu d'espèces : *C. syriaca*, *C. sibthorpiana* et *C. cardunculus* sont les trois principales, pour ne pas dire les seules. L'artichaut lui-même est un chardon. L'artichaut (*Cynara scolymus*) est une plante dicotylédone de la famille des Astéracées, domestiqué et cultivé, de l'espèce *Cynara cardunculus*, dont la variété sauvage est sans doute *Cynara cardunculus sylvestris*, ayant donné naissance à deux formes : *C. cardunculus f. cardunculus*, le cardon, et *C. cardunculus f. scolymus*, l'artichaut. Ces deux formes peuvent aussi être considérées comme deux espèces différentes. On désigne sous le nom d'artichaut à la fois la plante entière et sa partie comestible, l'inflorescence en capitule, appelée aussi tête d'artichaut. Le mot, apparu à la renaissance, est emprunté à son nom arabe (ā l-khorchof) (signifiant l'épine de la terre) par l'intermédiaire du lombard articiocco.

VIII.1.2. Description :

Vivace, la plante est cultivée surtout comme bisannuelle ou trisannuelle. La reproduction par graine a un caractère plus aléatoire que par œilletons. L'artichaut présente une tige dressée d'une hauteur pouvant aller jusqu'à 2 m, épaisse et cannelée, avec de grandes feuilles largement découpées, souvent épineuses

La partie comestible est un capitule, inflorescence récoltée avant que les fleurs ne se développent. Ce qu'on appelle fond d'artichaut est le réceptacle floral de cette inflorescence ;

quant aux feuilles, dont on consomme la base, ce sont les bractées de l'involucre. Lorsqu'on laisse l'artichaut se développer, il se forme à son sommet une fleur dont la couleur varie du bleu au violet. Comme l'artichaut est une plante composée, il ne s'agit pas d'une fleur, mais d'un ensemble de fleurs appelées fleurons. Chaque fleur se présente sous forme d'une touffe de poils appelée aigrette ayant un minuscule ovaire (futur fruit) à sa base. C'est l'ensemble de ces fleurons qui constitue le foin des artichauts que l'on consomme.

VIII.1.3. Utilisation :

Les têtes d'artichaut sont consommées, soit crues soit cuites. Le petit artichaut violet poivrade est consommé entier, ou pelé et cuit rapidement. Certaines variétés de violets se mangent spécialement crues. Les vraies feuilles, celles qui poussent le long de la tige, qu'on récolte à des fins médicinales, sont également comestibles (blanchies ou cuites). La feuille est utilisée pour produire diverses boissons apéritives, dont le Cynar, le vin d'artichaut. Le foin séché est utilisé pour cailler le lait. L'artichaut cuit s'oxyde rapidement (et son jus de cuisson vire au vert), et peut donner naissance à des composés toxiques. C'est pourquoi il est préférable de le consommer rapidement, et d'éviter de le conserver (même au frais) après cuisson.

VIII.1.4. Principales variétés d'artichaut :

- *Les blancs :*
 - Le camus ou camus de Bretagne : le plus gros des artichauts (300 à 500 g/pièce) ; son capitule, vert tendre, a une forme très arrondie aux bractées très serrées, courtes et larges ; il est produit de mai à novembre dans l'Ouest de la France, notamment en Bretagne.
 - Le (gros) vert de Laon, vert d'Italie ou tête de chat : proche du camus, mais plus rustique et mieux adapté au froid ; de forme arrondie, avec un capitule plus petit que le camus.
 - Le castel : proche du camus, duquel il dérive par croisements ; il conserve mieux son aspect et sa couleur en grande distribution.
 - Le blanc hyérois : à bractées vertes et assez étroites ; cultivé en Roussillon.
 - Le Macau : proche du vert de Laon ; produit principalement en Gironde, près du village éponyme.
 - Le blanc d'Espagne ou tudela d'Espagne

- Le saki de Turquie
- **Les violets :**
 - Le violet de Provence ou d'Algérie (bouquet) : assez petit (moins de 100 g/pièce) et de forme conique, avec des bractées violacées ; il est très cultivé en région méditerranéenne et se récolte de mars à mai, puis de septembre à décembre.
- **Les gris** ou gris d'Oran dont une sous-variété l'artichaut quarantin.

Cette culture nécessite des irrigations fréquentes.

VIII.1.5. Propriétés curatives :

Les effets bénéfiques de l'artichaut sur le foie et la vésicule biliaire sont connus depuis longtemps.

Ils sont dus en particulier à :

- la cynarine, principe amer contenu dans les bractées découverts en Italie au début du XX^e siècle, après que des chercheurs français ont mis en évidence une action d'extraits d'artichaut sur les reins et la vésicule biliaire (la cynarine a été synthétisée et utilisée jusque dans les années 1980 comme stimulant du foie et la vésicule biliaire, et pour réduire le cholestérol sanguin, avant d'être finalement remplacée par d'autres médicaments de synthèse.
- la nectarine (facilite l'évacuation de la bile par le foie) et « *hérétique* » (stimulant de la circulation de la bile dans la vésicule biliaire).
- la lutéoline, inhibiteur de la synthèse du cholestérol ou du « *mauvais cholestérol* ». Une synthèse publiée en 2002 a toutefois conclu qu'il faudrait d'autres essais cliniques à double insu pour démontrer avec certitude l'efficacité de l'extrait d'artichaut contre les lipides sanguins.

L'artichaut a également des vertus diurétiques. Plus généralement, il est réputé contribuer à l'élimination des toxines de l'organisme. C'est aussi une bonne source de potassium et de magnésium.

VIII.1.6. Contre-indications :

- Calculs biliaires ou obstruction des voies biliaires parce que l'artichaut stimule la production de bile
- Allergie aux plantes de la famille des composées (marguerites, asters, camomille, etc.)

VIII.1.7. Phytothérapie :

L'herboristerie traditionnelle l'utilisait en feuilles fraîches ou séchées, en jus (de plante entière ou en divers extraits liquides) ou en extraits solides.

Des extraits normalisés à 5 % de cynarine et des extraits secs de feuilles (comprimés, capsules) sont aujourd'hui disponibles dans le commerce, avec différents taux d'extraction (12 à 4 g de plante donnant 1 g d'extrait).

Après avoir eu une idée globale sur l'importance de l'artichaut, l'idée du projet a consisté à valoriser la tige de cette richesse végétale afin d'en produire une valeur ajoutée supplémentaire et de protéger l'environnement :

En d'autres termes passer du mot déchet au mot richesse.

Chapitre IX:

Protocole expérimental

Chapitre IX :

Protocole expérimental

IX.1. Préparation du bioéthanol à partir des sucres libres :

IX. 1.1. Procédé d'extraction des sucres à partir des tiges d'artichaut :

✦ Lavage :

Le lavage consiste à enlever le maximum de saletés car celles-ci sont difficiles à extraire lors de la purification et faciliter l'hydrolyse des polyfructosanes et permettre leur métabolisation par les levures pendant la fermentation.

✦ Broyage :

Le broyage est nécessaire, il consiste à ouvrir les cellules de la tige pour l'extraction des sucres réducteurs et fermentescibles et faciliter la cuisson. Les tiges d'artichaut sont découpées en petits morceaux avant de les mettre dans un broyeur. Après le broyage, la cuisson est effectuée en utilisant la vapeur d'eau sous pression d'une durée de 4 heures en moyenne. Un puissant lavage à l'eau chaude permet l'extraction des sucres.

✦ Centrifugation et filtration :

La centrifugation consiste à extraire le jus des tiges broyées en utilisant une centrifugeuse. La filtration elle, consiste à séparer le jus à travers un papier filtre. Nous avons chauffé le jus obtenu pendant 10 min à une température de 90°. Après refroidissement nous avons réparti en volume identique (15 ml) le jus dilué dans les tubes stérilisés de capacité 20 ml auxquels nous avons ajouté une quantité connue de levure dans chacun d'eux en milieu anaérobie.

IX.1.2. Protocole de la fermentation et distillation :

Le protocole expérimental suivant a été adopté pour la fermentation et la distillation :

- Prise d'un volume de 100 ml de jus (50 ml de jus libre, 50 ml de jus hydrolysé).
- Après l'homogénéisation du mélange, prise d'un volume de 50 ml et dilution avec l'eau distillée jusqu'à un volume correspondant à un taux de dilution de 2.
- Fixation du pH à 4,5 pour tous les échantillons préparés.
- Stérilisation du jus dilué pendant 30 minutes à une température de 90°C.
- Stérilisation pendant 10 minutes de tubes à utiliser à la même température (90°C).
- Refroidissement de l'ensemble.
- Répartition en volumes identiques du jus dilué (20 ml) dans les tubes stérilisés et ajout de 0,4 g de levure dans chacun d'entre eux.
- Agitation des tubes préparés pendant 10 minutes pour homogénéisation.
- Réglage de la température du bain marie suivant chaque expérience (25, 28 et 32°C).
- Introduction des tubes préparés et hermétiquement fermés au milieu du bain marie (Figure 31) pour la fermentation.

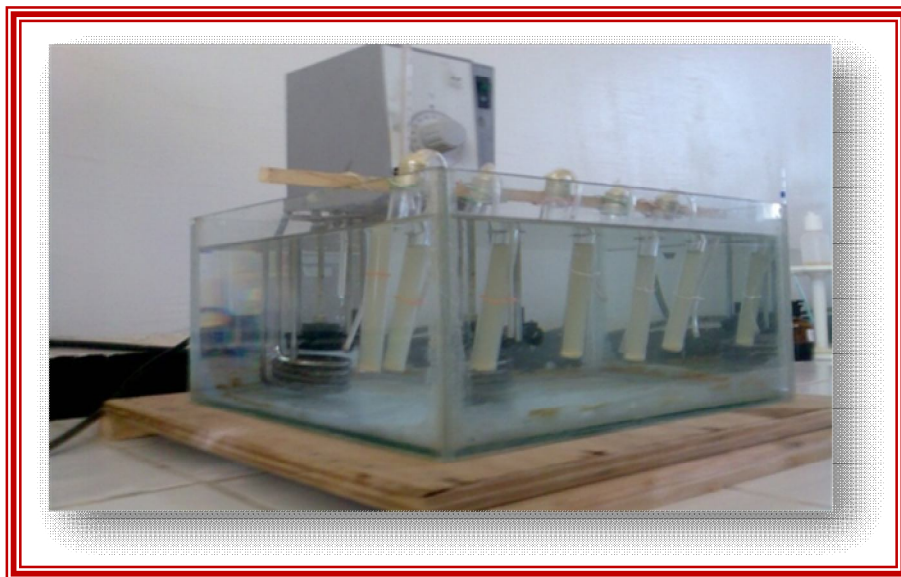


Figure 31. Fermenteur réalisé au laboratoire.

Après des durées précises (1 jours, 2 jours...7 jours), retrait de tube chaque 24 heures dont le contenu est fait passer par les étapes suivantes :

- Filtration.
- Distillation et oxydation permanganique.

Pour augmenter l'efficacité du processus de distillation, un appareil de distillation fractionnée illustré sur la figure ci-dessous a été réalisé dans notre laboratoire :

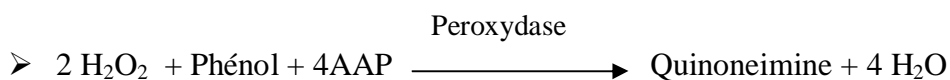
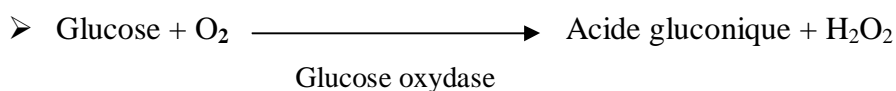


Figure 32. Appareil de distillation fractionnée réalisé au laboratoire.

IX.2. Méthode d'analyse :

IX.2.1. Dosage du glucose résiduel :

- La méthode spectrophotométrique à une longueur d'onde de 525 nm a été adoptée. Son principe repose sur la transformation du glucose en acide gluconique et en eau oxygénée (H_2O_2) en présence de l'enzyme glucose oxydase suivant les réactions suivantes.



4AAP = Amino-4-antipyrine

IX.2.2. Dosage spectrophotométrique :

- Après avoir étalonné l'appareil à une longueur d'onde de 525 nm, 1 ml de la solution d'alcool oxydée par le permanganate de potassium est retiré puis dilué jusqu'à 100 ml avec H₂SO₄ (0,25M).
- La détermination du degré alcoolique est faite après la lecture de l'absorbance en utilisant la courbe d'étalonnage déjà établie dans les mêmes conditions.

IX.3. Méthode de dégradation de l'inuline :

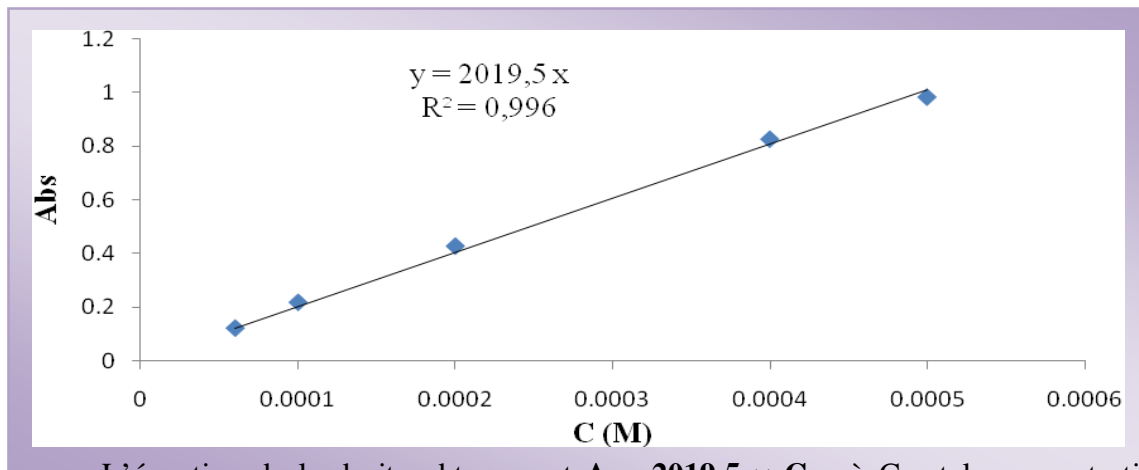
- L'inuline est un polysaccharide se trouvant dans les plantes de la famille des Artéracées tels que le topinambour, les pissenlits et l'artichaut dans toutes ces variétés. Pour augmenter davantage le taux des sucres libres fermentescibles, les polyfructosanes ou inulines ont été hydrolysées selon le protocole suivant :
- Les tiges sont découpées en petits morceaux puis placées dans une enceinte où règne la vapeur d'eau sous pression. Cette opération qui est tout simplement la cuisson dure 12 heures :
- L'extraction du jus contenant les sucres glucose et fructose se fait par lavage à l'eau chaude puis centrifugation pour séparer le jus de la matière solide [6]

IX. 4. Résultats et discussions :

La méthode utilisée pour déterminer la concentration en alcool est la méthode de spectrophotométrie basée sur la mesure de l'absorbance du permanganate de potassium qui se décolore par réaction due à l'alcool. Le spectromètre a été étalonné de la manière suivante.

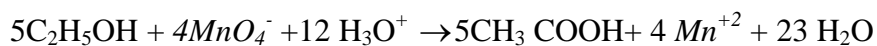
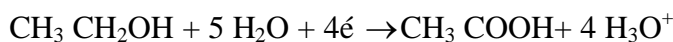
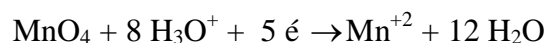
▪ **Courbe d'étalonnage :**

Des volumes de KMnO_4 (0,15 ; 0,25 ; 0,50 ; 1,00 et 1,25 ml) ont été pris en considération. Chaque volume est dilué jusqu'à 100 ml avec H_2SO_4 préparé. La concentration correspondante est à déterminer en mol/l et l'absorbance à mesurer comme décrit plus haut. Les résultats de la courbe d'étalonnage du permanganate de potassium sont représentés graphiquement sur la Figure 33.



L'équation de la droite obtenue est $A = 2019,5 \times C$ où C est la concentration du permanganate de potassium restant et ensuite le degré de dilution de la solution. Le coefficient de détermination est $R^2 = 0,996$. La longueur d'onde de 525 nm est utilisée pour la mesure de l'absorbance.

alcoolique. A titre d'illustration, la réaction entre le permanganate et l'alcool :



montre comment la décoloration de la solution par suite de la disparition des ions MnO_4^- (colorés) permet le dosage de ces ions et donc de l'éthanol.

IX.4.1. Influence du taux de dilution pour une température de 28°C :

Les expériences ont été entamées avec un taux de dilution de 1,5 et 2 car l'eau est un composé qui intervient dans de nombreuses réactions chimiques en particulier dans des

réactions enzymatiques. La figure 34 montre le degré d'alcool obtenu par fermentation du jus de tige en fonction du temps pour les deux taux de dilution.

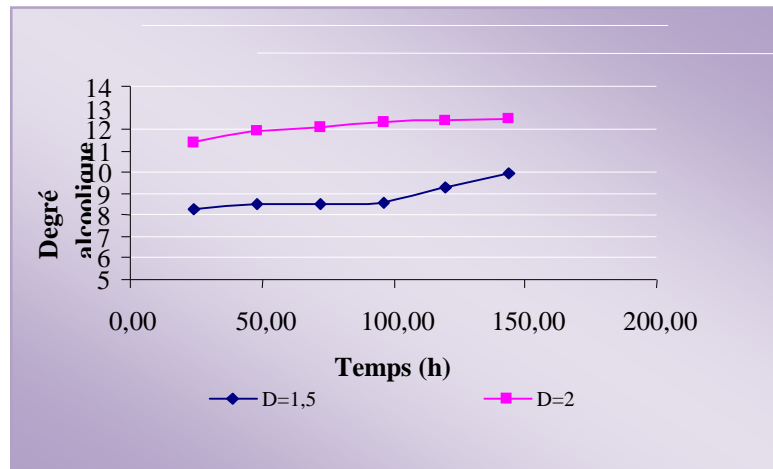


Figure 34. Degré alcoolique en fonction du temps (Conditions: masse de levure initiale = 0,1g/15 ml, T=28°C).

Nous constatons que le degré alcoolique est de faible augmentation pour un taux de dilution de 1,5 et une augmentation plus importante pour un taux de dilution de 2. Ainsi, l'eau joue un rôle important dans l'augmentation du degré alcoolique, car elle facilite le contact entre l'enzyme et les composants du jus.

L'augmentation du degré alcoolique s'accompagne d'une augmentation de la masse de la levure (Figure 35). Cette augmentation montre effectivement que le sucre a été consommé en faveur de la voie métabolique fermentaire.

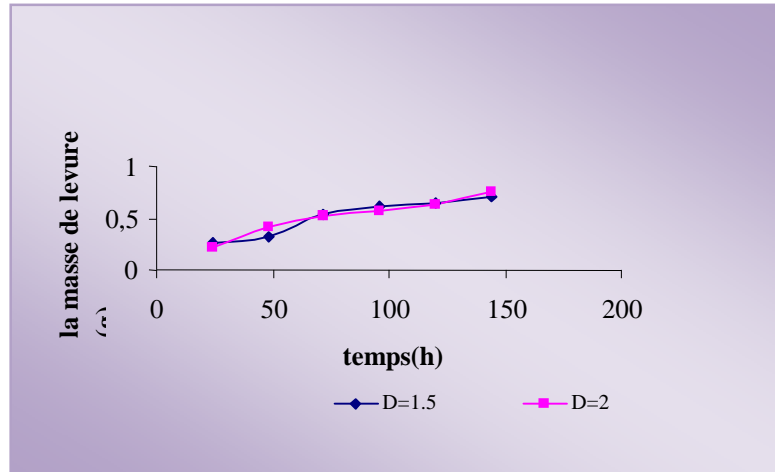
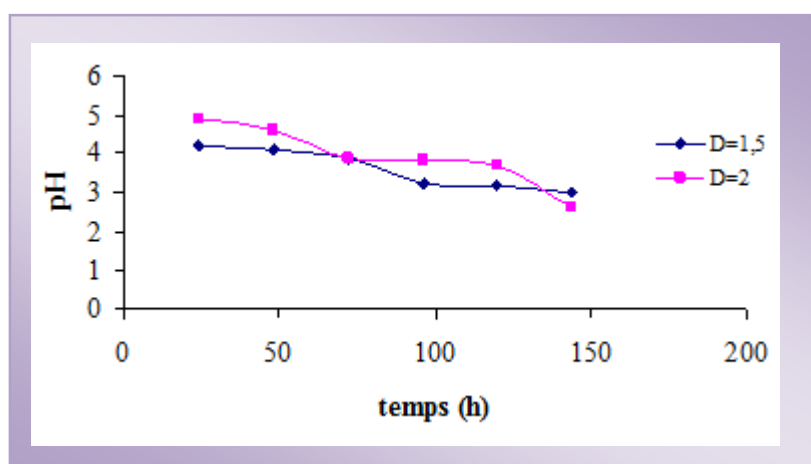


Figure 35. Variation de la masse de levure en fonction du temps. (Conditions: masse de levure initiale = 0,1g/15 ml, T=28°C).

L'augmentation de la masse de levure est plus importante avec un taux de dilution de 2, ce qui a donné à la levure son milieu favorable de nutrition. La non linéarité de la courbe est due à l'effet pasteur (une inhibition de la fermentation par respiration). Il apparaît une diminution de la vitesse de consommation en sucre en présence d'oxygène. Une partie de l'énergie (ATP) assure la multiplication de la levure, le reste est libéré sous forme de chaleur. Par conséquent, ce procédé transforme les sucres fermentescibles par les levures en alcool et dioxyde de carbone avec dégagement de chaleur. La figure 36 montre la diminution de la valeur du pH en fonction du temps. Cette diminution s'accompagne d'une augmentation du degré alcoolique.



(conditions: masse de levure initiale=0,1g/15 mL, T=28°C)

IX.4.2. Effet du taux de levure :

Pour orienter la consommation du glucose en faveur du métabolisme fermentaire, le taux de levure a été augmenté à 0,2 g/15ml (soit 13,33 g/l) pour une température de 28°C. Il peut être remarqué sur la figure 37 qu'avec un taux de dilution de 2 et un taux de levure de 0,2g/15ml, le degré alcoolique est plus important. En effet l'augmentation de la masse initiale de la levure a orienté la voie métabolique vers la voie fermentaire donc augmentation du degré alcoolique.

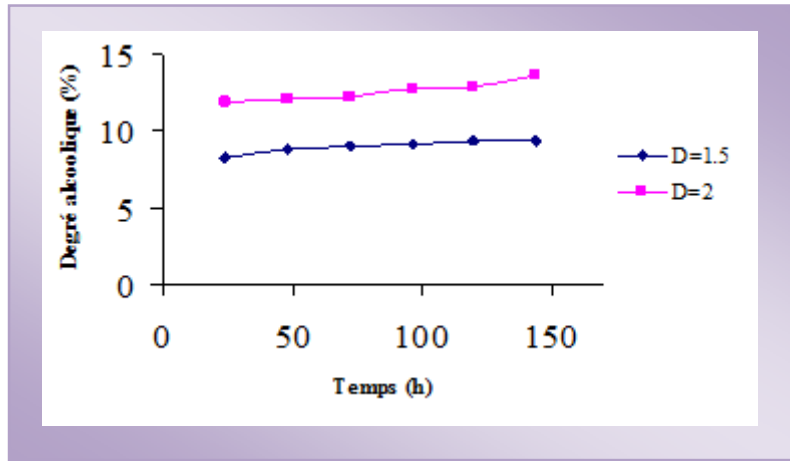


Figure 37. Variation du degré alcoolique en fonction du temps de fermentation (conditions: masse de levure initiale=0,2g/15 ml, T=28°C).

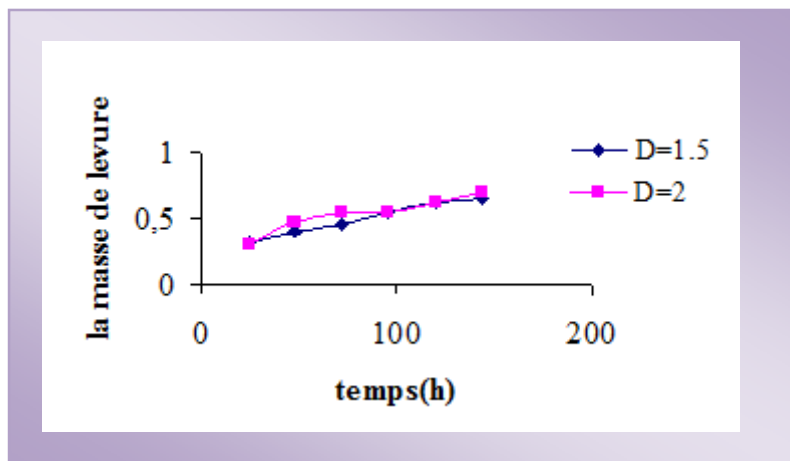


Figure 38. Variation de la masse de levure en fonction du temps. (Conditions: masse de levure initiale=0,2g/15 ml, T=28°C)

L'augmentation du degré alcoolique (Fig.37) s'accompagne d'une augmentation de la masse de la levure (Fig. 38). Cette augmentation montre effectivement que le sucre a été consommé en faveur de la voie métabolique fermentaire.

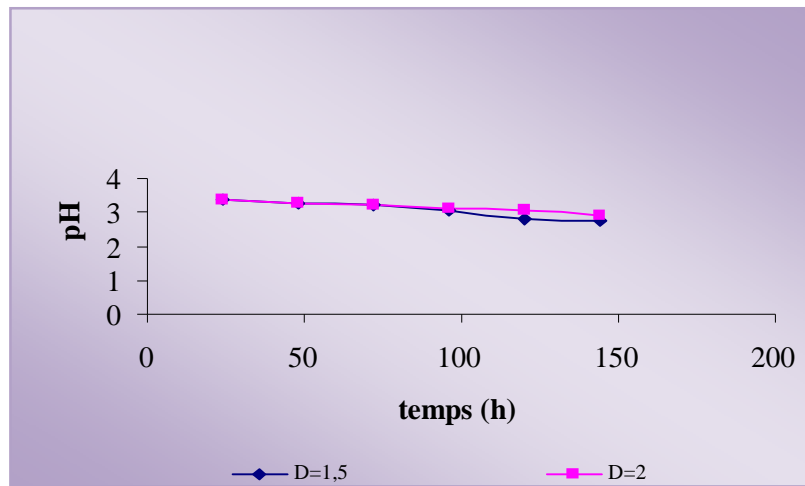


Figure 39. Variation du pH en fonction du temps.
(Conditions: masse de levure initiale=0,2g/15 ml)

Si on trace la variation du pH en fonction du temps (Fig.39), on remarque une diminution nette du pH. Ceci peut être expliqué par le fait qu'au cours de la fermentation les protons sont libérés en dehors de la paroi cellulaire de la levure pour des besoins énergétiques, entraînant ainsi la diminution du pH.

IX. 4.3. Influence de la température sur le degré alcoolique :

Dans le but d'augmenter éventuellement le degré alcoolique final du jus d'artichaut fermenté, la température de travail a été fixée à 30 °C.

La figure 40 donne la variation du taux d'alcool pour cette température.

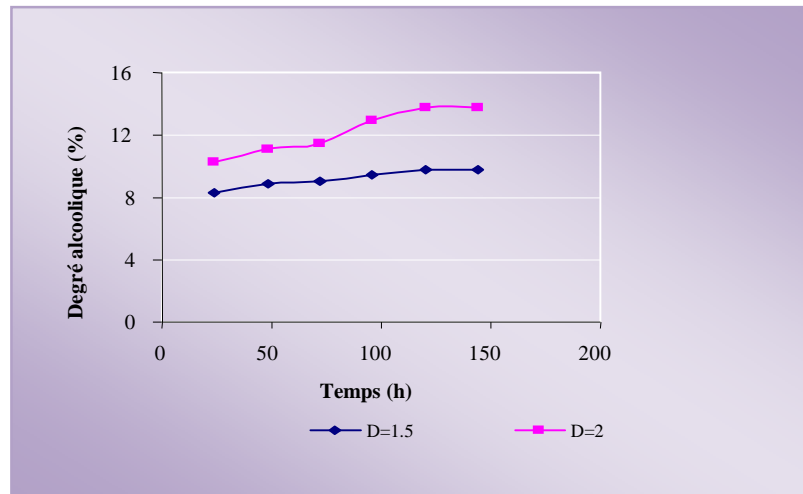


Figure 40. Variation du degré alcoolique en fonction du temps de fermentation (conditions: masse de levure initiale=0,2g/15 ml, T=30°C).

Le rôle de la température est fondamental dans la conduite de la fermentation alcoolique. Elle influence la croissance, la production d'éthanol et la viabilité comme il peut être remarqué qu'avec une température de 30°C et un taux de levure de 0,2g/15ml, le degré alcoolique est supérieur à 13°C (Figure 40).

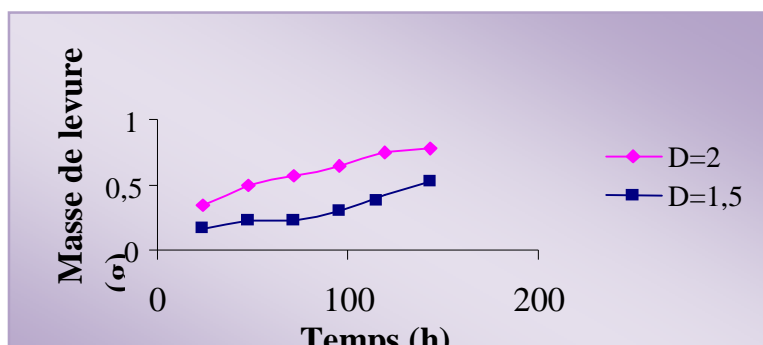


Figure 41. Variation de la masse de levure en fonction du temps (conditions: masse de levure initiale=0,2g/15 ml, T=30°C).

La température de mise en œuvre de la levure *Saccharomyces cerevevae* a un impact sur la viabilité cellulaire et l'évolution de la masse de la levure comme il peut être constaté sur la figure 41. La température risque de renforcer les effets néfastes et induit une mortalité plus importante du micro-organisme. L'augmentation sensible de la masse de levure est due à l'énergie de liaison (ATP) dont une partie assure la multiplication de la levure, le reste étant libéré sous forme de chaleur. Par conséquent, ce procédé transforme les sucres fermentescibles par les levures en alcool et dioxyde de carbone avec dégagement de chaleur.

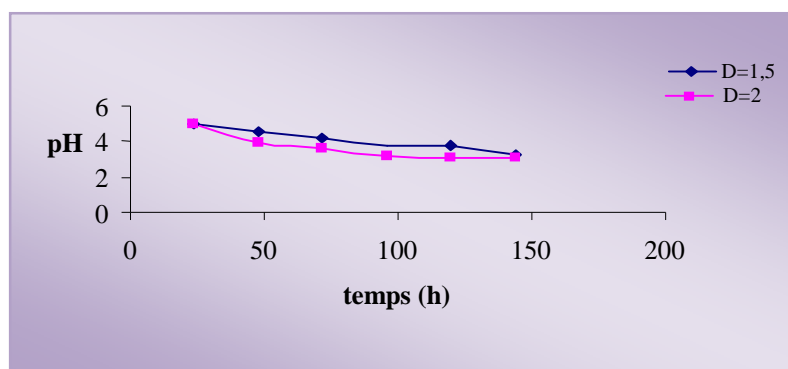


Figure 42. Variation du pH en fonction du temps de fermentation. (Conditions: masse de levure initiale=0,2g/15 ml, T=30°C)

Sur la figure 42 il peut être observé que le pH est toujours inférieur à 4,5 à cause de l'accumulation de l'acide acétique, comme expliqué auparavant.

IX. 4.4. Evolution du taux de glucose au cours de la fermentation :

La détermination du taux de glucose par spectrophotométrie permet aussi de suivre l'efficacité de la fermentation. Les résultats sont illustrés sous forme d'histogrammes pour les

diverses conditions étudiées. Les figures 43 - 45 montrent l'évolution du taux de glucose pour les deux taux de levure initiaux.

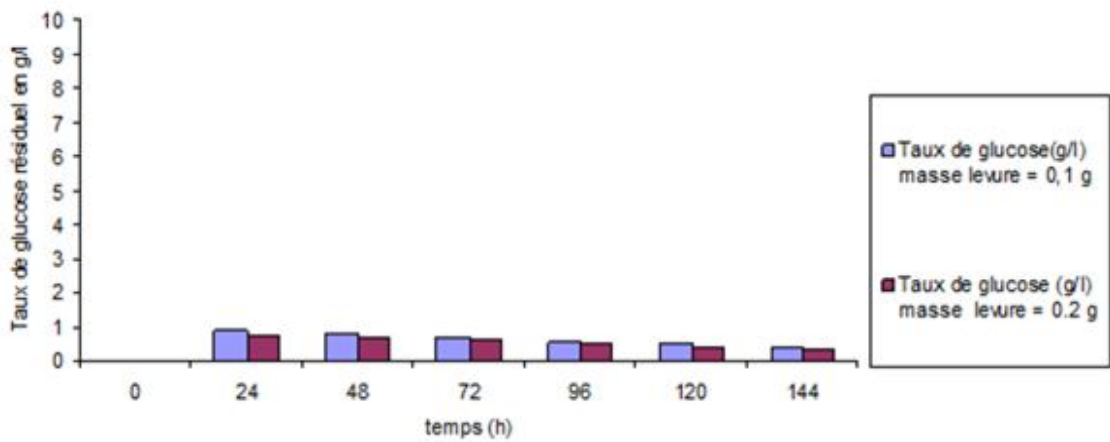


Figure 43. Variation du taux de glucose en fonction du temps (température = 28°C, taux de dilution = 1.5)

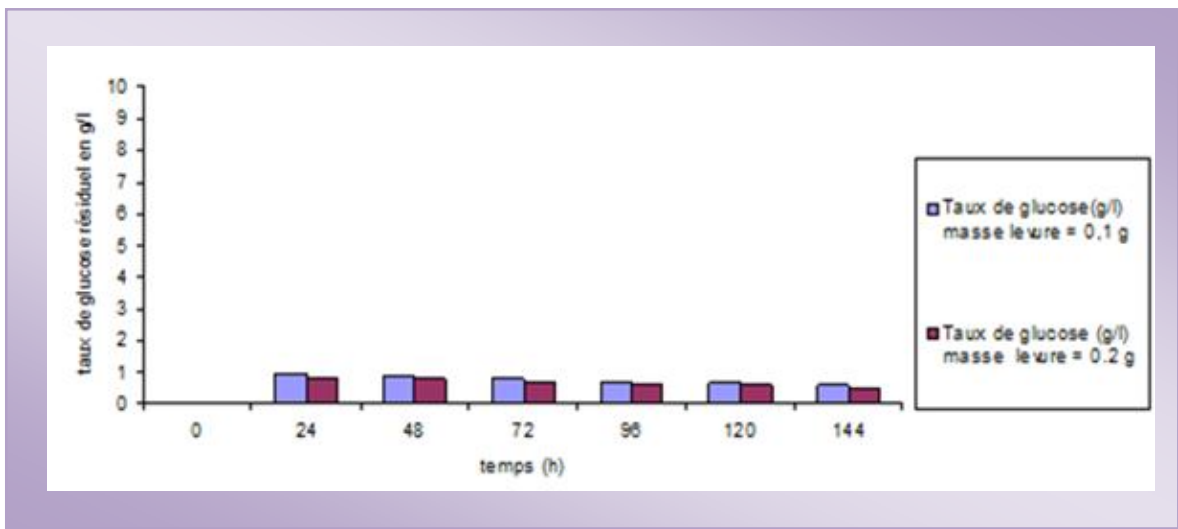


Figure 44. Variation du taux de glucose en fonction du temps (température = 30°C, taux de dilution = 1.5).

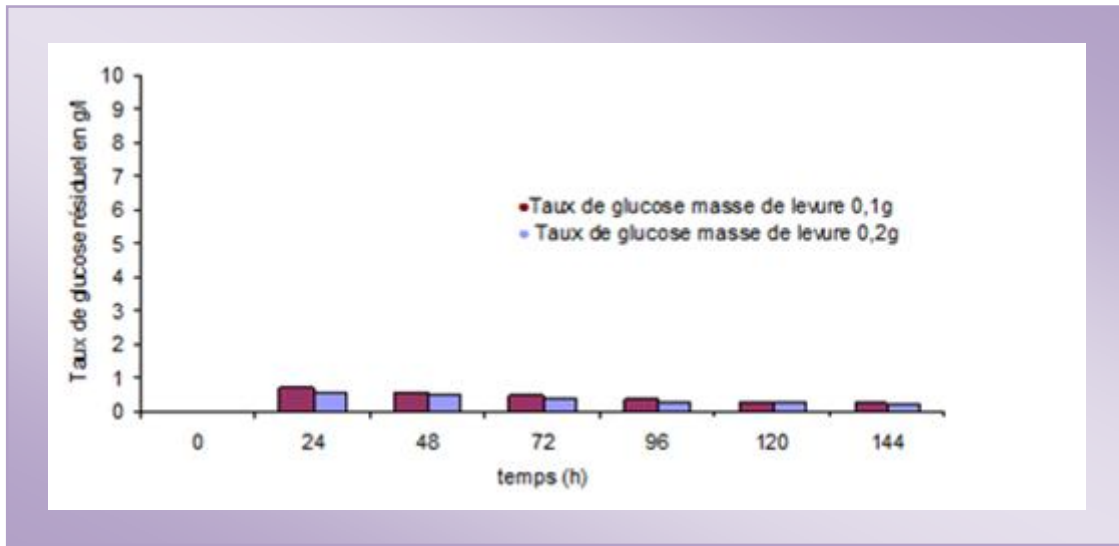


Figure 45. Variation du taux de glucose en fonction du temps (température = 32°C. taux de dilution = 2)

Le glucose a été nettement consommé au cours de la fermentation, ce qui dénote l'efficacité de sa transformation en alcool.

IX.4.5. Effet du pH sur le degré alcoolique :

Dans le but d'étudier l'influence du pH initial sur la fermentation, nous avons varié le pH de 2,5 à 5,5 en maintenant les conditions de 32°C pour la température, 0,2 g pour le taux de la levure pour 15 ml de jus, et 2 pour le taux de dilution. Les résultats sont regroupés dans le tableau 6 et représentés graphiquement sur la figure 46, qui montre que le taux d'alcool est maximum pour un pH de 4,5. Le taux d'alcool atteint est de 12,94 pour ces conditions, cependant, pour une température de 30°, le taux d'alcool est de 13,20 (Figure 47).

Tableau 6. Variation du degré d'alcool en fonction du pH de la solution initiale.

pH	2,5	3	4	4,5	4,7	5	5,5
Degré alcoolique (%)	12,12	12,23	12,25	12,94	12,73	11,86	11,11

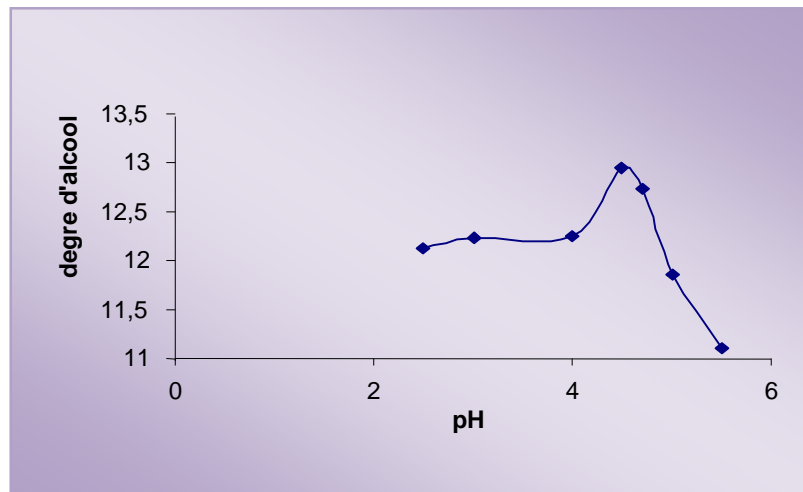


Figure 46. Taux d'alcool en fonction du pH.

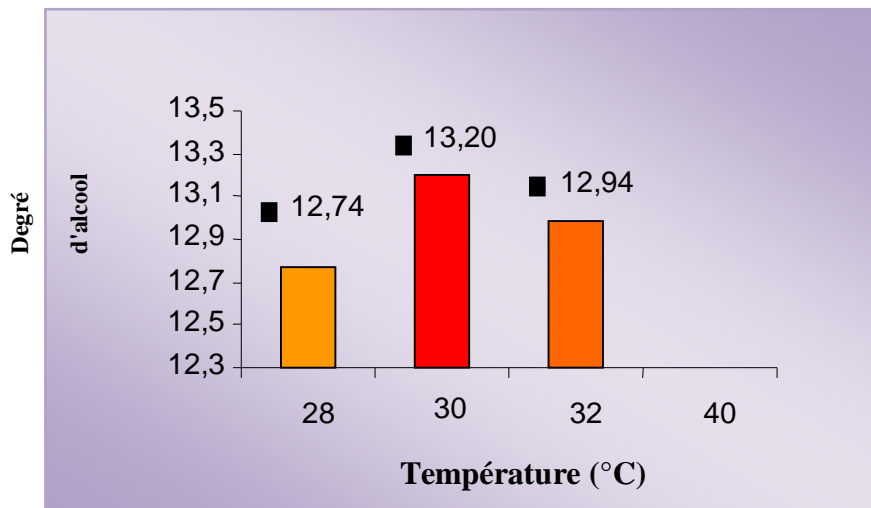


Figure 47. Degré alcoolique en fonction de la température.

IX.5. Préparation du bioéthanol par vapocraquage des tiges :

Le vapocraquage consiste à soumettre la matière première lignocellulosique à une pression et une température élevée dans un autoclave (de 0,5 à 30 bar et de 210 °C à 240 °C), puis à lui faire subir une décompression progressive en vue de déstructurer le végétal par cette détente. Un tel procédé conduit à une dégradation importante des matières lignocellulosiques, c'est-à-dire à une rupture des fibres due à la détente et une hydrolyse des constituants hemicellulosiques et celluloses de la matière végétale.

Après lavage, broyage, et centrifugation, le déchet des tiges qui est une matière cellulosique est soumis à une hydrolyse.

IX.5.1. Hydrolyse de la cellulose :

La cellulose est hydrolysée par une solution aqueuse d'acide minéral pour donner son monomère constitué de glucose.

Le protocole de dosage suivant a été réalisé:

☀ Dans un petit Erlenmeyer sont introduits 5 ml d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4 ; 98%) et 10 ml d'eau auquel 1 g de tige d'artichaut pesé avec précision est ajouté ; l'ensemble est chauffé à différentes températures (60, 80, 100 et 120 °C).

☀ Après l'hydrolyse de la cellulose, le contenu de la solution est versé dans une fiole de 100 ml et ajusté avec de l'eau distillée au trait de jauge. « S » est la solution ainsi constituée.

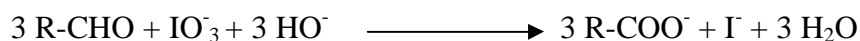
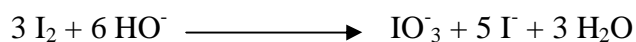
Un volume V_1 (10 ml) est prélevé de la solution « S » puis versé dans un bécher dans lequel 20 ml de soude (2 mol/l) et 20 ml de solution di-iode (I_2 ; 0.05 mol/l) y sont ajoutés. La solution prend une couleur blanche pâle et le pH égal à 11.

☀ Au bout de 30 min, 20 ml de l'acide chlorhydrique (HCl 2 mol/l) sont ajoutés pour rendre la solution acide. La solution prend alors une teinte brunâtre.

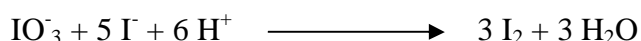
☀ Le contenu du bécher est dosé par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 mol/l) ; au virage de l'indicateur coloré (le thyodène), le volume V_E du thiosulfate de sodium est alors noté.

■ Réactions chimiques d'hydrolyse :

En milieu basique :



En milieu acide:



Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous en utilisant la formule de calcul suivante :

Calcul du taux de glucose :

$$X = \frac{N(I_2) \times V(I_2)N - N(Na_2S_2O_3) \times V_e}{V_{éch}} \quad (37)$$

X : taux de glucose (g/l)

V_e : volume de $Na_2S_2O_3$ (ml)

$V_{éch}$: volume d'échantillon (ml)

$V(I_2)$: volume de di-iodé (ml)

$N(Na_2S_2O_3)$: normalité du thiosulfate de sodium

Tableau 7 : Taux de glucose après hydrolyse de la cellulose à 2 bar et 32 °C.

Étapes	Température (°C)	Taux du glucose (g/l)
1 ^{er} étape	60	12,24
2 ^{ème} étape	80	12,96
3 ^{ème} étape	100	13,77
4 ^{ème} étape	120	13,68

IX.5.2. Résultats et discussion :

Les tableaux ci-dessous regroupent tous les résultats (variation de la masse, du pH et du taux alcoolique) au cours de la fermentation à différentes températures.

Tableau 8 : Variation du degré alcool en fonction du temps (T = 25 °C, D=2).

Temps (h)	Masse de levure (g)	pH	Degré alcool (%)
24	0,712	4,42	08,44
48	0,742	4,40	09,91
72	0,808	4,37	10,16
96	0,853	4,32	10,28
120	0,923	4,28	10,39

Tableau 9 : Variation du degré alcool en fonction du temps (T = 28 °C, D=2).

Temps (h)	Masse de levure (g)	pH	Degré alcool (%)
24	0,718	4,38	10,72
48	0,744	4,28	10,95
72	0,796	4,25	11,13
96	0,853	4,23	11,28
120	0,948	4,21	11,43
144	1,017	4,19	11,58
168	1,048	4,17	11,66

Tableau 10: Variation du degré alcool en fonction du temps (T = 32 °C, D = 2).

Temps (h)	Masse de levure (g)	pH	Degré alcool (%)
24	1,452	4,35	12,58
48	1,607	4,33	12,98
72	1,685	4,32	13,08
96	1,719	4,34	13,31
120	1,828	4,33	13,62
144	1,914	4,32	13,84
168	2,047	4,31	13,92

Les variations du degré alcoolique, de la masse de la levure, du pH et du taux de glucose sont illustrées sur les figures ci – dessous.

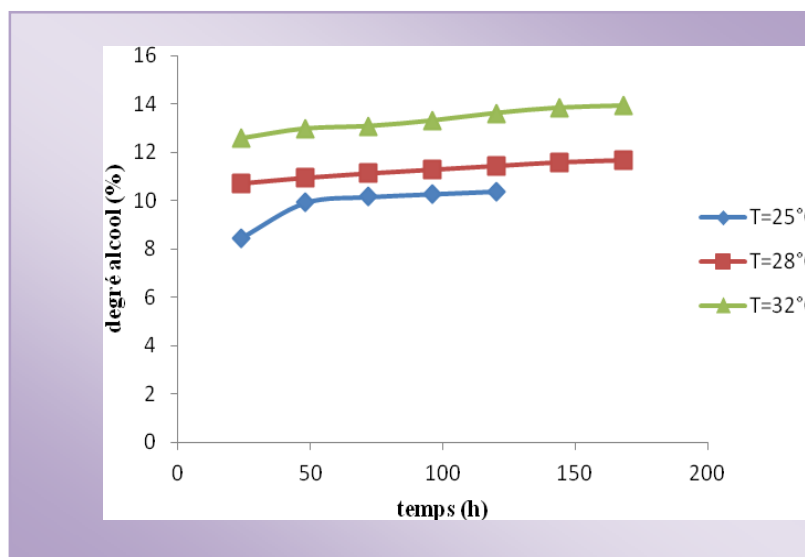


Figure 48. Degré alcool en fonction du temps à diverses températures.

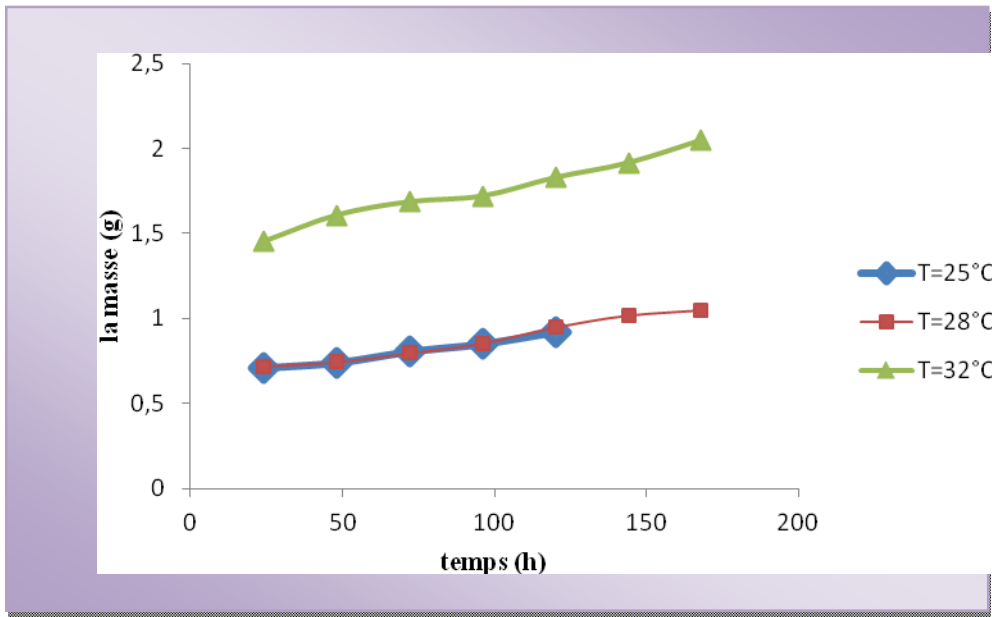


Figure 49. Variation de la masse de levure en fonction du temps à diverses températures.

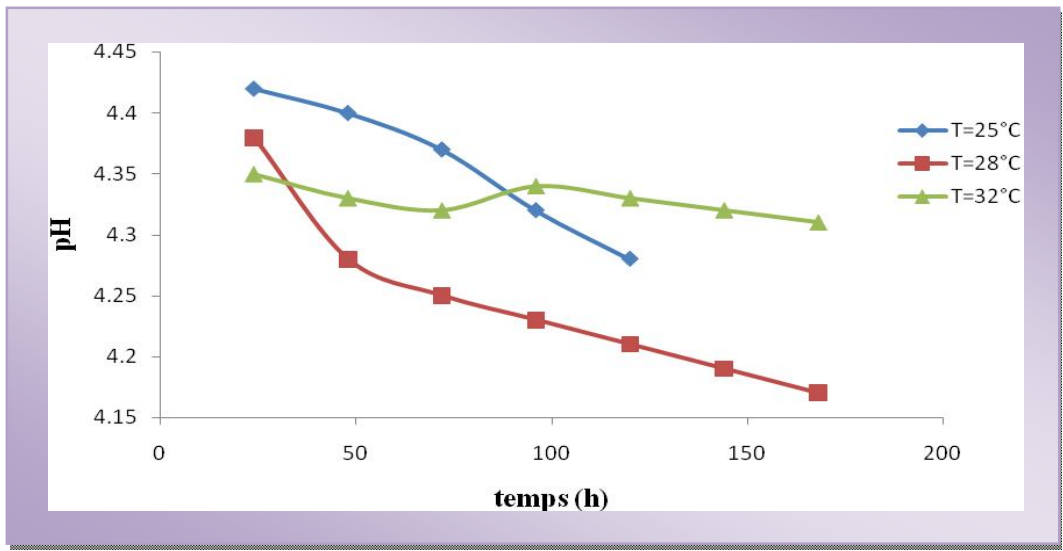


Figure 50. Variation du pH en fonction du temps à diverses températures.

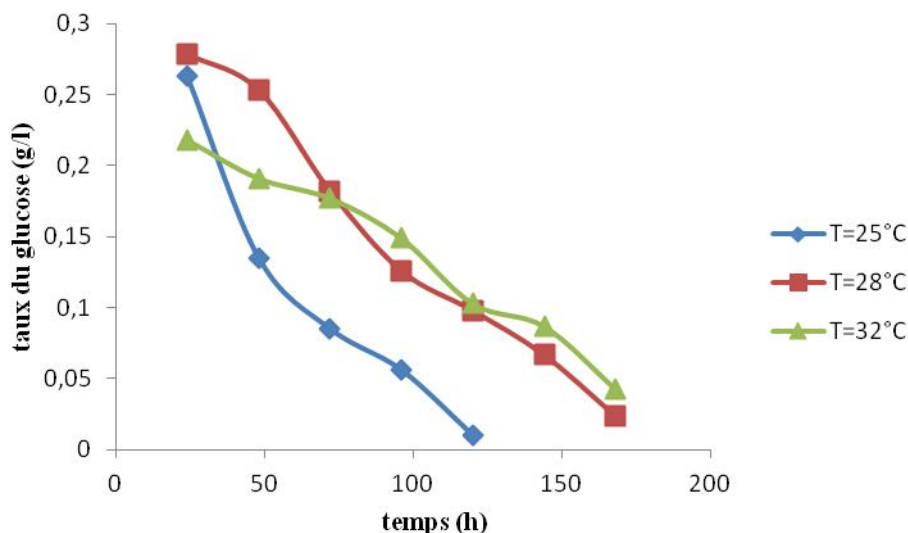
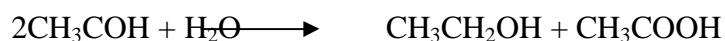


Figure 51. Variation du taux du glucose en fonction du temps à diverses températures.

Dans la majorité des cas, la valeur du pH est inférieure à 4,5 (la valeur du pH aux conditions du travail). Cette diminution due à la production de l'acide acétique s'explique par une décomposition hydrolytique de l'acétaldéhyde selon la réaction suivante :



La courbe de la variation du pH en fonction du temps (Figure 50) dans les trois séries de la température donne une idée générale sur le parcours de la fermentation et surtout à 32 °C. Une diminution nette du pH s'explique la libération des protons en dehors de la paroi cellulaire de la levure pour des besoins énergétiques.

Les résultats du degré alcoolique sont regroupés dans le tableau 12

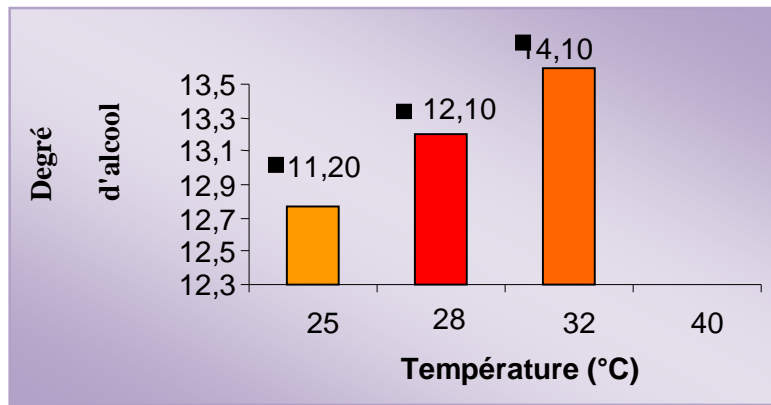
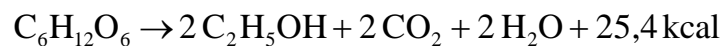


Figure 52. Taux d'alcool en fonction de la température. (Après vapocraquage)

IX.6. Conclusion :

En conclusion, il faut dire que la fermentation est une étape très importante. Mais afin de bien réaliser cette étape, les connaissances doivent être approfondies à ce sujet par un choix judicieux du type de levure qui favoriserait la formation de l'éthanol. La fermentation concerne la biomasse dont le taux en sucres fermentescibles est important. Les levures sont l'un des facteurs très importants, car ces dernières transforment les sucres fermentescibles en éthanol, en gaz carbonique et en chaleur selon l'équation :



Et cela se fait en trois étapes (initiation, propagation et terminaison) en plus d'une étape importante qui est la filtration.

Cette étude dans laquelle la *Saccharomyces cerevisiae* a été utilisée comme levure pour fermenter le jus d'artichaut a permis de relever les conclusions suivantes :

- ⊕ La fermentation du jus d'artichaut est faisable et réalisable,
- ⊕ La distillation simple peut être utilisée pour obtenir du bioéthanol,
- ⊕ la distillation fractionnée pour l'augmentation du taux d'alcool,
- ⊕ Un degré alcoolique de 13° et environ 14° en utilisant le vapocraquage peut être atteint en fixant la température de fermentation à 32°C, un taux de dilution du jus initial à 2, et un pH de 4,5,
- ⊕ La masse de la levure augmente sensiblement au cours de la fermentation,

- ⊕ La consommation du glucose est pratiquement nette,
- ⊕ Le pH est un paramètre important dans la fermentation, cette étude montre que le pH est effectivement autour de 4,5 comme le suggère la littérature.

IX.7. Préparation de l'adsorbant à partir des tiges et feuilles d'artichaut :

IX.7.1. Traitement des tiges et des feuilles d'artichaut :

☀ Lavage, broyage et tamisage :

Les tiges et les feuilles ont été lavées avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés (poussière et les substances solubles dans l'eau). Elles ont été séchées à 110°C pendant 24h, broyées puis tamisées pour obtenir des particules dont le diamètre est inférieur à 0,071mm avant l'activation.

☀ Activation chimique simple des tiges d'artichaut :

Après broyage, et tamisage à un diamètre de 0,14 mm, la poudre obtenue (40 g) est activée chimiquement avec un agent déshydratant « l'acide phosphorique à 20% ». L'imprégnation a été faite à une température autour de 170°C pendant 90 min, suivie d'une filtration et d'un séchage dans l'étuve pendant 24 heures à 110 °C. L'étape suivante est la pyrolyse qui consiste à mettre la poudre activée dans le four pendant 3 heures à une température de 600°C, une fois le temps écoulé, le charbon est lavé avec 100 ml d'HCl 0,1N suivi d'un rinçage à l'eau distillée bouillante jusqu'à pH neutre.

Le charbon est mis dans l'étuve encore une fois pour garantir la disparition des molécules d'eau de rinçage, puis le matériau est broyé et tamisé à 0,071mm [87].

☀ Activation chimique des feuilles d'artichaut :

Les feuilles d'artichaut ont été imprégnées dans une quantité pesée d'acide phosphorique en solution, ensuite traitées à une température de 500°C sous vide, une température que nous avons choisie délibérément pour une activation chimique en comparaison avec l'activation physique, qui nécessiterait des températures d'activation plus élevées. En outre, les charbons provenant des plantes présenteraient la surface spécifique la plus élevée lorsqu'ils sont préparés dans le domaine de température 450°C-500°C [24, 25,88]. Le taux d'imprégnation (X% en masse) est défini comme le rapport de la masse de H₃PO₄(g) sur la masse du précurseur (feuilles séchées d'artichaut). Les propriétés physico-chimiques des

charbons actifs préparés avec un pourcentage massique de 100, 200, 300 nommés AC1/1 ; AC2/2 ; AC3/1 ont été étudiées respectivement.

Une masse de 20 g de feuilles d'artichaut séchée a été imprégnée pendant 2 heures avec une solution d'acide phosphorique (60 ml) pour former des suspensions. L'imprégnation a été effectuée par agitation mécanique pour les échantillons (AC1/1 ; AC 2/2 et AC3/1), ou par agitation mécanique couplé à une sonication d'une heure dans un bain à ultrasons de 40 kHz (Echantillon AC3/1US). Les matériaux imprégnés ont été séchés à 110°C pendant 24 heures puis activés pendant 1 heure à 500°C à une vitesse de chauffage 10 °C /mn).

Quelques échantillons ont été imprégnés avec de l'acide phosphorique à 300% et préchauffés par microonde (échantillon AC₃/ 1MW) pendant 120 secondes dans un four commercial de 900 W avant l'étape de chauffage (500°C pendant 1 heure) dans un four conventionnel. L'acide phosphorique résiduel a été éliminé des charbons actifs par lavage préalable avec de l'eau distillée froide jusqu'à pH=4, et ensuite dans un appareil Soxhlet à 100°C pendant au moins 2 semaines jusqu'à ce que les ions phosphatés ne soient plus détectés par un test au nitrate de plomb, et que le pH soit près de celui de l'eau distillée. Les échantillons ont été ensuite analysés par micro-analyseur aux rayons X. après le séchage à 110°C pendant au moins 3h, le matériau final obtenu a été broyé.

Le rendement de la synthèse de charbon actif est défini comme le rapport entre le poids du charbon actif après activation, lavage et séchage (W_1) à celle des feuilles d'artichaut séchées (W_0) : Rendement % = $(W_1/W_0) \times 100$.

Afin d'étudier la perte de masse pendant l'activation, les feuilles d'artichaut imprégnées avec de l'acide phosphorique (200%) et les feuilles à l'état brut ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique dans un appareil local équipé d'une balance ($\pm 0,1$ mg). Ensuite 200 mg d'échantillon ont été chauffés de 25 à 100°C avec une vitesse de chauffage de 40°C/min sous air.

Chapitre X:

Caractérisation du charbon

Chapitre X :

Caractérisation du charbon

X.1. Charbon issu des tiges d'artichaut :

Afin de caractériser le charbon issu d'artichaut, les solutions nécessaires ont été préparées.

X.1.1. Préparation des solutions :

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N, 30 g d'iodure de potassium cristallisé sont pesés puis dissous dans une quantité d'eau, la plus faible possible. Après, 12,69 g d'iode sublimé sont pesés et rajoutés à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite, la fiole étant fermée est agitée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 l). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de concentration 0,1 N, 24,82 g de ce sel sont introduits dans une fiole jaugée à 1 litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

X.1.2. Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode est un paramètre largement utilisé à cause de sa simplicité, et de l'évaluation rapide de la qualité des charbons actifs. Il donne une estimation qualitative de la surface spécifique et de leur porosité [4, 91]. de bons charbons actifs devant avoir des valeurs d'indice d'iode égales ou supérieures à 900 mg/g. la concentration en iode a été déterminée volumétriquement en utilisant une solution de thiosulfate de sodium à 0,05 mol/l et le thiodène comme indicateur à une concentration résiduelle d'iode de 0,01 mol/l selon la norme ASTM D64(1999) [92].

Pour déterminer l'indice d'iode d'un charbon actif, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (v/v).
- 2- Une solution d'iode 0,1 N.
- 3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

1g d'échantillon a été pesé et séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, puis transposé dans un flacon. Une quantité de 10 cm³ de HCl a été ajoutée en remuant doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé ; l'ébullition est portée pendant 30 secondes. L'échantillon est laissé refroidir à la température ambiante dont 100 cm³ transposés de la solution d'iode dans le flacon, qui est bouché immédiatement et agité pendant 30 secondes vigoureusement. Après filtration, ensuite les 20 à 30 cm³ du filtrat sont écartés et le reste récupéré dans un bécher. 50 cm³ du filtrat sont pipetés dans un Erlenmeyer propre de 250 cm³. Le titrage se fait avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne transparente. Le volume V' est noté et la molarité du filtrat R calculée à partir de l'équation suivante : $R = 0,001 \times V'$

Le facteur de correction (D) est donné par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (40)$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode (mg/g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (41)$$

L'adsorbant est ainsi testé pour ses caractéristiques du point de vue volume poreux car l'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon préparé.

La figure 53, représente la valeur de l'indice d'iode pour le charbon issu des tiges d'artichaut.

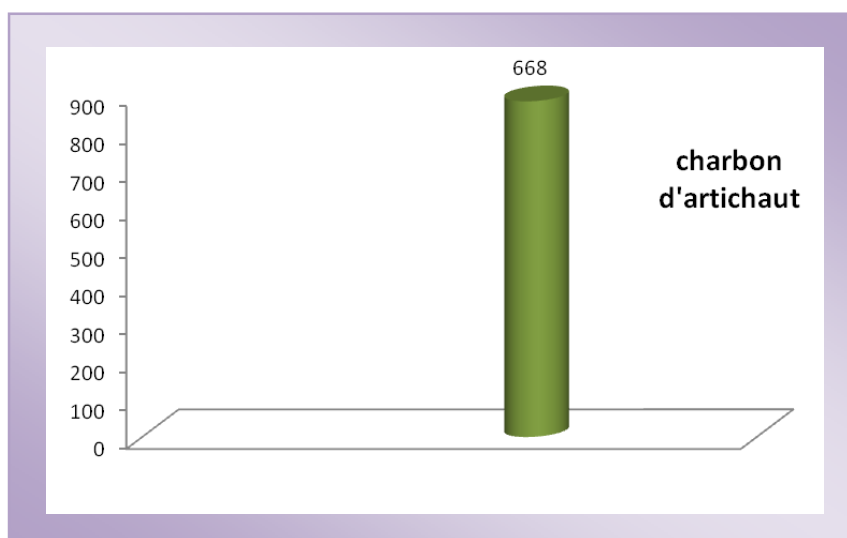


Figure 53. Valeur d'indice d'iode de l'adsorbant.

X.1.3. Titrage de Boehm :

Les titrages de Boehm quantifient les groupements de surface basiques et acides oxygénés des charbons actifs [90]. Les groupements fonctionnels de surface tels que les groupements carboxyliques (RCOOH) et les groupements acides contenant du phosphore, les groupements lactoniques (R-OCO), phénoliques (ArOH), carbonyliques ou quinoniques ($\text{R}\overset{\text{R}}{\text{C}}=\text{O}$) et des groupements basiques ont été aussi déterminés pour les matériaux adsorbants préparés

Quatre réactifs basiques différents ont été utilisés :

L'éthoxyde de sodium de sodium (NaOC_2H_5), l'hydroxyde de sodium (NaOH), le carbonate de sodium Na_2CO_3 et l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 . Les groupements fonctionnels de surface ont été quantifiés en supposant que NaOC_2H_5 réagisse avec tous les groupements, que NaOH ne réagisse pas avec les groupements $\text{R}\overset{\text{R}}{\text{C}}=\text{O}$, Na_2CO_3 ne réagisse pas avec $\text{R}\overset{\text{R}}{\text{C}}=\text{O}$ et ROH et que NaHCO_3 , réagisse seulement avec les groupements RCOOH.

Environ 0,05g de chaque échantillon de charbon actif préparé a été mélangé dans un flacon en polyéthylène, avec 150ml d'une solution réactive à (0,1mol/l) aqueuse (NaOH, ou Na_2CO_3 , ou NaHCO_3). Les mélanges ont été agités pendant 48h à vitesse constante de 150tr/mn et à température ambiante. Ensuite, les suspensions ont été filtrées à travers des membranes à (0,45 μm) (Durapore®-Millipore). Pour déterminer la teneur en groupements oxygénés, les titrages en retour ont été effectués sur des filtrats (20ml) avec une solution de HCl (à 0.1mol/l), en utilisant la formule suivante.

$$N_0V_0 - N_fV_0 = \text{neqgR}$$

Avec N_0V_0 le nombre d'équivalent-gramme avant réaction

N_fV_0 le nombre d'équivalent-gramme après réaction

NeqgR le nombre d'équivalent-gramme ayant réagi

La surface des tiges d'artichaut contient beaucoup de groupements acides carboxyliques avec une concentration maximale de 2,3 meqg/g, puis les lactones avec une concentration maximale de 1,4 meqg/g. On peut constater que l'échantillon présente des différences en concentration des groupements fonctionnels. Le charbon actif issu des tiges d'artichaut est riche en groupements acides carboxyliques indiquant une variation de capacité d'adsorption avec le pH.

X.1.4. pH du point de charge zéro : pH_{pcz}

L'adsorption varie selon le pH_{PCZ} . Les résultats obtenus se trouvent sur la figure 54. L'activation chimique de la poudre des tiges d'artichaut par l'acide phosphorique augmente les groupements fonctionnels acides (carboxyliques, laconiques et phénoliques). Le pH_{ZPC} est de 5,4, au-delà de cette valeur de pH du charbon ($pH > pH_{ZPC}$) l'adsorption de substances chargées positivement est favorisée. A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{PCZ} ($pH < pH_{ZPC}$), la surface du charbon étant chargée positivement et la substance à éliminer étant chargée négativement 'colorant anionique acide', il y a attraction qui aboutit à une augmentation de la capacité d'adsorption.

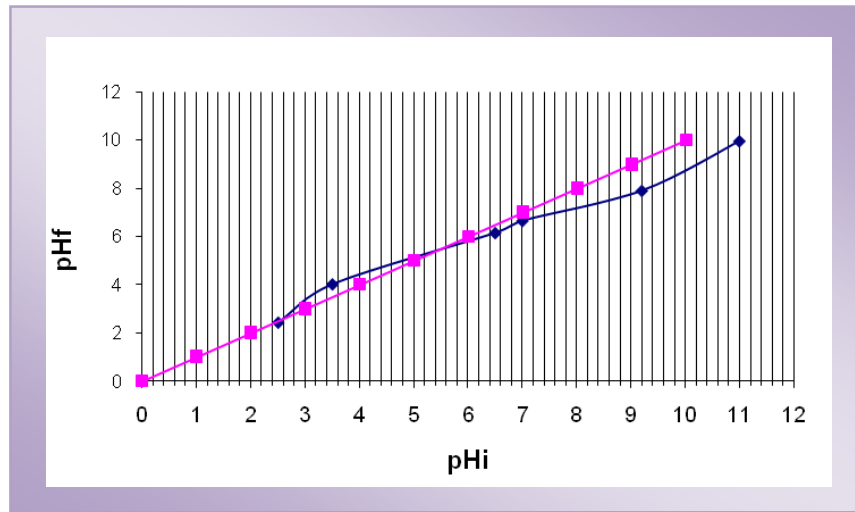


Figure 54. Valeurs de pH_{ZPC} du charbon issu des tiges d'artichauts

X.2. Tests d'adsorption :

X.2.1. Détermination du temps d'équilibre :

Cette étape consiste à faire varier le temps de contact (30 min; 1h; 2h; 3h; 4h; 6h) de l'adsorbant (charbon d'artichaut) de masse 0,1g avec l'adsorbat (rouge de Nylosane) de volume 25 ml, dont la structure est représentée sur la figure 55. L'agitation est effectuée pour chaque bécher selon le temps d'équilibre pour deux concentrations de 50 mg/l et 100 mg/l.

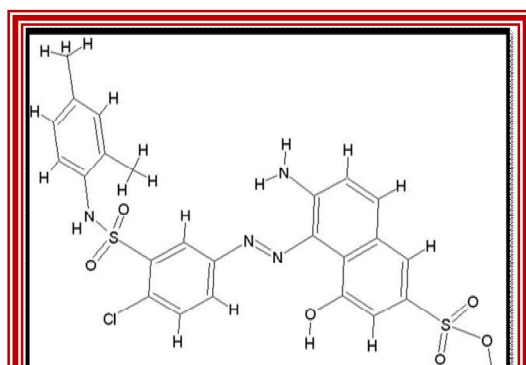


Figure 55. Structure du rouge de Nylosane.

Le tracé du pourcentage d'élimination du rouge de Nylosane en fonction du temps donne les graphiques suivants pour les deux concentrations 100 mg/l, 200 mg/l (figures 56 et 57).

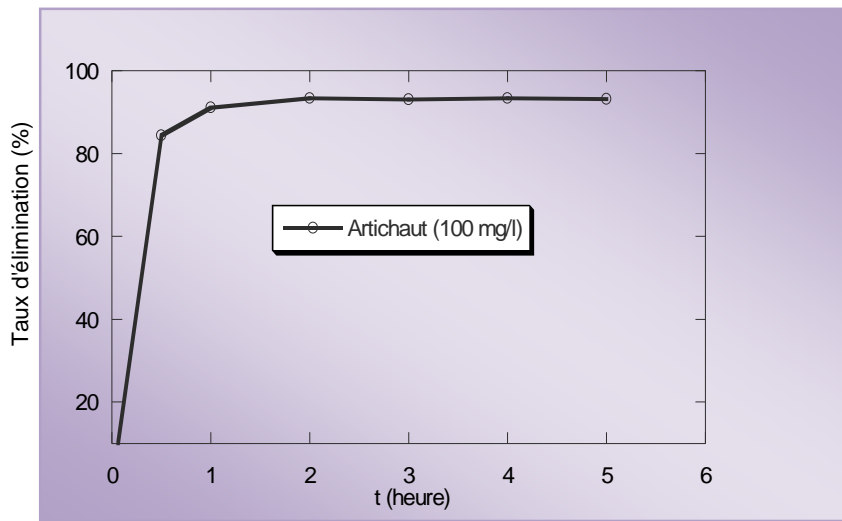


Figure 56. Effet du temps d'élimination du rouge de Nylosane le charbon actif de tige d'artichaut pour une concentration de 100 mg/l.

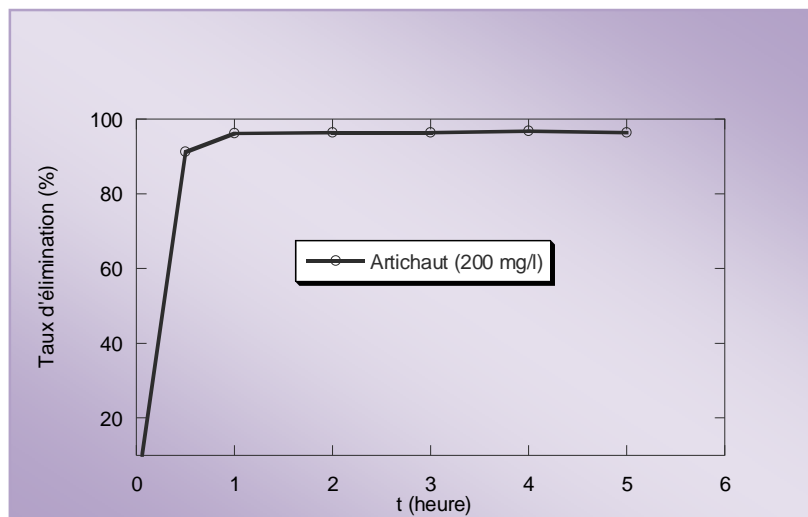


Figure 57. Effet du temps d'élimination du rouge de Nylosane par le charbon actif de tige d'artichaut pour une concentration de 200 mg/l.

L'analyse des deux courbes indique que le meilleur taux d'élimination du polluant correspond à un temps de contact de deux heures.

L'expérience a été faite pour deux concentrations pour être sûr que le temps d'équilibre est valable même si la concentration varie.

X.2.2. Effet de la dose d'adsorbant :

Après le temps de contact à l'équilibre, il est utile d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption pour déterminer la dose nécessaire pour l'adsorption du polluant et qui correspond à un meilleur taux d'élimination; cela se fait comme suit :

On fait varier la masse de charbon de 0,1, 0,2, 0,3, et 0,4 g et on assure une agitation du mélange (rouge de Nylosane 25 ml de concentration connue 100 mg/l la masse du charbon) qui dure deux heures pour chaque bécher.

Une fois le temps d'équilibre écoulé, l'agitation est arrêtée et le mélange est centrifugé pour chaque échantillon, dans le but d'avoir une bonne lecture au spectrophotomètre.

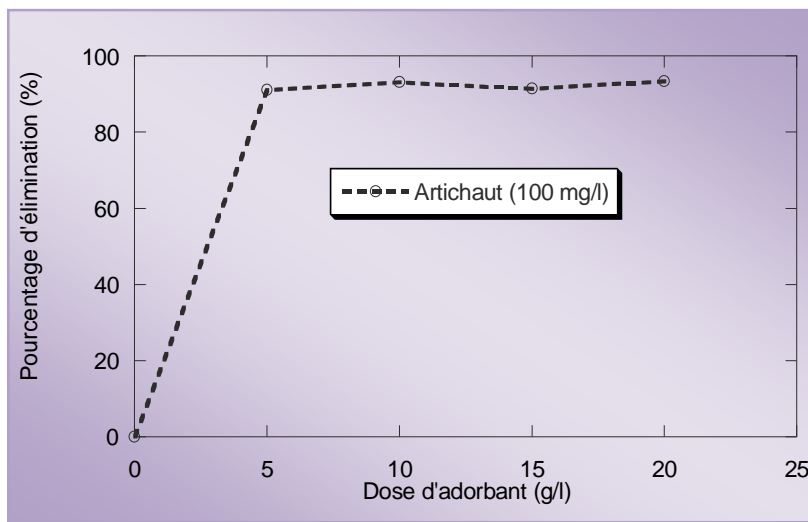


Figure 58. Taux d'élimination du rouge de Nylosane en fonction de la dose de l'adsorbant pour une concentration de 100 mg/l.

A partir de la figure 58, il peut être observé que la dose suffisante pour mieux adsorber le colorant s'avère être de 4 g/l.

X.2.3. Effet du pH :

Le pH influe sur l'adsorption du fait de la nature de l'adsorbant dont les sites comportent des groupements fonctionnels organiques qui peuvent être chargés et se dissocier

suivant la valeur du pH. Un des facteurs qui influent sur l'adsorption est le pH; puisque nous venons de déterminer le meilleur temps de contact et la meilleure dose, on fait varier le pH en prenant des échantillons acides (2, 4, 6), pH neutre, pH basiques (9, 10, 12), et celui de la solution (7,94). Cette variation s'effectue en ajoutant à la solution un acide (HCl 1N) pour abaisser le pH du colorant et le rendre acide ou bien en ajoutant une base (NaOH 1N) pour atteindre des pH basiques :

- * agitation pendant une heure entre le colorant (100 mg/l, 25ml) et l'adsorbant (m = 0,1g) pour chaque point:
- * centrifugation pendant 15 minutes
- * lecture de l'absorbance

L'histogramme suivant représente les résultats obtenus.

Les résultats pour le charbon des tiges d'artichaut sont représentés par l'histogramme suivant (figure 59).

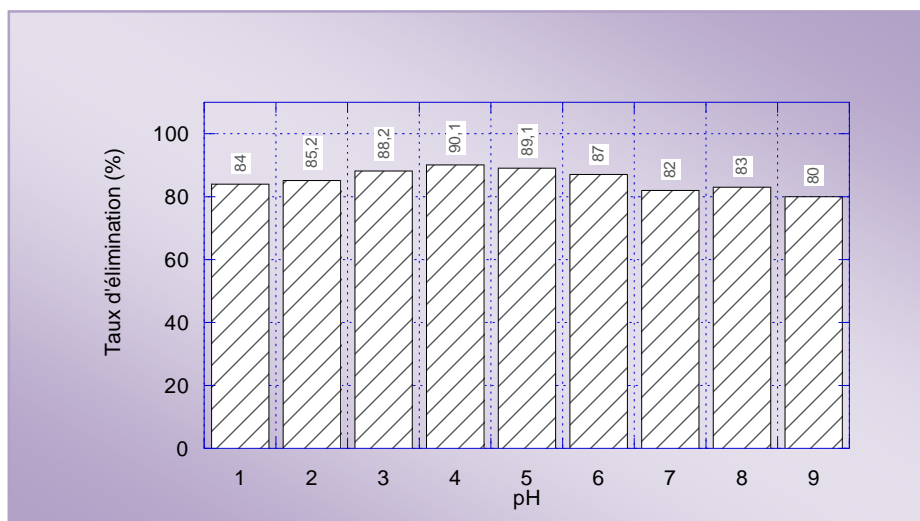


Figure 59. Effet du pH sur l'adsorption du Rouge de NYLOSANE par le Charbon d'artichaut.

Cet histogramme montre que le meilleur pH est de 4, car le taux d'élimination du Rouge de Nylosane par le charbon issu des tiges d'artichaut atteint son maximum à un pH de 4 (90,1 %).

X.2.4. Effet de la température :

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du rouge de Nylosane par le charbon actif d'artichaut, à des flacons contenant 25 ml de solution de concentration connue

(400 mg/L) de ce colorant nous avons ajouté une masse de 0,1g de charbon actif issu des tiges d'artichaut, après avoir fixé le pH à 4 dans un bain marie à l'aide d'un thermostat réglé successivement à 25°C ; 30°C et 40°C. L'ensemble est agité pendant un temps déterminé (le temps d'équilibre déterminé auparavant étant de 2 heures).

Les résultats de ces mesures sont représentés sur la figure 60.

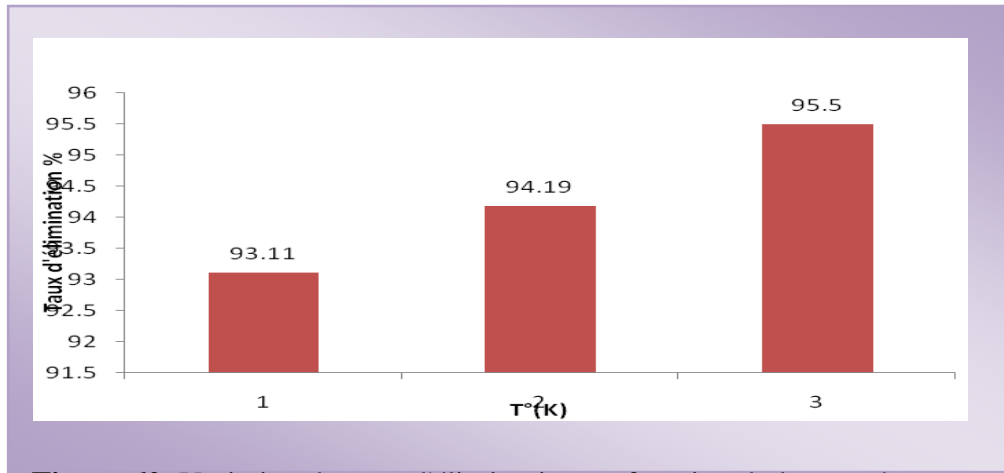


Figure 60. Variation du taux d'élimination en fonction de la température pour l'adsorption du rouge de NYLOSANE sur le charbon d'artichaut.

La figure ci-dessus montre bien que le taux d'élimination du polluant augmente avec l'augmentation de la température, indiquant que le processus est endothermique.

X.2.5. Isotherme d'adsorption du rouge de Nylosane sur le charbon des tiges d'artichaut :

Dans une série de béchers une masse de 0,1g de charbon actif a été introduite avec 25 ml de colorant à des concentrations différentes allant de 100 jusqu'à 2000 mg/l, et un pH fixé à 4. L'agitation a été faite pour chaque échantillon pendant 2 heures puis celui-ci est filtré et analysé comme précédemment.

Les résultats de cette manipulation sont représentés sur la figure 61.

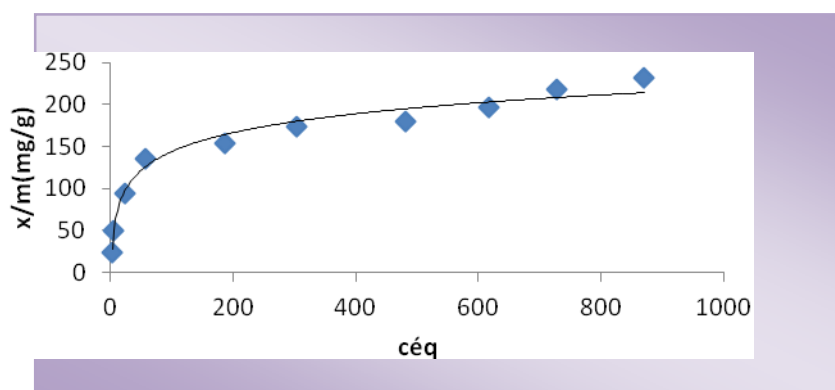


Figure 61. Isotherme d'adsorption du rouge de Nylosane par le charbon actif de tiges d'artichaut.

Cette figure montre que la quantité fixée sur la surface du charbon croît en fonction de la concentration à l'équilibre puis atteint un palier dit "palier de saturation" signe d'équilibre et formation de la monocouche. On voit que l'isotherme d'adsorption atteint un palier de saturation autour de 250 mg/g. Les figures 62 et 63 représentent respectivement la linéarisation du modèle de Langmuir et Freundlich.

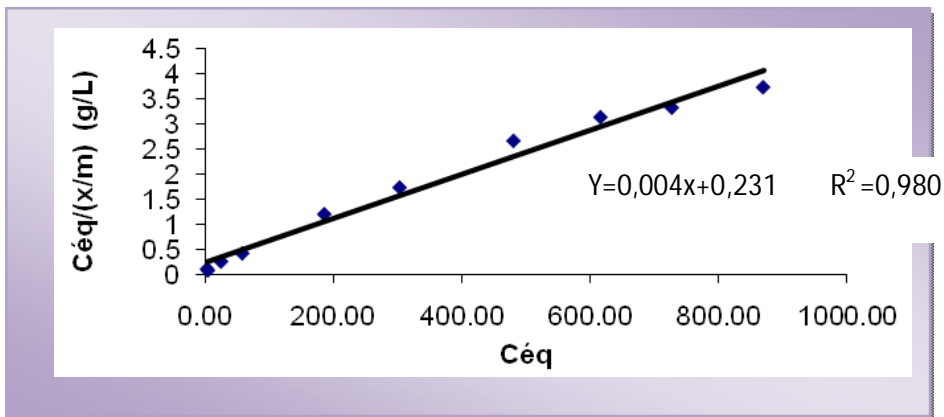


Figure 62. Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du rouge de Nylosane par le charbon actif des tiges d'artichaut.

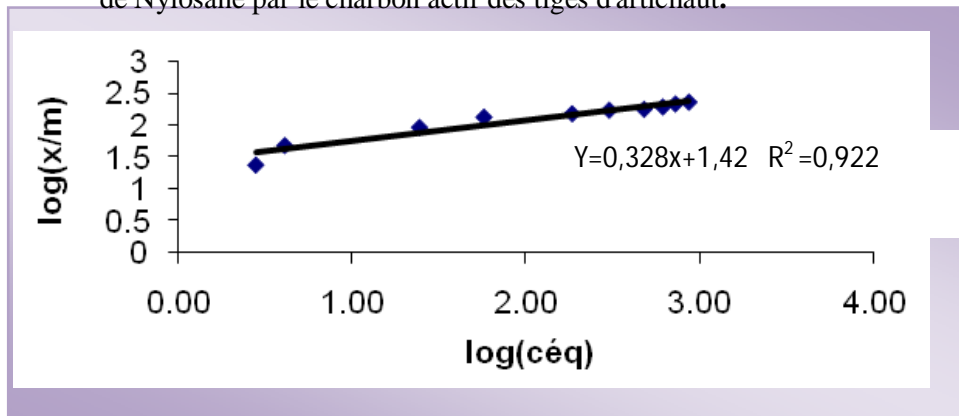


Figure 63. Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'adsorption du rouge de Nylosane par le charbon actif d'artichaut.

La linéarité des courbes des figures 62 et 63 avec un coefficient de régression $R^2 = 0,98$ pour le modèle de Langmuir par rapport à $R^2 = 0,922$ à celui de Freundlich (Fig. 63), montre que le système étudié suit les deux modèles avec un léger avantage pour le modèle de Langmuir, pouvant expliquer l'hétérogénéité de la surface et la limite prévue d'adsorption par le modèle Langmuirien.

X.3. Comparaison entre le charbon d'Aldrich et le charbon préparé à partir des tiges d'artichaut :

Afin de comparer les performances du charbon actif préparé à partir des tiges d'artichaut, le charbon actif commercial d'Aldrich a été choisi comme référence.

X.3.1. Indice d'iode :

L'histogramme ci-dessous représente la valeur de l'indice d'iode pour le charbon actif issu des tiges d'artichaut en comparaison avec la valeur trouvée pour le charbon d'Aldrich. On voit bien que l'écart entre les deux valeurs trouvées n'est pas très important, ce qui dénote une microporosité assez développée pour les deux matériaux.

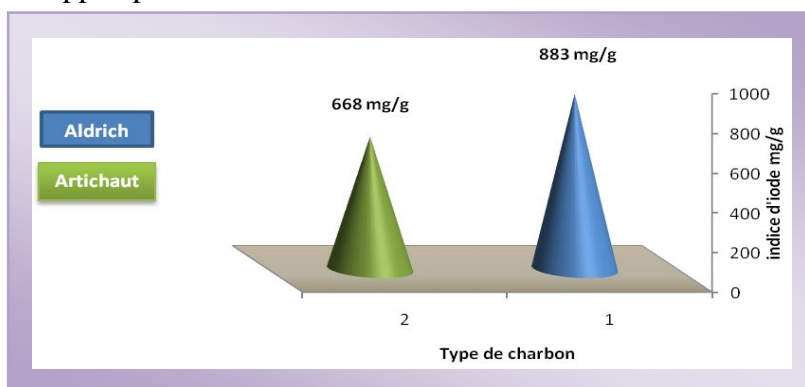


Figure 64. Valeurs de l'indice d'iode des deux charbons étudiés.

X.3.2. Test de Boehm :

Comme il a été cité auparavant, le test de Boehm est une méthode qui permet de doser les fonctions oxygénées présentes dans le charbon.

Le tableau 11 résume les résultats obtenus en consommation de base en milliéquivalents grammes par gramme de charbons actifs étudiés traduits en concentration des groupements fonctionnels exprimée en meq/g, correspondant aux deux charbons actifs étudiés

Tableau 11: Valeurs de groupements fonctionnels obtenues pour les charbons étudiés.

Adsorbant	Acides carboxyliques	lactones	Phénols
Charbon d'Aldrich	0,12	1,17	1,16
Charbon d'Artichaut	2,3	1,4	0,1

Le charbon actifs commercial révèle une plus faible présence de groupements carboxyliques mais une plus grande uniformité en matière de groupements lactoniques et phénoliques.

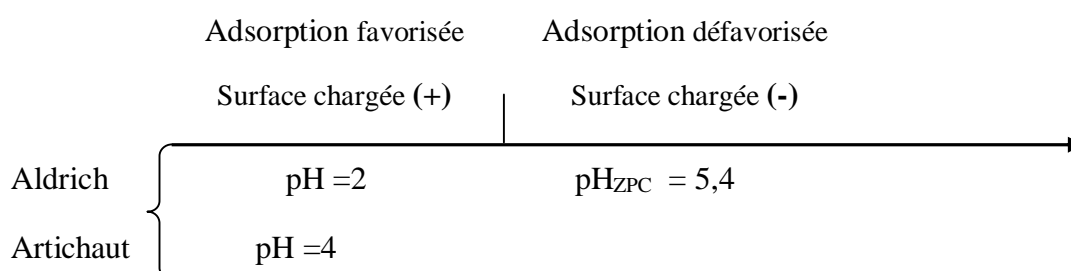
X.3.3. pH du point de charge zéro : pH_{ZPC}

Les résultats du pH au point de charge zéro pour les deux charbons actifs sont portés sur le tableau 12.

Tableau 12 : Valeurs de pH_{ZPC} obtenues pour les charbons étudiés.

adsorbant	pH_{PCZ}
Charbon d'Aldrich	6,5
Charbon d'Artichaut	5,4

Pour le charbon actif d'Aldrich, le pH_{ZPC} est 6,5. Comme le pH de la solution est de 2 pour Aldrich, on est dans le même cas d'interprétation que pour le charbon issu des tiges d'artichaut.



X.3.4. Effet du temps de contact sur l'adsorption du Rouge de Nylosane :

Les principaux résultats de l'effet du temps de contact sur l'élimination du colorant étudié sont consignés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Effet du temps sur l'adsorption du rouge de Nylosane par le charbon d'Aldrich et le charbon d'artichaut.

Tiges d'artichaut						
C0=50 mg/L						
Temps (heures)	0,5	1	2	3	4	5
Taux d'élimination (%)	92,31	93,30	94,50	94,31	94,36	94,45

C0=100 mg/L						
Taux d'élimination (%)	83,63	88,1	89,00	88,75	89,50	89,33
Charbon d'Aldrich						
C0=100 mg/L						
Taux d'élimination (%)	91,28	96,42	96,41	96,39	96,78	96,44
C0=200 mg/L						
Taux d'élimination (%)	84,44	92,19	92,37	93,09	92,88	93,00

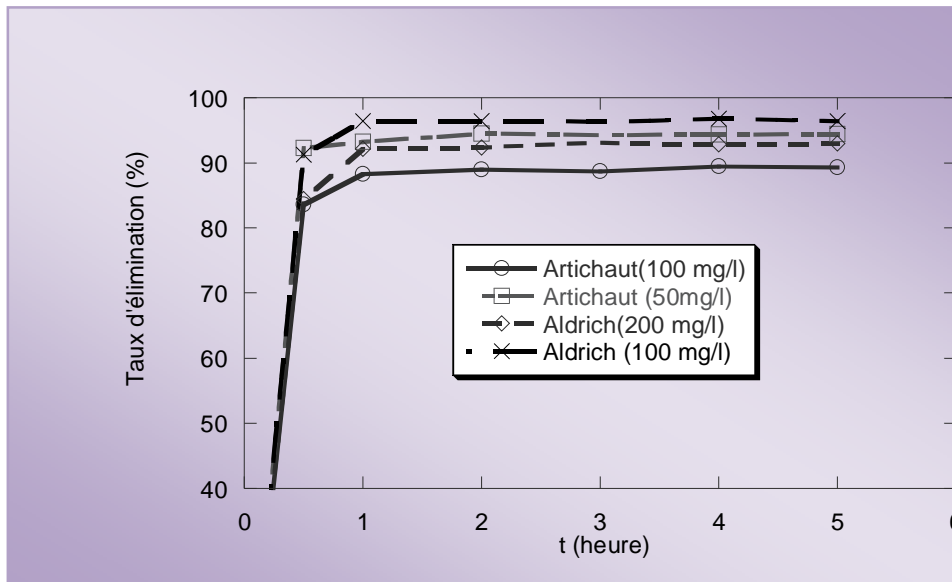


Figure 65. Effet du temps de contact sur l'adsorption du Rouge de Nylosane par les charbons commerciaux et issu des tiges d'artichaut pour différentes concentrations initiales.

D'après les résultats consignés dans le tableau 13 et illustrés sur la figure 65, le taux d'élimination du polluant par le charbon actif d'Aldrich correspond à un temps de contact d'une heure pour les deux concentrations (50 mg/l et 100 mg/l) et un temps de contact de deux heures pour celui des tiges d'artichaut, comme il a été cité auparavant.

X.3.5. Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Rouge de Nylosane :

Le tableau 14 regroupe les résultats de l'effet de la dose d'adsorbant.

Tableau 14 : Effet de la dose sur l'adsorption du Rouge de Nylosane ($C_0 = 100$ mg/l).

Artichaut

Dose (g/l)	2	4	8	12	16
Taux d'élimination (%)	87,84	88,8	88,9	88,18	89,01
Aldrich					
Taux d'élimination (%)	93,94	96,41	95,44	96,5	94,22

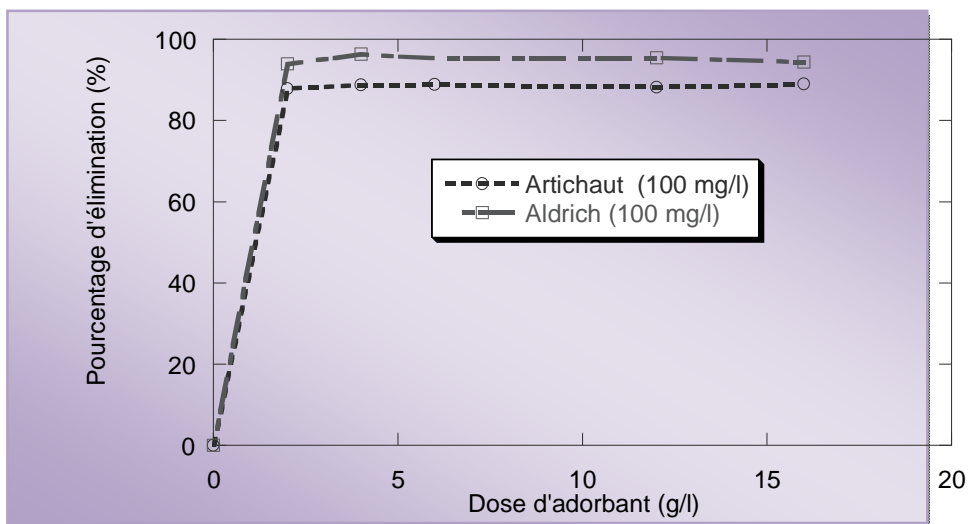


Figure 66. Effet de la dose sur l'adsorption du Rouge de NYLOSANE.

D'après les courbes (fig.66), et le tableau 14, le taux d'élimination intéressant correspond à une dose de 0,1g/25 ml ou 4g/l pour les deux charbons (Aldrich et artichaut).

X.3.6. Comparaison de l'effet du pH sur l'adsorption du rouge de Nylosane :

Les mêmes valeurs du pH appliquées au charbon issu des tiges d'artichaut, ont été aussi appliquées au charbon d'Aldrich. La figure 67 et le tableau 15 représentent les résultats obtenus pour une concentration initiale de 100 mg/l.

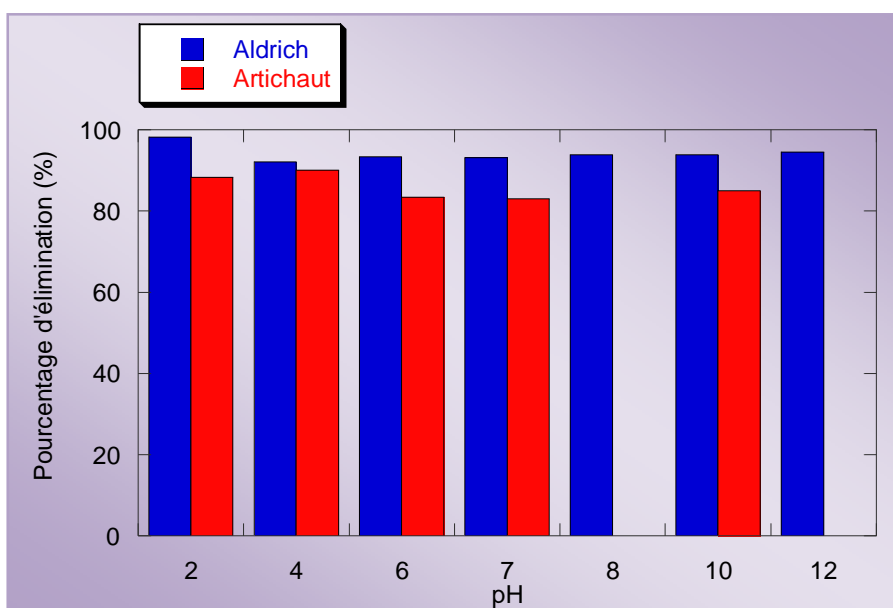


Figure 67. Effet du pH sur l'adsorption du Rouge de Nylosane par les charbons actifs étudiés.

Tableau 15. Effet du pH sur l'adsorption du rouge de Nylosane par les charbons d'Aldrich et des tiges d'artichaut

Aldrich							
pH	2	4	6	7	7,94	10	12
Taux d'élimination (%)	98,12	92,13	93,34	93,12	93,84	93,78	94,47
Artichaut							
pH	2	4	6	7	8	10	
Taux d'élimination (%)	88,31	90,05	82,38	83,88	83,05	85,00	

D'après cet histogramme nous pouvons conclure que le meilleur pH est de **2** pour le charbon d'Aldrich car à cette valeur, le taux d'élimination du Rouge de Nylosane atteint son maximum (98,12%); tandis que le charbon issu de tiges d'artichaut voit son maximum atteint (90,05 %) à un pH de 4, ceci est corroboré par le fait que le colorant utilisé est de nature acide.

X.3.7. Effet de la température :

Le même mode opératoire a été adopté pour le charbon d'Aldrich pour une concentration de 75 mg/l. Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau 16.

Tableau 16 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du rouge de Nylosane. pour les deux charbons.

<i>T (K)</i>	<i>298</i>	<i>303</i>	<i>313</i>
<i>Aldrich</i>			
<i>Taux d'élimination (%)</i>	98,20	97,66	94,95
<i>Artichaut</i>			
<i>Taux d'élimination (%)</i>	93,11	94,19	95,5

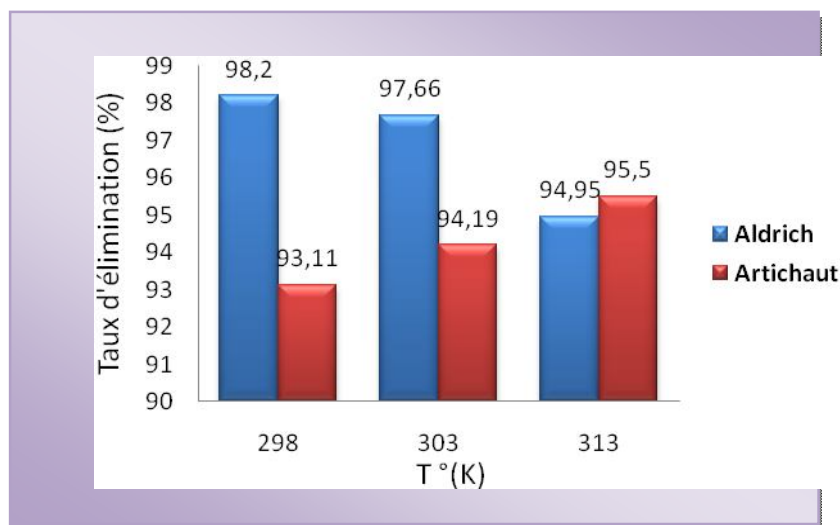
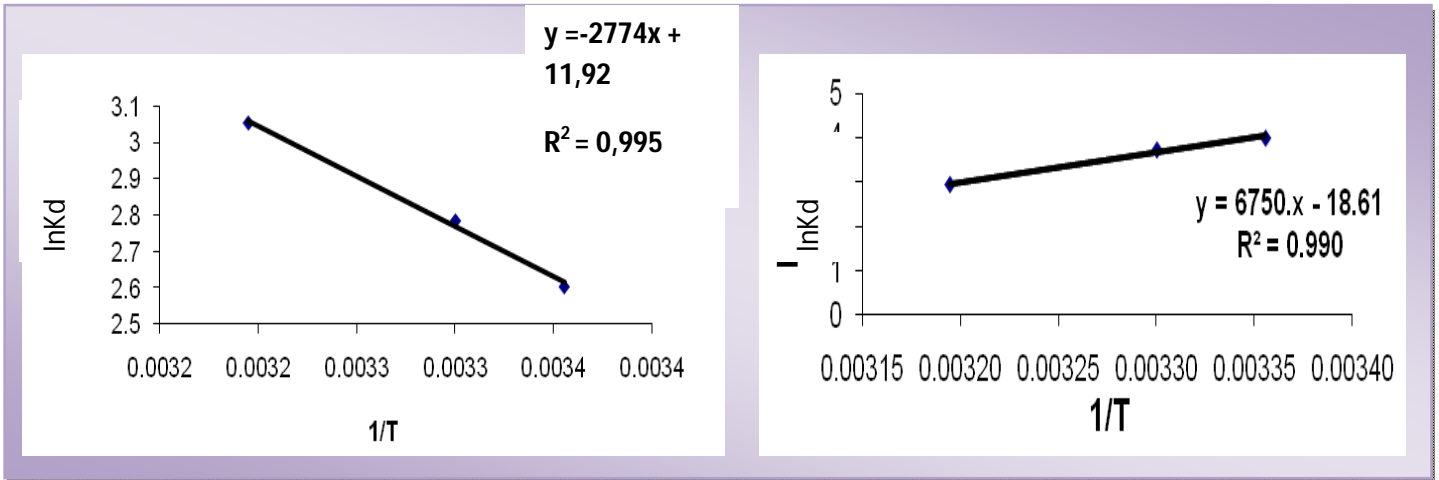


Figure 68. Variation du taux d'élimination en fonction de la température pour l'adsorption du rouge de Nylosane pour le deux charbons.

D'après la figure 68, il peut être constaté que le taux d'élimination du polluant diminue avec l'augmentation de la température pour le charbon actif d'Aldrich et augmente pour le charbon issu des tiges d'artichaut. Par conséquent, le premier processus est exothermique alors que le second est endothermique.

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption du rouge de Nylosane déduits des courbes 69a et 69b qui tracent $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (voir équation 9) sont résumés dans le tableau 17.



Figures 69 a et 69 b. Variation du coefficient de distribution avec la température.

Tableau 17: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge de Nylosane.

Charbon de tiges d'artichaut	Équation	ΔG (kJ/mol)			ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)
		T=298K	T=303 K	T=313K		
	Y=-2774x+11,92 R²=0,995	-6,45	-7,02	-7,95	23,06	0,099
Charbon d'Aldrich	Y=6750x-18,61 R²=0,990	-9,912	-9,395.	-7,636	-56,09	0,155

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption du rouge de Nylosane est spontanée et favorable car la valeur de l'énergie de Gibbs est négative ($\Delta G < 0$) pour les deux charbons mais les processus de sorption sont de nature différente.

X.3.8. Isothermes d'adsorption du rouge de Nylosane par les deux charbons :

Les résultats de cette étude pour des concentrations variant de 100 mg/l à 1800 mg/l, sont portés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 18 : Résultats de l'isotherme d'adsorption pour les deux charbons.

<i>Aldrich</i>													
<i>Céq</i> (mg/l)	7,5	10,1	12,69	19,5	19,75	27,25	29,94	48,75	52,63	175,6	246,8	330,6	437,5
<i>x/m</i> (mg/g)	23,1	47,4	71,83	95,1	120,0	143,1	167,5	187,8	211,8	256,0	288,2	317,3	340,6
	3	5		1	6	9	2	1	4	9	8	4	3
<i>Artichaut</i>													
<i>Céq</i> (mg/l)	2,81	4,13	24,56	5,69	185,63	303,13	480,63	616,25	727,5	870			
<i>x/m</i> (mg/g)	24,3	48,97	93,86	135,5	153,59	174,22	179,84	195,94	21, 13	232,5			
				8									

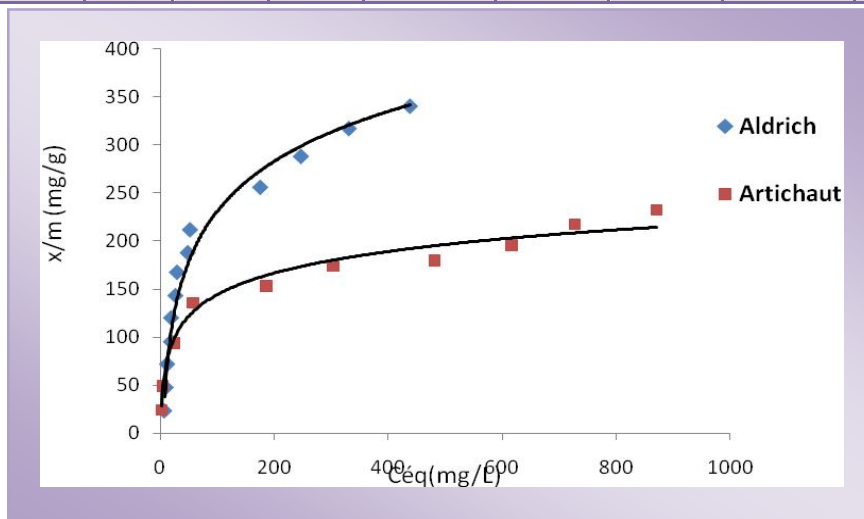


Figure 70. Isotherme d'adsorption du rouge de rouge de Nylosane.

La figure 70 montre la nette différence du pouvoir d'élimination du colorant acide par le charbon commercial par rapport à celui préparé à cause probablement de sa surface spécifique plus grande et de la nature des groupements fonctionnels présents à leur surface.

Les représentations linéaires des modèles de Langmuir et Freundlich sont montrées sur les figures 71 et 72.

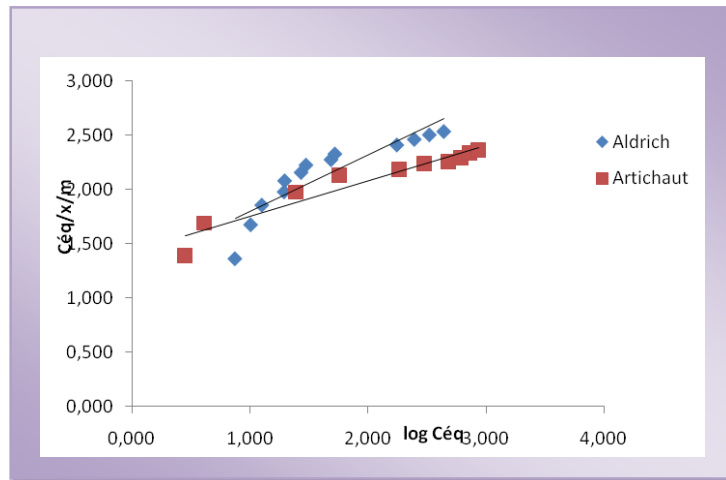


Figure 71. Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'adsorption du rouge de NYLOSANE.

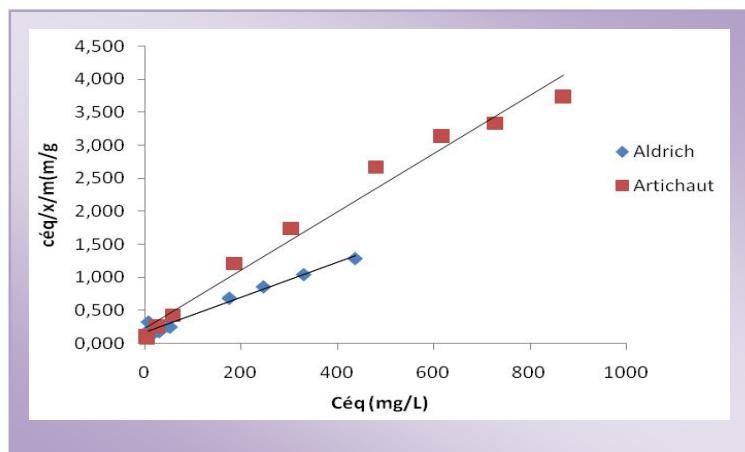


Figure 72. Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du rouge de NYLOSANE.

Pour le charbon d'Aldrich, la linéarité de la droite de la figure 72 avec un coefficient de régression $R^2=0,977$ pour le modèle de Langmuir par rapport à $R^2 =0,804$ pour celui de Freundlich, montre que le système étudié suit mieux le modèle de Langmuir. L'ordonnée à l'origine b détermine la capacité maximale d'adsorption.

Les constantes sont dressées dans les tableaux 19 et 20.

Tableau 19: Constantes des isothermes d'adsorption du rouge de Nylosane par le charbon d'Aldrich.

Modèles			
Modèle de Freundlich		Modèle de Langmuir	
Equation	$Y = 0,521x + 1,271$ $R^2 = 0,804$	équation	$Y = 0,0027x + 0,158$ $R^2 = 0,977$
K_f	18,66	K_L	0,017 l/mg
n	1,92	b	370 mg/g

Tableau 20 : Constantes des isothermes d'adsorption du rouge de Nylosane par le charbon actif d'Artichaut.

Modèles			
Modèle de Freundlich		Modèle de Langmuir	
Equation	$Y = 0,328x + 1,42$ $R^2 = 0,922$	équation	$Y = 0,004x + 0,231$ $R^2 = 0,98$
K_f	26,30	K_L	0,012 l/mg
n	3,05	b	250 mg /g

Comme le montrent les tableaux précédents, le charbon commercial élimine mieux ce colorant acide 370 mg/g par rapport à 250 mg/g pour le charbon préparé mais ce dernier supporte bien la comparaison car la quantité éliminée est considérable et le coût de sa préparation est bas.

X.3.9. Cinétique d'adsorption du rouge de Nylosane :

Deux modèles cinétiques sont utilisés dans ce travail afin d'étudier le processus d'adsorption du rouge de Nylosane sur les charbons d'Artichaut et d'Aldrich pour deux solutions de concentration 400 mg/l et 500 mg/l. Le tableau regroupe les résultats obtenus.

Tableau 21 : Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge de Nylosane par le Charbon actif d'artichaut et d'Aldrich.

<i>Aldrich</i>									
<i>C0=400 mg/l</i>									
<i>Temps (min)</i>	5	10	15	20	30	40	50	60	
<i>x/m (mg/g)</i>	88,84	94,13	94,58	96,08	96,83	95,84	96,80	98,23	
$\ln[(x/m)_{eq} \exp-(x/m) t]$	2,24	1,40	1,29	0,75	0,32	0,86	0,34	-	
<i>C0=500 mg/l</i>									
<i>Temps (min)</i>	5	10	15	20	30	40	50	60	
<i>x/m (mg/g)</i>	90,05	91,69	91,98	94,05	93,36	91,75	94,78	98,21	
$\ln [(x/m)_{eq} \exp-(x/m) t]$	2,10	1,87	1,83	1,42	1,58	1,86	1,23	-	
<i>Artichaut</i>									
<i>C0=400 mg/l</i>									
<i>Temps (min)</i>	5	10	15	20	30	40	50	60	120
<i>x/m (mg/g)</i>	67,34	73,13	73,75	82,91	78,13	74,06	75,88	81,11	92,38,
$\ln [(x/m)_{eq} \exp-(x/m) t]$	3,22	2,97	2,93	2,16	2,66	2,91	2,81	2,42	-
<i>C0=500 mg/l</i>									
<i>Temps (min)</i>	5	10	15	20	30	40	50	60	120
<i>x/m (mg/g)</i>	44,69	46,72	53,59	63,75	65,00	71,72	80,05	82,27	85,54
$\ln [(x/m)_{eq} \exp-(x/m) t]$	3,70	3,65	3,46	3,08	3,02	2,63	1,70	1,18	-

Les résultats consignés dans le tableau 21 sont utilisés pour appliquer les modèles cinétiques les plus connus.

X.3.9. 1. Modèles cinétiques :

Les courbes linéarisées de pseudo premier et deuxième ordre pour les deux charbons sont représentées sur les figures ci-dessous pour les concentrations initiales de 400 et 500 mg/l .

a. Equation d'ordre 1 : $\ln [(x/m)_{eq} \exp - (x/m)_t] = f(t)$

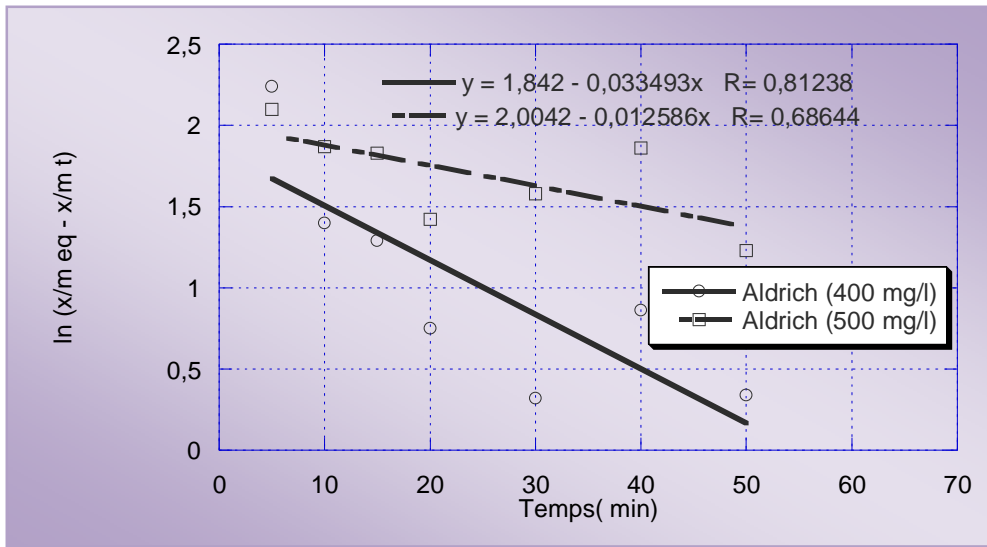


Figure 73. Représentation linéaire de l'équation du 1^{er} ordre a) $C_0 = 400$ mg/l ; b) $C_0 = 500$ mg/l Charbon d'Aldrich.

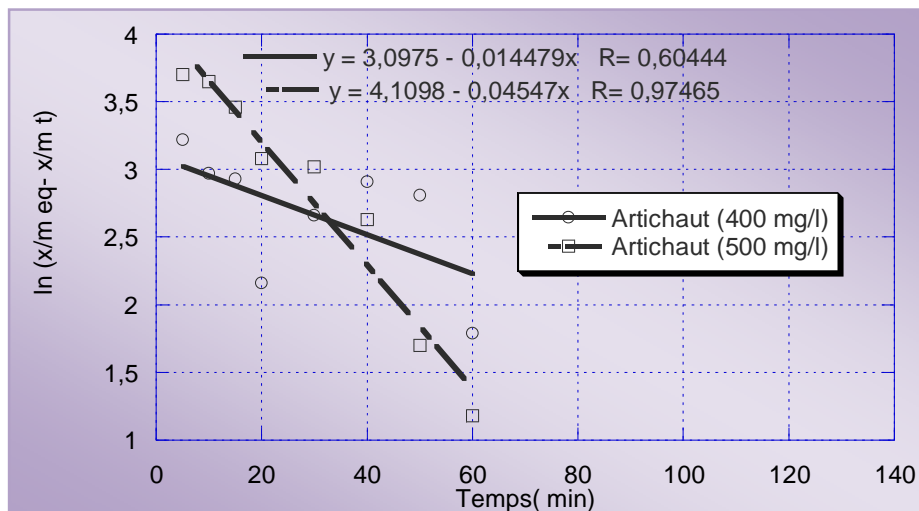


Figure 74. Représentation linéaire de l'équation du 1^{er} ordre a) $C_0 = 400 \text{ mg/l}$; b) $C_0 = 500 \text{ mg/l}$ Charbon de tiges d'artichaut.

Les faibles valeurs des coefficients de détermination relatifs à la cinétique du premier ordre ainsi que la différence des valeurs de capacité d'adsorption calculées et expérimentales pour les deux charbons (par exemple, 92,38 mg/g contre 22,14 mg/g pour 400 mg/l pour le charbon d'artichaut et 98,23 contre 6,30 pour la même concentration concernant le charbon commercial ; pour 500 mg/l pour le charbon commercial, les valeurs obtenues sont de 7,42 mg/g pour la valeur calculée contre 98,21 mg/g pour celle obtenue expérimentalement) confirment que la cinétique d'adsorption n'est pas compatible avec une cinétique de pseudo premier ordre.

b. Equation d'ordre 2: $t/(x/m)_t = 1/(K_2 \cdot (x/m)^2) + 1/(x/m)_{\max(2)} \cdot t$

Tableau 22: résultats de l'étude cinétique d'ordre 2 pour le charbon d'Aldrich (1^{er} cas $C_0=400\text{mg/L}$).

Temps (min)	5	10	15	20	30	40	45	50	60
$t/(x/m)$ (min.g/mg)	0,055	0,1	0,16	0,21	0,32	0,44	0,5	0,52	0,63

Tableau 23: Résultats de l'étude cinétique d'ordre 2 (2^{ème} cas : $C_0 = 500\text{mg/l}$)

Temps (min)	5	10	15	20	30	40	45	50	60
-------------	---	----	----	----	----	----	----	----	----

t/(x/m) (min.g/mg)	0,06	0,11	0,16	0,21	0,32	0,44	0,48	0,53	0,61
---------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

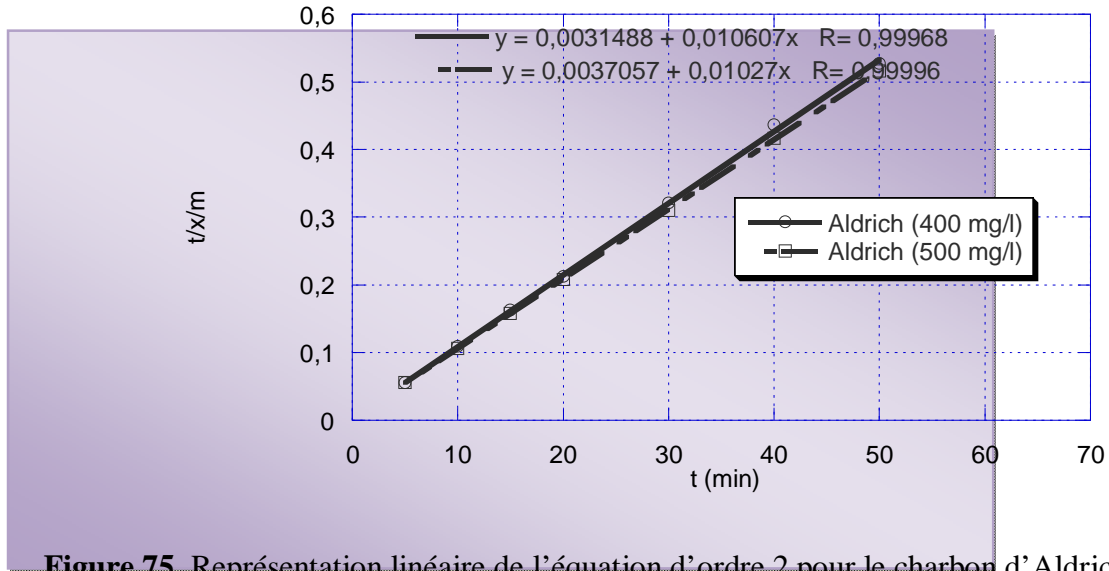


Figure 75. Représentation linéaire de l'équation d'ordre 2 pour le charbon d'Aldrich.

Tableau 24: Résultats de l'étude cinétique d'ordre 2 pour le charbon actif d'artichaut (1^{er} cas $C_0=400\text{mg/l}$)

Temps (min)	5	10	15	20	30	40	45	50	60
t/(x/m) (min.g/mg)	0,07	0,14	0,20	0,24	0,38	0,54	0,49	0,65	0,73

Tableau 25: Résultats de l'étude cinétique d'ordre 2 (2^{ém} cas $C_0=500\text{mg/L}$)

Temps (min)	5	10	15	20	30	40	45	50	60
t/(x/m) (min.g/mg)	0,11	0,21	0,28	0,31	0,46	0,56	0,62	0,61	0,70

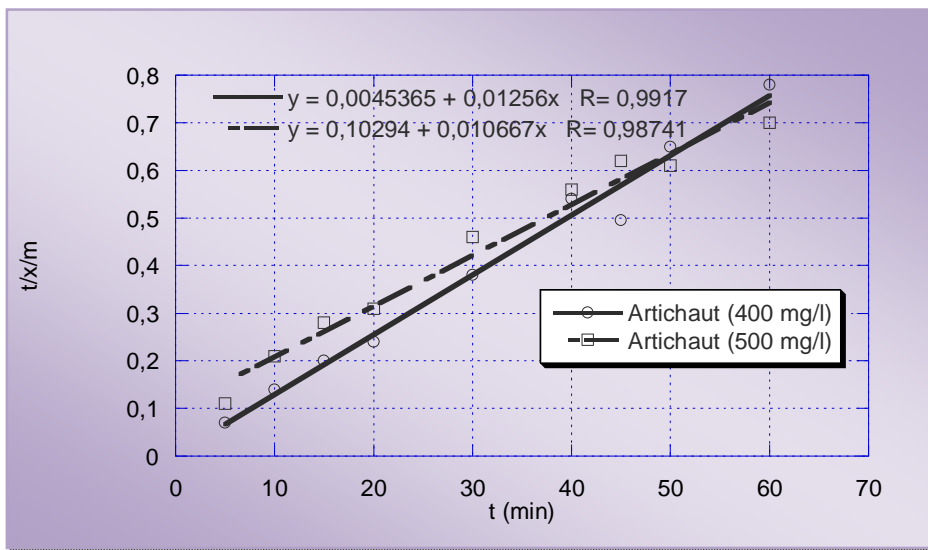


Figure 76. Représentation linéaire de l'équation d'ordre 2 pour le charbon d'artichaut.

Par contre, il peut être affirmé à ce stade que les résultats relatifs à l'application du modèle de pseudo-deuxième ordre consignés dans le tableau suivant montrent la bonne compatibilité de ce modèle au vu des coefficients de détermination importants et des valeurs expérimentales et calculées comparées des quantités adsorbées (Tableau 26).

Tableau26: Résumé des résultats de l'équation d'ordre 2.

Co (mg/l)	Aldrich		Artichaut	
	400	500	400	500
(x/m) eq expérimentale (mg/g)	98,23	98,21	92,38	85,54
(x/m) max (2) calculée (mg/g)	94,28	98,04	79,61	93,80

Au vu des valeurs expérimentales et calculées pour les deux charbons, la cinétique d'adsorption du colorant étudié est compatible avec une cinétique d'ordre 2, ce qui indiquerait un processus de sorption chimique.

X.4. Charbon issu des feuilles d'artichaut :

Ces résultats préliminaires relatifs au charbon actif issu des tiges d'artichaut se sont avérés encourageants dans le cadre de la valorisation de ces déchets et nous a naturellement amenés

à tester les feuilles d'artichaut en raison du volume de déchet produit par elles et de leur non comestibilité. A cet effet, nous avons fait une investigation plus approfondie.

X.4.1. pH du charbon en suspension dans l'eau et pH au point pH_{zpc} :

Le pH_{zpc} (point de charge zéro) des échantillons AC1/1, AC2/1, AC3/1, a été déterminé de la même façon que les tiges [89]. Le pH de la suspension désoxygénée en y barbotant de l'azote pendant 1 heure des charbons actifs de masse (0,15 mg) dans une solution aqueuse de NaCl (50ml à 0,01mo/L) a été ajusté à des valeurs initiales successives 2 et 12, par ajout de NaOH et de HCl et contrôlé par un pH mètre. Les suspensions ont été agitées pendant 48 heures sous azote et le pH final mesuré et tracé en fonction du pH initial. Le pH_{zpc} a été déterminé à la valeur pour laquelle $pH_{final} = pH_{zpc}$

X.4.2. Titrage de Boehm :

La méthode de titrage de Boehm décrite plus haut a été aussi appliquée au charbon issu des feuilles d'artichaut.

X.4.3. La spectroscopie infrarouge :

Des mesures de transmittance à infrarouge moyen été ont faites sur des charbons actifs en utilisant un spectromètre NICOLET 380FT- IR à la température ambiante dans le domaine de nombre d'onde 400- 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Des pastilles faites d'un mélange de 0,6 mg de charbon actif et 20 mg de KBr ont été pressés à 350 MPa et séchées dans une étuve pendant 48 h, à 110 °C avant l'analyse.

X.4.4. Analyse élémentaire et structure morphologique :

La teneur en C, H, N, O, S et P a été mesurée par l'analyse élémentaire au CNRS France. La composition qualitative élémentaire a été confirmée par microanalyse au rayon X. les surfaces des échantillons des charbons actifs lavés ont été caractérisés par microscope électronique à balayage (MEB) en utilisant un microscope LEO Stéréoscan 440 dans le mode à électrons secondaires couplé à un spectromètre à énergie dispersive (KeveX Signal).

X.4.5. Test d'iode :

La même méthode utilisée pour les tiges d'artichaut a été appliquée pour les feuilles.

X.4.6. Adsorption et désorption de N₂ à 77 K :

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ des charbons actifs ont été mesurées en utilisant un appareil d'adsorption automatique (ASAP 2000, micromeritics) à la température de l'azote liquide 77°K). Avant les mesures, les échantillons de charbons ont été dégazés à 300°C pendant 12h sous vide. Les surfaces spécifiques (S_{BET}) des charbons actifs ont été calculées en utilisant l'équation BET (Brunauer- Emmett- Teller) en supposant que la molécule d'azote est égale à 0,162nm². Les volumes poreux totaux ont été pris égaux au volume d'azote adsorbé à une pression relative de 0,99. En plus, la distribution de la taille des pores a été déterminée en utilisant le modèle de la fonctionnelle de densité non locale appliqué à l'isotherme d'adsorption en supposant un modèle de pores en fentes ayant un rapport diamètre sur largeur de 6 (diamètres de pores de 3,5 à 250Å) [93]. Les données à $p/p_0 < 0,01$ ont été obtenues en utilisant des doses fixes incrémentales de 10 cm³ /g (CNTP) l'intervalle d'équilibre a été fixé à 3001. Le volume microporeux et la surface microporeuse ont été déterminés par la méthode DFT [93]. La surface externe (i. e : surface couverte par le volume mésoporeux et macroporeux) a été calculé par la différence de la surface BET et la surface de micropores calculés a partir de la DFT.

X.4.7. Adsorption du bleu de méthylène :

A cause de sa taille ($1,43 \times 0,61 \times 0,40 \text{ nm}^3$), le colorant cationique bleu de méthylène est utilisé communément pour évaluer le volume mésoporeux des charbons actifs à travers des expériences d'adsorption [94]. Ainsi l'adsorption du bleu de méthylène (Sigma- Aldrich, teneur en colorant $\geq 82 \%$) a été étudiée sur les charbons actifs préparés. Les études d'adsorption ont été faites en introduisant 100 mg des échantillons de charbons actifs dans 100 ml de solution de bleu de méthylène avec des concentrations initiales différentes allant de 0 à 1000 mg /L. Les pH_s des suspensions ont été ajustés à 3 à 9 en utilisant des solutions tampon (l'hydrogénophthalate de potassium /HCl ou NaHCO₃ / Na₂CO₃, respectivement).

L'équilibre d'adsorption de bleu de méthylène sur les charbons préparés a été atteint après 24 h d'agitation à 25°C et 300 tours par minute. Les suspensions ont été filtrées sur des filtres en fibres de verre (pall, type A/E, P/N 61631) taille de pore : 1µm.

Afin d'éviter le changement de la concentration du bleu de méthylène lors de la filtration au papier une première filtration a été effectuée avant la prise d'échantillon, et la solution utilisée du bleu de méthylène a été extraite de la deuxième filtration sur le même filtre. Les concentrations du bleu de méthylène à l'équilibre, ont été déterminées 665 nm (Shimadzu UV-2101PC) spectrophotométriquement.

La quantité adsorbée à l'équilibre ($q_e \text{ mg/g}$) a été calculée en utilisant l'équation suivante ($q_e = [(C_0 - C_e) V] / m$) où C_0 est la concentration initiale du colorant (mg.L^{-1}). V est le volume de la solution (100 ml) et m la masse de l'adsorbant (g).

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène ont été appliquées au modèle de Langmuir sous la forme linéaire. $C_e/q_e = 1 / (K_L q_m) + C_e/q_m$; où, K_L est la constante de Langmuir ; et q_m (mg/g) est la quantité maximale de colorant pouvant être adsorbée.

La quantité maximale du bleu de méthylène adsorbée permet l'estimation la surface spécifique de l'échantillon couverte par molécule de bleu de méthylène (S_{MB}) = $q_m \times A_m \times 6,02 \times 10^{23} / M_{BM}$, avec une surface moléculaire de bleu de méthylène (A_m) de $1,30 \text{ nm}^2$, et une masse moléculaire de 284g/mol de bleu de méthylène (M_{BM}) [95].

X.4.8. Résultats et discussions :

X.4.8.1. Rendement de production :

Les rendements en production (tableau 27) des charbons actifs préparés sont plus élevés qu'un rendement d'une simple calcination des feuilles d'artichaut (8% pendant 1h à 500°C), indiquant la capacité de l'agent d'activation H_3PO_4 à retenir du carbone et d'éviter la perte de matières volatiles. Le rendement d'activation des charbons actifs préparés dans le domaine 25-40% (tableau 27), indique que la décomposition des feuilles d'artichaut a été améliorée davantage en augmentant le rapport d'imprégnation de l'acide. Ils sont comparables aux données de la littérature sur les autres adsorbants obtenus à partir des déchets agricoles activés à l'acide phosphorique à 500°C [96].

Le rendement d'activation dépend de la quantité de charbon éliminée par la liaison avec les atomes d'oxygène et d'hydrogène. La teneur en matières volatiles dégagées du charbon activé chimiquement dépend non seulement de la température de pyrolyse [25], mais aussi des conditions d'imprégnation [96]. Un des rendements faible ~25% (pour AC₂/1) obtenu avec le rapport d'imprégnation de 200% (tableau 38) est dû à l'augmentation du burn-off (évacuation) par l'excès de H_3PO_4 , ayant pour conséquence, l'élargissement des micropores en mésopores.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des feuilles d'artichaut à l'état brut montre sur la figure 78 trois étapes : une déshydratation à 100°C, puis une décomposition de la matière organique entre 170°C et 250°C et une oxydation finale aux dessus de 400°C. La perte de masse à 500 °C proche de 92%, et confirme que la pyrolyse du précurseur sans imprégnation n'est pas intéressante en terme de rendement en production de carbone. Au contraire, le graphe de la perte de l masse du charbon (rapport 2/1) est déplacé vers les hautes températures. Cette courbe d'ATG montre une perte de masse importante jusqu'à 400°C, puis une perte de masse plus lente et progressive dans le domaine 400-650°C et une troisième perte de masse dans le domaine 650°C-850°C. Cette dernière peut être attribuée à une oxydation ultime du matériau carboné après une réaction avec H_3PO_4 à $T > 650^\circ C$. Le rendement en production des charbons actifs est supposé être très faible.

La première et la deuxième perte de masse peuvent être expliquées par deux étapes par Jagtoyen et al. [25] : une étape à $T < 450^\circ C$ correspondant à la formation de micropores et mésopores par réaction de l'acide phosphorique avec le biopolymère (lignine, hémicellulose et cellulose) pour former des fragments de biopolymère réticulés liés aux ponts de phosphates et poly phosphates (expansion du matériau), et une seconde étape due à la décomposition des ponts de phosphate (accompagnée d'une contraction en volume du matériau et une diminution

du volume microporeux). La courbe d' ATG des matériaux imprégnés (contenant initialement 200% de H₃PO₄) montre que la température d'activation à 500°C correspond à un burn-off de 30% qui peut être attribuée essentiellement à la perte de masse des feuilles d'artichaut due à la réaction d'activation avec l'acide phosphorique, ceci signifie que moins de 90% du précurseur est brûlé par la réaction d'activation.

Tableau 27. Méthode d'imprégnation et le rendement de production des charbons actifs.

Échantillon	Rapport Xp d'imprégnation H ₃ PO ₄ / feuilles d'artichaut (% en poids)	Méthode d'imprégnation	Rendement (% en poids)
AC1 / 1	1/1	3 heures sous agitation mécanique	37
AC2 / 1	2/1	3 heures sous agitation mécanique	25
AC3 / 1	3/1	3 heures sous agitation mécanique	31
AC3 / 1 US	3/1	2 heures sous agitation mécanique + 40kHz sonication de 1 heure	32
AC3 / 1 mw120	3/1	2 minutes sous micro-onde	40

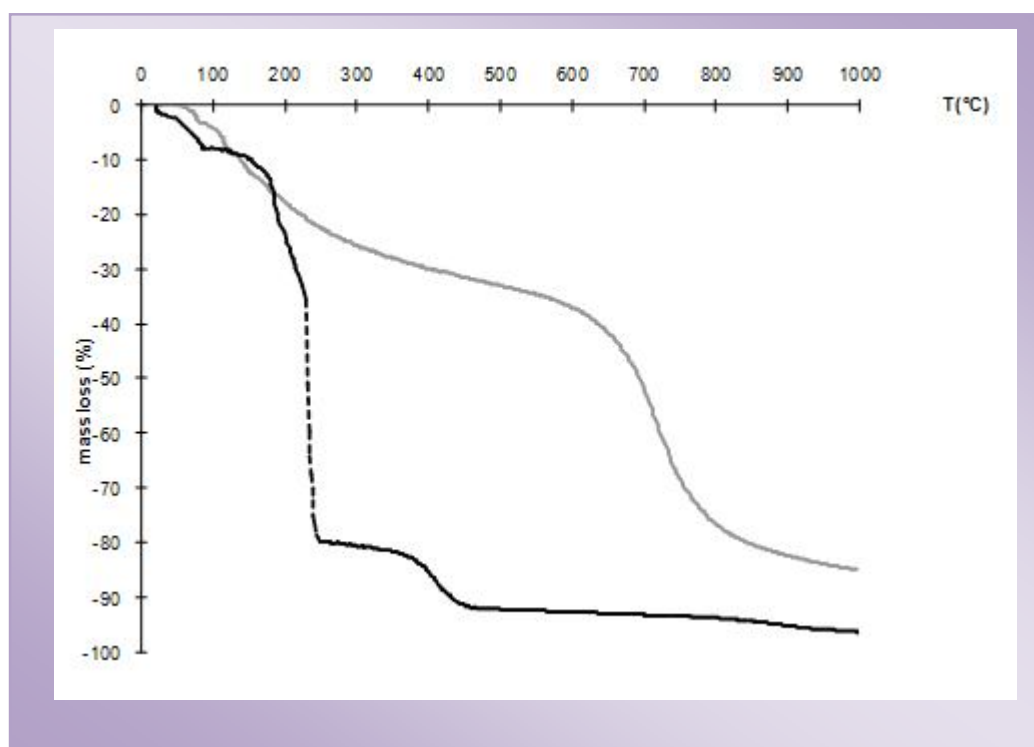


Figure 78. Analyse thermogravimétrique (TGA) (perte de masse en fonction de la température) des feuilles pures d'artichaut (ligne noire en pointillés) et le rapport 2/1 d'imprégnation des feuilles d'artichaut (ligne grise en trait plein)

X.4.9. Texture poreuse observée par adsorption / désorption de N₂ à 77°k :

La figure 79 montre les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ des charbons actifs préparés à partir des feuilles d'artichauts. L'isotherme d'AC₁/1 est typique des matériaux microporeux où le remplissage des micropores se produit par un processus simultané dans des micropores plus larges (type Ib) sur un domaine de P/P₀ plus élevé que dans le type Ia [97].

Néanmoins, pour les charbons AC₂/1 et AC₃/1, le plateau n'est pas clairement atteint, ce qui indique un élargissement des pores. Les échantillons AC₂/1 et AC₃/1 montrent les isothermes du type IIb avec une adsorption importante à des pressions P/P₀ basses et une boucle d'hystérésis de type H₄, caractéristique des pores en fente indiquant une présence simultanée de micro et mésopores.

Finalement, l'isotherme d'AC₃/1 présente une boucle d'hystérésis plus prononcée que pour le charbon AC₁/1 indiquant que le volume mésoporeux de ce dernier charbon est le plus grand.

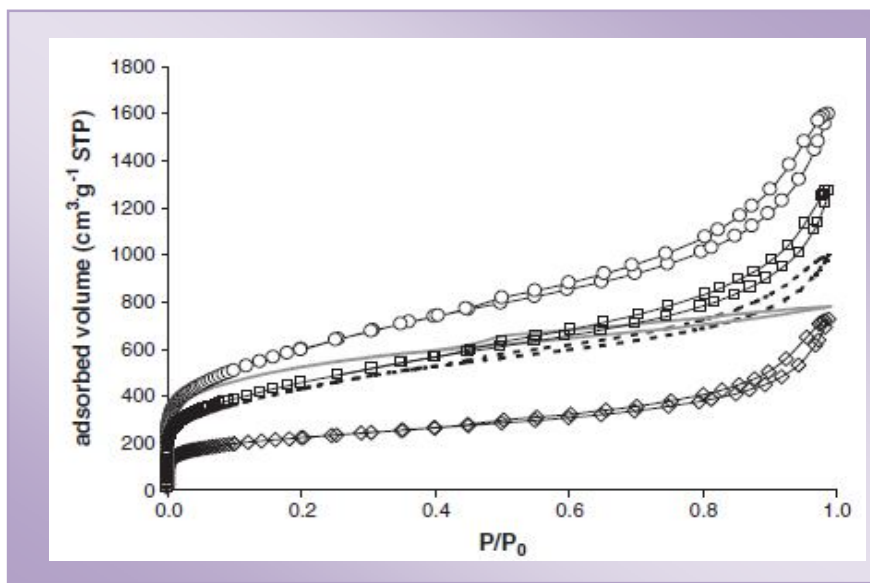


Figure 79. Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K sur les charbons actifs préparés à partir des feuilles d'artichaut: AC₁/1 (courbe en gris), AC₂/1 (○), AC₃/1 (□), AC₃/1 US (courbe en pointillé), et AC₃/1 MW (◇).

Les surfaces BET ($S_{\text{BET}} = 793\text{-}2160 \text{ m}^2/\text{g}$) résumées dans le tableau 28 supportent bien la comparaison avec des charbons actifs issus des déchets agricoles [2-3-9-18-21]. Les

charbons actifs sont plus en moins microporeux selon le taux et les conditions d'imprégnation.

Pour les trois échantillons imprégnés par agitation mécanique (AC₁/1, AC₂/1, AC₃/1), à mesure que le rapport (X_p) d'imprégnation augmente de 100 à 300 %, le volume microporeux déduit de la distribution de la taille des pores en utilisant la théorie NLDFT, diminue. Les S_{BET} maximum ainsi que la surface externe et le volume mésoporeux correspondant à X_p = 200%. Les mésopores et les macropores représentent approximativement ~44% du volume total poreux. Pour AC₁/1 et 75-77% pour AC₂/1 et AC₃/1 (tableau 28) à mesure que la quantité de H₃PO₄ augmente. La distribution de la taille à partir de la NLDFT (fig 80) montre que le AC₁/1 présente principalement des pores de diamètre < 3 nm alors que les charbons AC₂/1, AC₃/1, AC₃/1US et AC₃/1 MW présentent une distribution déplacée vers des tailles de pores supérieures à 6 nm. Dans le domaine microporeux (fig80), la présence à la fois d'ultra-micropores (0,5-0,7nm) et supermicropores (1-2nm) et aussi la plus grande proportion en micropores (<2nm) a été observée pour tous les échantillons. La DTP pour AC₁/1 montre la plus grande proportion d'ultramicro-pores, alors les DTP de AC₂/1 présente la plus grande proportion en supermicropores.

Les échantillons AC₃/1 diffère de AC₂/1 parce qu'il contient un plus grand pourcentage en micropores et une plus grande quantité de mésopores (> 2nm) ayant une DTP similaire comparativement à AC₂/1. Comme il a été rapporté pour l'activation d'autres précurseurs lignocellulosiques [24, 25], le H₃PO₄ réagit avec la structure de la cellulose interne et suppose induire une dépolymérisation aboutissant à une augmentation du volume de pore et aussi à une augmentation globale de volume. En plus, à mesure que la quantité de H₃PO₄ utilisée pour l'activation augmente, le volume rempli par cet acide et les polyphosphates associés ont aussi amplifié avec pour conséquence un volume poreux et une taille des pores plus grande, ce qui favorise la formation des mésopores [25]. L'échantillon AC₂/1 de la proportion la plus grande en supermicropores et mésopores pourrait être un excellent adsorbant pour les molécules organiques de tailles moyennes (>2nm). Pour un taux d'imprégnation de 300%, l'imprégnation par US (AC₃/1 US) n'impacte pas principalement la structure poreuse en comparaison à l'imprégnation par simple agitation puisque la S_{BET}, volume poreux (tableau 28) et les DTP (fig80) sont presque similaires. A X_p= 300%, l'imprégnation par calcination dans un four à microondes (AC₃/1 MW) a produit une nette diminution de volume microporeux et une plus petite diminution des volumes mésoporeux

(tableau 28) même si un profil presque similaire que (AC₃/1US) a été observé pour les DTP de diamètre (>6nm). Ceci est confirmé par la diminution du volume poreux de diamètre (<6nm) observée par la DTP (DFT) (fig80). Ainsi, l'irradiation des microondes du matériau imprégné pourrait impliquer une modification chimique du précurseur à cause de la décomposition partielle de la biomasse qui entrave l'étape suivante d'activation par chauffage conventionnel.

Tableau 28. Propriétés de texture obtenue par adsorption N₂ études / désorption

	Surface BET S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Surface en micropores (t-plot) (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Volume poreux Total (cm ³ .g ⁻¹)	Volume microporeux à partir de DFT (cm ³ .g ⁻¹)	Volume mésoporeux à partir de DFT+ (cm ³ .g ⁻¹)
AC1/1	1745	1633	112	1,200	0,67	0,45
AC2/1	2038	1258	780	2,466	0,608	1,800
AC3/1	1607	914	693	1,967	0,446	1,454
AC3/1 us	1534	1258	276	1,538	0,447	1,026
AC3/1 mw	753	489	264	1,118	0,211	0,873

+ Diamètres entre 20 Å et 200 Å.

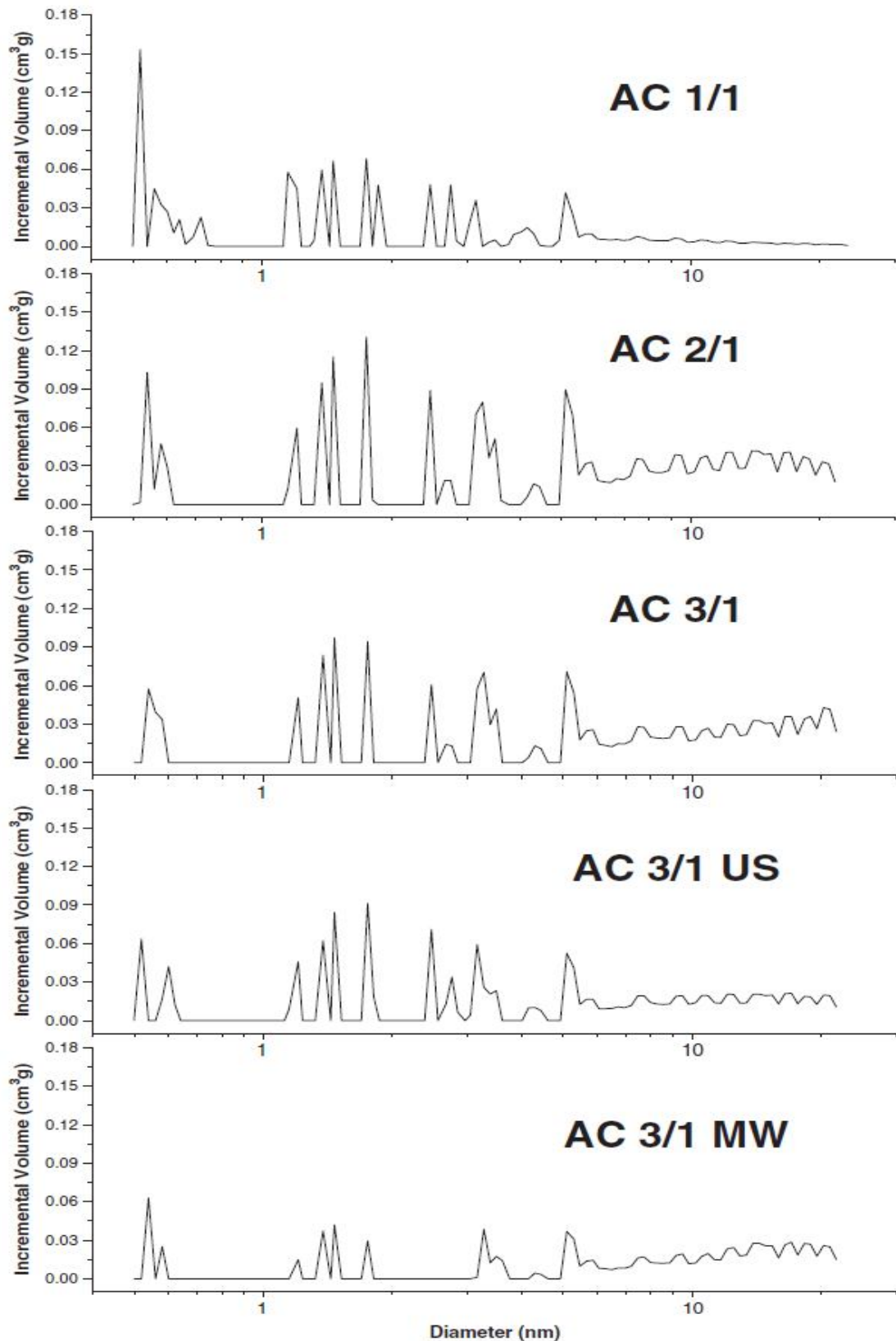


Fig. 80. Distribution de la taille des pores des charbons actifs préparés des feuilles d'artichaut à des taux d'imprégnation différents (300, 200 et 100%), calculée à partir du modèle NLDFIT basé sur les pores en forme de fente ayant un rapport diamètre –largeur de 6. De bas en haut échantillons : AC3/1 MW, AC3/1 US, AC3/1, AC2/1 and AC1/1.

X.4.10 .Analyse élémentaire MEB :

Le tableau 29 montre que les charbons actifs préparés contiennent principalement du carbone (55-79%), l'oxygène (7-31%) avec des petites quantités d'hydrogène (2-3%) d'azote (1-3%) et de phosphore(1%). A mesure que le taux d'imprégnation augmente et la teneur en carbone augmente, tandis que la teneur en oxygène diminue de 31% pour AC1/1, à 7% pour AC3/1. La teneur en azote diminue légèrement à mesure que la quantité de l'agent activant H_3PO_4 augmente. Le charbon d'AC3/1 (tableau 29) contient la plus grande quantité de carbone et la plus faible teneur en hétéroatomes (7% de O) de telle sorte que sa surface est probablement moins acide.

Comme l'observation par MEB n'a pas révélé de particules de H_3PO_4 , la présence de P détecté systématiquement par (système d'énergie dispersive - EDS) dans les charbons actifs préparés quelque soit le taux d'imprégnation, est due aux atomes de P liés à la surface oxygénée locaux ou à des atomes de carbone durant le processus d'activation.

Les images MEB à électrons secondaires de charbons actifs 100, 200 et 300% montrent des surfaces relativement hétérogènes avec quelques macropores comme le montre la figure 81. Les images MEB (fig81) montrent que les tailles de particules sont entre $10\mu m$ et $200\mu m$ (fig81a) et diminuent légèrement avec l'augmentation du taux d'imprégnation. Pour les 1/1 et 2/1, les particules sont principalement lamellaires, (fig81a, b et d) mais ils possèdent surtout un aspect coton-laine. pour le rapport 3/1 (figure81e), la figure 81c montre un agrandissement des particules lamellaires observées par le rapport 1/1 qui affiche un arrangement en réseau des macropores dont l'origine est la structure des feuilles d'artichaut.

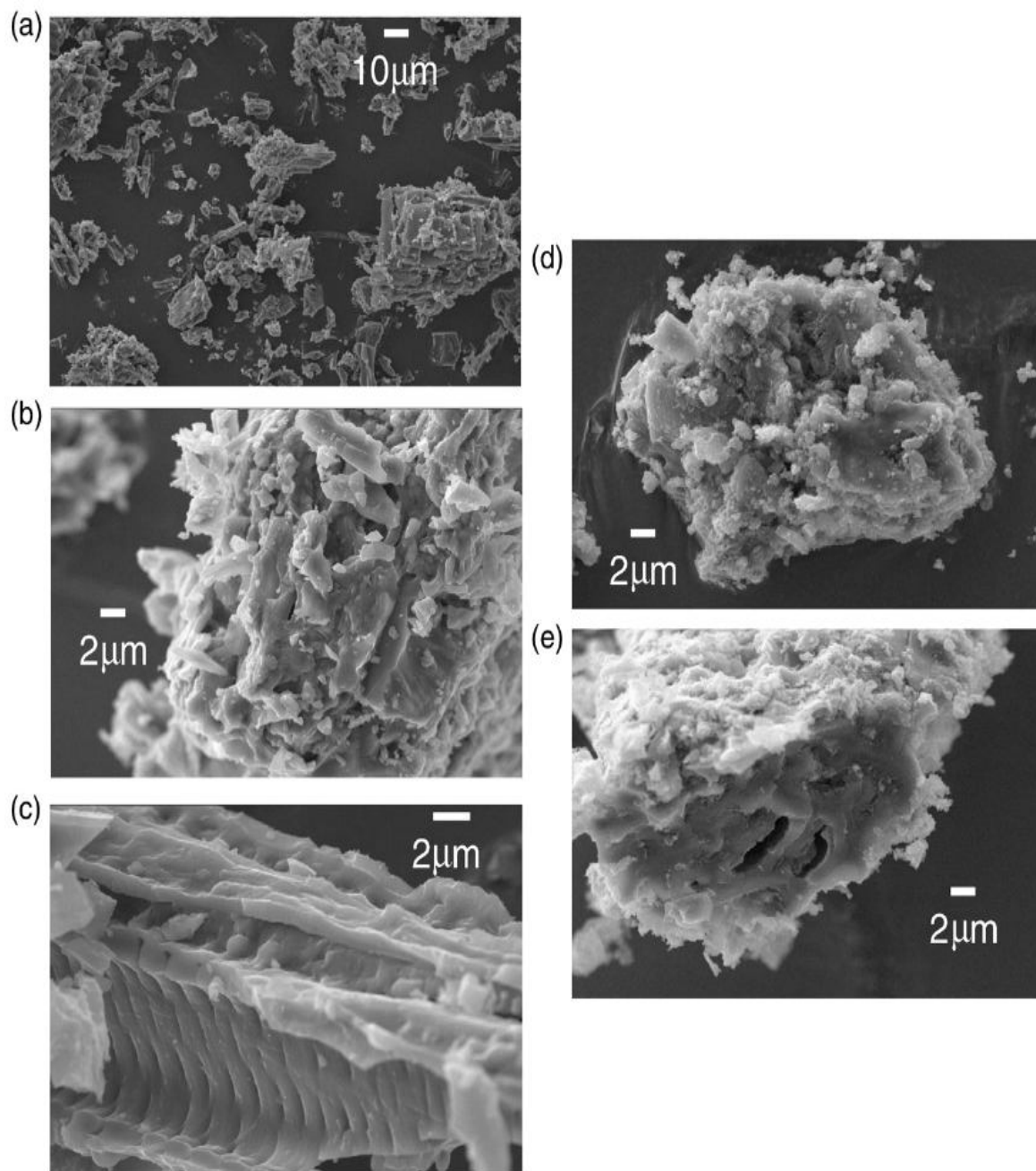


Figure 81. Micrographies SEM obtenus à différents grossissements de électrons $\times 10000$ AC1 / 1, (d) $\times 5000$ AC1 / 1, (c) $\times 1000$ AC1 / 1, (b) \times secondaires (a) 5000 AC2 / 1, et \times (e) 5000 AC3 / 1.

Tableau 29 : Résultats de l'analyse élémentaire et la teneur en cendres de charbons activés et les feuilles d'artichaut (% en poids).

Elément	Feuilles d'artichaut	AC1/1	AC2/1	AC3/1
P (%)	0,19	0,71	1,16	0,97
C (%)	42,43	55,22	73,11	79,09
N (%)	1,00	2,6	1,98	1,23
H (%)	6,09	2,86	2,42	2,25
O (%)	42,73	31,28	12,30	7,11
S (%)	<0.2	<0,2	<0,2	< 0,2
Ash content (%)	6	2,64	3,41	1,32

X.4.11. Caractérisation chimique de surface par la Méthode de Boehm, pH_{zpc} et infrarouge :

Les valeurs pH_{zpc} (tableau 30) des charbons actifs préparés augmentent avec le rapport d'imprégnation alors que la teneur en groupements oxygénés obtenues par titrage diminue la valeur de pH_{zpc} de AC1/1(4,9) est en accord avec la quantité plus élevée d'oxygène dans ce carbone déterminé par analyse élémentaire (tableau 40). Les valeurs de pH_{zpc} tendent vers la neutralité lorsque le rapport de l'acide phosphorique augmentent de 1/1 à 3/1. L'échantillon AC3/1 est plutôt un charbon neutre, en accord avec sa faible teneur en oxygène. La valeur presque neutre de pH_{zpc} de AC3/1 (6,7) comparée à d'autres charbons actifs préparés peut être attribuée à l'augmentation du rapport d'imprégnation de l'acide phosphorique à un certain niveau qui diminue la teneur en oxygène à la surface (tableau 30). Les des titrages de Boehm montrent clairement que les groupements de surface sont reliés au rapport d'imprégnation. Les groupements phénoliques, carboxyliques acides phosphoriques et carbonyliques diminuent lorsque le rapport d'imprégnation augmente de 100 à 300%, la quantité de groupement phénolique est presque constante quelque soit le rapport d'imprégnation. En augmentant le

rapport d'imprégnation à 3/1 une plus grande quantité de groupements de surface oxygénée avec les valeurs de PK_a élevées (groupements phénoliques) est observée. Contrairement aux groupes acides plus polaires et carboxyliques, lactoniques de telle sorte que le charbon AC3/1 apparaît comme presque neutre (PK_a carboxylique $\approx 4-5$, PK_a phénolique ≈ 10). L'échantillon AC₃/1MW contient plus de groupements oxygénés que AC3/1, parce que la réaction d'activation (réaction avec l'acide phosphorique) a été modifiée par le processus incomplet d'imprégnation. L'AC3/1 US est très similaire à AC3/1 de point de vue de la teneur en groupements oxygénés ce qui confirme que l'imprégnation ne change pas lorsqu'elle est réalisée par sonication ou par agitation conventionnelle.

Les spectres IR des charbons préparés en fonction des rapports d'imprégnation sont illustrés dans la figure 82. La bande d'adsorption à $3300-3600\text{cm}^{-1}$ avec un maximum autour de 3400cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation des groupes H-OH liés (carboxyles, phénols, alcools) et de l'eau adsorbée dans le charbon actif. Le spectre FTIR de AC3/1 montre des bandes à 2930 et 3050cm^{-1} provenant de l'élongation de la liaison aliphatique C-H (dans un groupement méthoxyle aromatique dans des groupes méthyles et méthylènes dans des chaînes ramifiées), et de l'élongation des C-H aromatiques respectivement les $\nu(\text{CH})$ bandes à 2930 et 2860cm^{-1} (C-H élongation dans CH-) sont détectées dans les charbons actifs préparés à des taux d'imprégnation élevés (200 et 300%). Dans la figure 82, les bandes à 885 , 840 et 775cm^{-1} sont attribuées à des modes de déformation hors plan de C-H pour les anneaux de benzène substitués différents.

Tableau 30: Caractéristiques chimiques de surface des charbons actifs.

Carbone	AC1/1	AC2/1	AC3/1	AC3/1 US	AC3/1 mo
Groupes carboxyliques (meq.g ⁻¹)	0,89	0,46	0,38	0,40	0,67
Groupes lactoniques (meq.g ⁻¹)	0,98	0,68	0,4	0,6	0,7
Groupes phénoliques (meq.g ⁻¹)	0,2	0,38	0,19	0,16	0,01
Groupes carbonyles (meq.g ⁻¹)	0,78	0,44	0,35	0,29	0,26
groupes oxygénés totaux (meq.g ⁻¹)	2,85	1,96	1,32	1,45	1,64
pH _{ZPC}	4,9	6	6,7	6,6	5

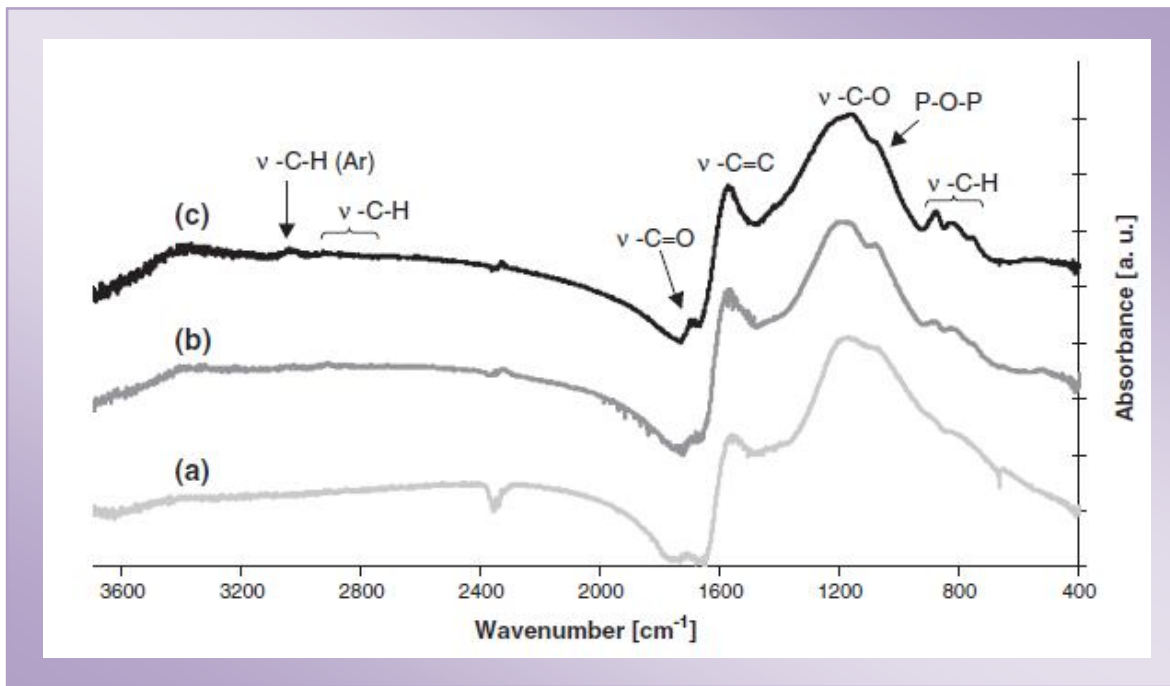


Figure 82 . spectres FTIR de charbons activés : AC1 / 1 (a), AC2 / 1 (b), AC3 / 1 (c)

Ces bandes sont élargies à mesure que le rapport augmente. La petite bande à environ 1700cm^{-1} est usuellement attribuée à des vibration d'élongation de certains aldehyde, lactoses et des groupes carboxylés. Les spectre des CA préparés montre aussi une bande forte à $1600\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ due aux vibrations CC des anneaux aromatisées.

Une large bande est observée dans tous les spectres (fig 82) dans la région spectrale dans la region principale entre $1300\text{ et }900\text{cm}^{-1}$ avec un maximum à 1100cm^{-1} et $1190\text{-}1200\text{cm}^{-1}$.

Une large banbe à $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (maximum à $1190\text{-}1200\text{cm}^{-1}$) est en général observée pour les charbons oxydés et a été attribuée à l'augmentation de C-O des acides, les alcools, les phénols et/ou groupes esters [98]. Néanmmoins, c'est une caractéristique de phosphore et de composés phosphorées et phosphocarbonés présents dans des charbons activés par l'acide phosphorique [99]. L'attribution dans cette region est difficile parceque les bandes d'adsorption chevauchent. Le pic à $1190\text{ -}1200\text{cm}^{-1}$ peut aussi être attribué au mode d'elongation à PO lié à l'hydrogène, des vibrations de O - C dans des des liaisons aromatiques P-O-C et à POOH[38]. L'épaule à 1100 cm^{-1} a été attribué à la chaîne des liaisons ionisées $\text{P}^+\text{-O}^-$ dans les esters phosphates et une vibration symétrique dans la chaîne P-O-P[100].

Pour conclure, sur la caractérisation IR, les changements les plus importants introduits par l'augmentation du taux d'impregnation des feuilles d'artichaut de 100 à 300 % sont le

développement des vibrations C-H (à cause peut être de la perte d'oxygène à la surface du matériau de carbone) aussi bien qu'à l'augmentation de la teneur en groupe phosphoré ($\sim 1100\text{cm}^{-1}$).

X.4.12. Adsorption d'iode :

Les valeurs d'indice d'iode pour les charbons: AC1/1, AC2/1 et AC3/1. 852 mg/g, 1134 mg/g et 931 mg/g, respectivement. Les valeurs les plus élevées pour l'accès des molécules d'iode à l'adsorption ont été observées par le AC2/1 en accord avec la plus grande surface développée par cet adsorbant, malgré que le volume microporeux soit dans le même ordre de grandeur que l'échantillon AC3/1. Cette différence des valeurs d'indice d'iode par l'échantillon AC1/1 et AC3/1 peut être attribuée à la surface externe plus élevée pour l'échantillon 3/1 par rapport à AC1/1.

X.4.13. Adsorption du bleu de méthylène :

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs sont de type I (fig83), suggèrent que l'adsorption se produit sur les sites spécifiques formant une monocouche [101].

Plus la surface BET est élevée, plus la capacité d'adsorption de bleu de méthylène (Q_m) est élevée. L'échantillon AC2/1, montre la plus grande capacité d'adsorption du bleu de méthylène ($\sim 780\text{mg/g}$) à pH=9 par comparaison avec AC3/1 ($\sim 639\text{ mg/g}$) et AC1/1 ($\sim 587\text{ mg/g}$). L'équation de Langmuir décrit parfaitement les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène ($R^2 > 0,99$), (tableau 31) pH= 9 et 3.

Les rapport entre la surface du matériau couverte par le bleu de méthylène (S_{BM}) et la surface spécifique BET (S_{BET}) du charbon actif proposé sont regroupés dans le tableau 31. Ce rapport de recouvrement augmente avec X_P et avec le pH. Quelque soit la valeur du pH, le taux de recouvrement de bleu de méthylène est supérieur à la proportion en mésopores-macropores. En plus, l'échantillon AC1 qui est principalement microporeux, la différence entre le taux de recouvrement (92.7% à pH=9 et 63.5 à pH=3) et la proportion en mésopores-macropores (9%) est mise en évidence. Ceci indique que les molécules de bleu de méthylène ne remplissent pas le volume mésopores-macropores des charbons actifs préparés. Pour tous les charbons actifs, le taux de recouvrement de bleu de méthylène est supérieur à la quantité mésopores-macropores, ce qui indique que les molécules de bleu de méthylène sont

principalement adsorbées dans les micropores en accord avec les travaux de Graham [102] qui mentionna une taille de pore minimale de 1,33 nm nécessaire pour l'adsorption du bleu de méthylène et l'étude de Kasaoka et al. [103] qui ont rapporté que l'adsorption se produit seulement lorsque le diamètre de pore est environ 1,7 fois plus grand que la largeur des molécules ($>1,4$ nm pour la molécule de bleu de méthylène), ainsi, le bleu de méthylène qui n'est plus capable de pénétrer dans les pores de diamètre $<1,0$ nm est supposé accéder aux micropores plus larges (c'est-à-dire aux super micropores) dans les charbons étudiés. Pour tous les charbons actifs, les volumes du bleu de méthylène fixés (en supposant un volume de $1,48 \times 0,6 \times 0,19 \text{ nm}^2$ estimé par Chemsketch) sont légèrement inférieurs aux volumes des supermicropores déterminés par la TDP (DFT) entre 1,3 et 2 nm (tableau 31), ce qui confirme que l'adsorption de B.M. se produit probablement dans ces supermicropores plus larges.

L'adsorption peut aussi être expliquée par une interaction électrostatique entre la molécule de colorant ionique et la surface chargée du substrat. A $\text{pH} = 9$, les charbons actifs sont négativement chargés ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$) et positivement chargés à $\text{pH} = 3$ ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$). Comme l'attraction électrostatique se fait à un pH basique, l'adsorption augmente ; la capacité d'adsorption la plus élevée est observée à $\text{pH} = 9$. La force d'interaction électrostatique à un pH donné dépend de la charge négative à la surface du charbon actif, donc des valeurs de pH_{zpc} . Plus les valeurs de pH_{zpc} sont faibles sur charbon acide plus la force électrostatique à un pH donné est grande entre le bleu de méthylène et les matériaux carbonés. L'adsorption du bleu de méthylène ne peut être contrôlée seulement par des interactions électrostatiques. Les valeurs de la constante de Langmuir (tableau 31) diminuent lorsque le pH change de 9 à 3. Cette diminution peut être expliquée par le changement de l'interaction électrostatique à $\text{pH} = 9$ à l'interaction dispersive à $\text{pH} = 3$. En effet, Faria et al. [104] ont attribué la capacité d'adsorption élevée des colorants cationiques sur les charbons actifs alcalins à des interactions dispersives entre les électrons conjugués libres des molécules du colorant et les électrons π délocalisés à la surface de ces charbons actifs. Les électrons π entre les couches de graphène sont aussi décrits en leurs sites basiques de Lewis (donneurs d'électrons) Faria *et al.* et Qiar *et al.* [105] ont montré que les charbons actifs basiques prescrivent encore des performances meilleures que les charbons actifs acides pour l'adsorption de colorants cationiques. Tandis que la surface du charbon est riche en groupes oxygénés tels que les carboxyliques ou lactoniques, l'effet attracteur de ces groupes peut diminuer la densité des électrons π sur la couche de graphène, ce qui aboutit à une diminution des sites basiques de Lewis. Ainsi à $\text{pH} = 3$ lorsque les interactions dispersives sont prédominantes, l'acidité des charbons tend à entraver l'adsorption

du bleu de methylene dans des charbons plus acides (AC1/1 et AC2/1) une partie des sites d'adsorption (sites *basaux*) pourrait être déplacée de la couche de graphène vers les groupements fonctionnels oxygénés au bord des couches qui interagissent faiblement avec les molécules du bleu de methylene.

La figure 84 montre que la différence entre les valeurs de q_m et à pH = 9 et à pH=3 est proportionnelle à la teneur en oxygène des charbons actifs préparés (*i.e.* acidité). Ceci est dû au fait que les groupements oxygénés présents à la surface des charbons actifs tendent à augmenter la force de l'interaction électrostatique à pH = 9.

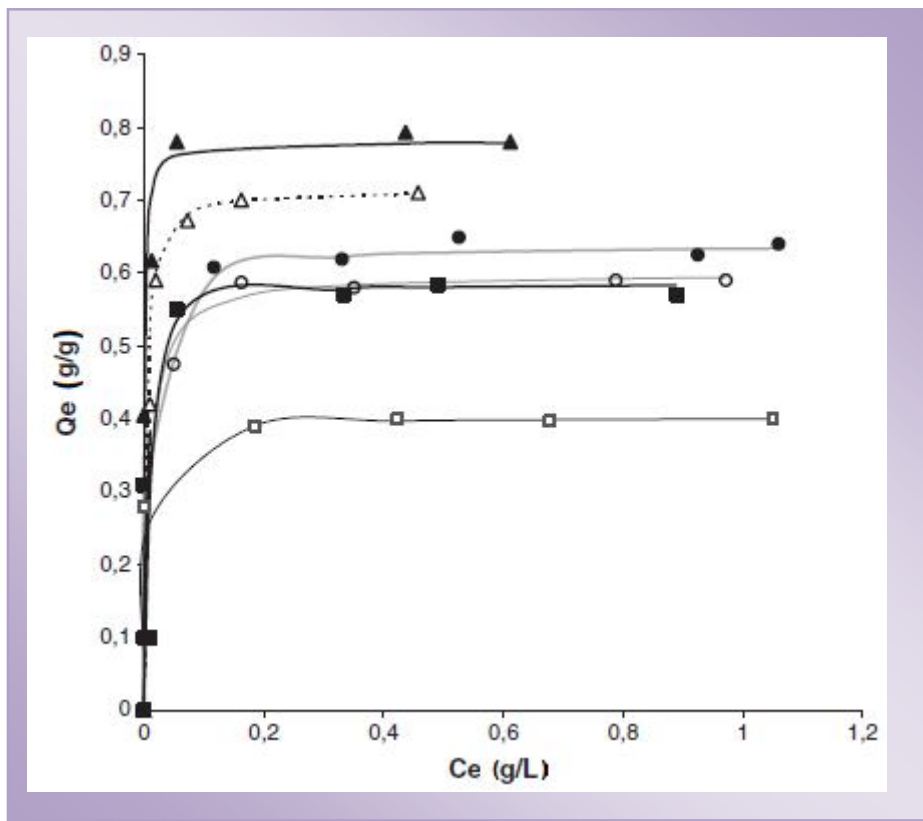


Figure 83. Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène à pH = 9 (symboles pleins ■, ▲, et ●) et pH = 3 (symboles vides : □, △ et ○) et 25 ° C de bleu de méthylène sur les charbons actifs : AC 1 / 1 (■ et □), AC 2 / 1 (▲ et △), et AC 3 / 1 (● et ○). Model de Langmuir (lignes pleines à pH = 9 et lignes en pointillées à pH = 3).

Tableau 31. Paramètres de Langmuir des isothermes d'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif et des surfaces de matériaux couverts par des molécules du bleu de méthylène. Les ratios de couverture de bleu de methylene et de méso-et macro-pores à l'égard de la surface spécifique BET sont mentionnés.

Charbon actif	Paramètres du modèle de Langmuir		Aire de Surface recouverte par le bleu de Méthylène	rapport de recouvrement du bleu de Méthylène	taux de recouvrement des Mésopores et Macropores	Volume occupé par le bleu de Méthylène	Volume des supermicropores dans le domaines [1.3–2] nm
	Q_m (g.g ⁻¹)	k_L (L.g ⁻¹)	S_{MB} (m ² .g ⁻¹)	S_{MB}/S_{BET} (%)	S_{ext}/S_{BET} (%)	(m ³ .g ⁻¹)	(m ³ .g ⁻¹)
AC1/1 pH=3	0,402	181	1108	63,5	9	0,144	0,246
AC1/1 pH=9	0,587	187	1617	92,7	9	0,210	0,246
AC2/1 pH=3	0,715	753	1970	96,7	38	0,256	0,344
AC2/1 pH=9	0,780	266	2149	>100	38	0,279	0,344
AC3/1 pH=3	0,599	107	1650	>100	43	0,214	0,256
AC3/1 pH=9	0,639	111	1760	>100	43	0,228	0,256

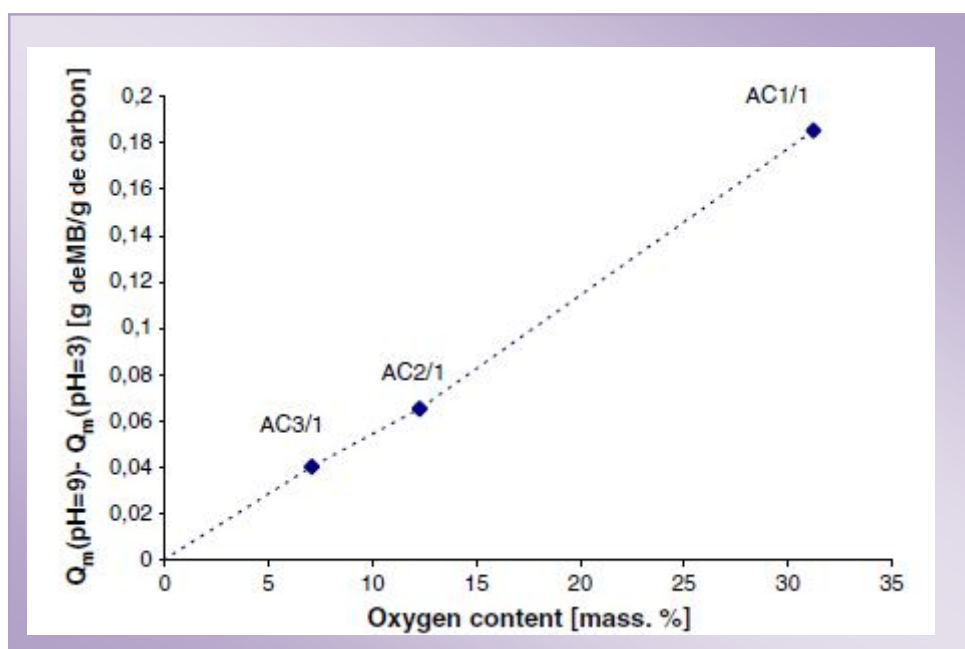


Figure 84. Différence entre les capacités d'adsorption maximum de bleu de methylene (Q_m) mesurée à pH= 9 et pH = 3 en fonction de la teneur en oxygène des charbons actifs préparés à partir de feuilles d'artichaut (AC1 / 1, AC2 / 1)

Conclusion

Cette étude a été consacrée à la valorisation d'un déchet végétal existant en abondance sur le territoire national pour exploiter d'une part à l'obtention d'un charbon actif issu des tiges et des feuilles d'artichaut et d'autre part à la préparation du bioéthanol après expression de jus des tiges. Le charbon actif issu des tiges est appliqué à l'élimination d'un colorant organique qui est le rouge de NYLOSANE et le charbon issu des feuilles est appliqué à l'élimination d'un deuxième colorant organique le bleu de méthylène.

Le traitement des tiges et les feuilles consistaient à la préparation d'un charbon actif par activation chimique, à l'acide phosphorique suivi des méthodes de caractérisation afin de le comparer avec les propriétés du charbon commercial d'Aldrich. Les méthodes de caractérisation entamées sont les suivantes.

■ La capacité d'adsorption pour le rouge de NYLOSANE est 370 mg/g pour 'Aldrich' et de 250 mg/g pour les tiges d'artichaut; néanmoins il demeure très performant.

■ La capacité d'adsorption pour le BLEU DE METHYLENE est de 780mg/g pour l'échantillon AC2/1 dont le rapport est de 200 0/0.

■ L'indice d'iode pour le charbon des tiges est de 660 mg/g ce qui indique la présence des micropores.

■ L'étude des feuilles montre qu'un nouvel adsorbant riche peut être préparé à partir des feuilles d'artichaut à travers une activation à l'acide phosphorique. Les feuilles d'artichaut ont été choisies comme un déchet agricole convenable grâce à son abondance en Algérie et son rejet dans l'environnement sans traitement. Le taux d'imprégnation de l'acide H_3PO_4 est un paramètre très important dans le contrôle de la structure en termes de micro-mésoporosité et chimie des surfaces. De faibles taux d'imprégnation (100%) aboutissent à des charbons essentiellement microporeux et des charbons actifs acides tandis que des taux plus élevés (>100%) donnent essentiellement des charbons microporeux-mésoporeux et acides. Les isothermes d'adsorption du BM à la température ambiante sont bien décrites par le modèle de Langmuir et montrent que la quantité de BM adsorbée dans les échantillons à un taux d'imprégnation de 200% est plus importante que dans la plupart des CA commerciaux et les CA étudiés [17, 105, 106], en accord avec la grande surface BET et le volume de supermicropores important obtenu par ces charbons actifs (S_{BET} 2038 m²/g pour le taux 200%). L'adsorption du BM, se produisant dans les supermicropores est contrôlée

principalement par les interactions dispersives à $\text{pH} = 3$ et par les interactions électrostatiques à $\text{pH} = 9$. La nature des phénomènes d'adsorption (dispersives-électrostatiques), dépend des groupements oxygénés à la surface du charbon. La teneur en oxygène dans les charbons actifs peut être réduite en augmentant le taux d'imprégnation de 100 à 300%.

La présence de l'oxygène renforce les interactions électrostatiques et réduit l'interaction dispersive. Les méthodes de caractérisation diverses utilisées dans ce travail montrent que les feuilles d'artichaut peuvent être un matériau prometteur pour la préparation d'un charbon actif viable qui peut être utilisé avec succès dans la lutte contre la pollution.

Références Bibliographiques

- [1]. V. Prigione, G.C. Varese, L. Casieri, C.F. Marchisio, Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3559-3567.
- [2]. A. Ozer , G. Dursun, Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 262–269.
- [3]. X.S. Wang, Y. Zhou, Y. Jiang, C. Sun, The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 374–385.
- [4]. B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, A. Addou, Adsorption of Methylene Blue and iodine from aqueous solutions by a desert *Salsola Vermiculata* species, *Bioresource Technology* 99 (2008) 8441-8444.
- [5]. K.R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, Dye removal using low cost adsorbent, *Wat. Sci. Tech.* 36 (1997) 189-196.
- [6]. V. Meyer, F.H.H. Carlsson, R.A. Oelmann, Decolourisation of textile effluent using a low cost natural adsorbent material, *Wat. Sci. Tech.* 16 (1992) 1205.
- [7]. H. Lata, V.K. Garg , R.K. Gupta, Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using parthenium hysterophorus: An agricultural waste, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 653–658.
- [8] A. Veksha; E. Sasaoka; MD. Azhar Uddin, The influence of porosity surface oxygen groups of peat-based activated carbons on benzene adsorption from dry and humid air, *Carbon* 47 (2009) 2371-2378.
- [9]. M. Valix, W. H Cheung, G. McKay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere* 56, (2004) 493-501.8) 1085-1097.

- [10]. T. Karthikeyan, S. Rajgopal and Lima Rose Miranda, Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 124 (2005) 192-199.
- [11]. N. Benderdouche, B. Bestani, B. Benstaali, Z. Derriche, Enhancement of the adsorptive properties of a *Salsola Vermiculata* desert species, *Adsorption Science and Technology* 21(2003) 739-750.
- [12]. I. Kula, M. Ugurlu, H. Karaoglu, A. Celik, Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation, *Bioresource Technology* 99 (2008) 492-501.
- [13]. R.M. Suzuki, A.D. Andrade, J.C. Sousa, M.C. Rollemberg, Preparation and characterization of activated carbon from rice bran, *Bioresource Technology* 98 (2007) 1985-1991.
- [14]. I.A. Rahman, B. Saad, S. Shaidan, E.S. Sya Rizal, Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process *Bioresource Technology* 96 (2005) 1578-1583
- [15]. Y. Sudaryanto, S.B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso, S. Ismadji, High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresource Technology* 97 (2006) 734-739.
- [16]. E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel* 87, (2008) 3278-3285.
- [17]. A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. Bencheikh, Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, Duclaux L., Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *J Hazard Mater.* 175 (2010) 779-788.
- [18]. W. Heschel, E. Klose, On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon, *Fuel* 74 (1995) 1786-1791.
- [19]. S. Kim, B.E. Dale, Global Potential Bioethanol Production from Wasted Crops and Crop Residues, *Biomass and Bioenergy* 26 (2003) 361-375.
- [20]. P.J.M. Suhas, M.M.L. Carrott, Ribeiro Carrott, Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2301-2312.

- [21]. O. Ioannidou, A. Zabanistou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production- A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 1966-2005.
- [22] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso; in: *Activated Carbon*, Oxford, Elsevier Ltd, 2006, pp.322–349.
- [23] W. Shaobin, Z.H. Zhua, C. Anthony, F. Haghseresht, G.Q. Luc, The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 440–446.
- [24]. M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241, (2004) 15–25.
- [25]. M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation, 36 (1998) 1085-1097.
- [26] Y. Chisti, “Biodiesel from microalgae,” *Biotechnology Advances*, vol. 25, no. 3, pp. 294–306, 2007.
- [27]. Déchets industriels. Loi, du 15 juillet 1975.France
- [28] Actualité des déchets 14 janv. 2011.France
- [29]. Omar Bouras. Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Ph, D, thèse, E.D.S.T.S, Université de limoges, 02-2003.
- [30]. International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem*, 57(1985), 63.
- [31]. Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l’adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse, 2007.
- [32]. Reid, M.S. Ethylene in post-harvest technology, in A.Kadar (ed.) *Postharvest Technology of Horticultural Crops*. Oakland : University of California 1985.
- [33]. Cho, E.H., and Pitt, C.H. 1983. The adsorption of Gold and Silver Cyanide from Solution by Activated Charcoal, *Gold, Silver, Uranium, and Coal Geology, Mining, Extraction and the Environment*, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, NY., 114-133.
- [34]. Ashford, R.D. 1994. *Ashford’s Dictionary of Industrial chemicals*. London. Wavelength.

- [35]. Young, C.T. 1996. Nuts. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 17: 521-579.
- [36] Mohammed Abdelbassat SLASLI. Thèse de doctorat. « Modélisation de l'adsorption par les charbons actifs microporeux : Application théorique et expérimentale », université de Neuchâtel, 2002.
- [37]. Radke, C.J. and Prausnitz, J.M. Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution on Activated Carbon. Industrial Engineering and Chemistry Research; 11, 445(1972).
- [38] Slejko, F.L. Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York 1985..
- [39] Suzuki, M. Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam 1990..
- [40] Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. Bioresource Technology 99 (2008) 6214–6222.
- [41] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005.
- [42] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3, 822,218(1974).
- [43] Acemioglu, J. Colloid Interface Sce.274 (2004).
- [44] P. K Malik, Dyes pigments 56 (2003) 239-249.
- [45] : Raoul CALVET, Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole, (2003).
- [46]: Travis, C.C. Etnier, E.L, 'A survey of sorption relationships for reactive solutes'. Journal of Environmental Quality,(1981).10,3-17.
- [47] Y.S.HO, G. Mc Kay, Process Biochem.34 (1999) 451-465.
- [48]: F-C. WU, R-L. Tseng And R-S. Juang. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. Environnemental Technologie. Vol .22. pp. 721-729.

- [49]. S. Ba, VNA. 17BR, L. S. DEMING, W. S. DEMING, E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc., 62 (1940), p. 1723.
- [50]. S. BRUNAUER, « The adsorption, of gases and vapours », University Press, Princeton (1943).
- [51] S. J. GREGG, K. S. W. SING, n Adsorption, surface area and porosity », Academic Press (1967), 372 pp.
- [52] J. M. THOMAS, W. J. Tnosie.s, ((Introduction. to the principles of heterogeneous catalysis », Academic Press (1967), 544 pp.
- [53] J. E. Gna,mAxx, n Catalyse heterogerie e, Monographie Dunod, Paris (1959), 230 pp.
- [54] D. M. YOUNG, A. D. CROWELL, s Physical adsorption of gases *, Butterworths, London (1962), 426 pp.
- [55] B. P. BERING M. M. Dumrnag, V. V. SERPINSKY, J. Colloid and Interface Sci., 21 (1966), p. 378 It 393.
- [56] Livre Sciences et Technologies des Poudres 1.21. By No-ND décembre 2008.
- [57] Mémoire de magister M^{elle} LARDJANE Soumia, Etude des propriétés électroniques et magnétiques des oxydes de semiconducteurs sous forme de couche minces, (2008)
- [58] Bansal, R. C. Donnet, J.-B. & Stoeckli, F. Active Carbon (Marcel Dekker, New-York). (1988).
- [59] Arriagada, R., Garcia, R., Molina-Sabio, M. & Rodriguez-Reinoso, F, Effect of steam activation on the porosity and chemical nature of activated carbons from Eucalyptus globulus and peach stones Microporous Materials 8, 123-130. (1997).
- [60] Tancredi, N. Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J. & Rodriguez,, Activated carbon from Uruguayan Eucalyptus Wood, Fuel, 75, N° 15, 1701-1706. (1996).
- [61]. Kumar, K., Kothari, R. & Bohra, J. N. Carbon 35, 703-713. (1997).
- [62] Lillo-Rodenas, M. A. Cazorla-Amoros, D. & Linares-Solano, A. understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH Carbon 41, 267-275. (2003)

[63] Tsutomu Nagaoka, Yoshihisa Uchida, Kotaro Ogura. Uptake of alkali and alkaline earth metal ions into electrochemically pretreated glassy carbon fibres by flow-through electrolysis, *Analytica Chimica Acta*, [Volume 220](#), 269–274, 1989.

[64] Helene LE Pape, S 2003. Etude des propriétés germicides de fibres de carbone activé « Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion ». Ph.D, thèse, E.D252.S.T.S, Université de Limoge.

[65] Michele Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University. F (2002).

[66]. H.P. Boehm, E. Diehl, w. Heck, R. Sappok. Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons. *Angew. Chem. Int. Ed* 3, 669. (1966).

[67]. V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Processing Technology*, (2000).

[68]. V. Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon

[69] Meenakshi Goyal, Sukhmehar Singh and Roop C. Bensal. D 2004. Equilibrium and Dynamic Adsorption of Méthylène Blue from Aqueous Solution by Surface Modified Activated Carbons. *Journal of Carbon Science* Vol.5, pp. 170-179.

[70] Sophie Gendrault Derveaux. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de doctorat ès science en biochimie. (2004).

[71] Smith A.L. *Applied infrared spectroscopy*. Jhn Wiley and sons, New York, 1-3 (1979).

[72] DUGAS, Hermann. Fermentation [En ligne], adresse URL : <http://www.esi.umontreal.ca/~dugas/CHM3521/agro-fermen.pdf>

[73] Sherbroue. Guide de brassage, [En ligne], adresse URL : <http://www.gcm.usherb.ca/Sherbroue/MAIN/index.html>.

- [74] BRODHAG, Christian. Fermentation), [En ligne], adresse URL :
http://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich18_2.htm.
- [75] GEORGE, Jean-Martin et Frédéric Meister. Les levures en action : la fermentation de la bière, [En ligne], adresse URL : <http://www.calixo.net/jmg/tpe/fermentation>
- [76] HUOT, Richard and ROY, Gérard-Yvon. Chimie organique, Notions fondamentales, Les Éditions Carcajou, 1994, 574 pages.
- [77] E. LAPOINTE, Robert. Précis de chimie de la cellulose, Centre collégial de développement de matériel didactique (CCDMD), 1997, 179 pages.
- [78] MARCHAL, L. M. and associates. The Effect of Process Conditions on the α -Amylolytic Hydrolysis of Amylopectin Potato Starch: An Experimental Design Approach, Biotechnology and Bioengineering, vol. 62, no. 3, 5 février, 1999.
- [79] RAETZ, Éric and BAUER, Werner. Fermentation et technologie enzymatique, École polytechnique fédérale de Lausanne, s.d. Les Éditions Carcajou, 1994, 574 pages.
- [80] HIMMEL, Michael E., BAKER, John O. and OVEREND, Ralph P. Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production, ACS Symposium Series 566, 1994.
- [81] SMOOK, G. A. Manuel du technicien et de la technicienne en pâtes et papiers (Traduction de Handbook for Pulp and Paper Technologists), Centre collégial de développement de matériel didactique (CCDMD), 1998, 456 pages.
- [82] HART, Harold and CONIA, Jean-Marie. Introduction à la chimie organique, Dunod,
- [83] Jean-Guy Pilon. Opérations fondamentales IV, hiver 2002, page 22.
- [84] Jean-Guy Pilon. Opérations fondamentales IV, hiver 2002, page 24
- [85] Peter William Atkins. Éléments de chimie physique, 2^e édition, Paris, De Boeck Université, 1998, page 200.
- [86] Peter William Atkins. Éléments de chimie physique, 2^e édition, Paris, De Boeck Université, 1998, page 101.
- [87] Exploitation des tiges d'artichaut] Melle. Bouhadjar diplôme d'ingénieur 2009

- [88]. C.A. Toles, W.E. Marshall, M.M. Johns, L.H. Wartelle, A. McAloon, Acid-activated estimated cost of production, *Bioresource Technology* 71 (2000) 87–92.
- [89]. M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon* 37 (1999) 1215–1221.
- [90] H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon* 40 (2) (2002) 145–149.
- [91]. K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, Adsorption properties and microstructure of activated carbons from agricultural by-products by stream pyrolysis, *Carbon* 32 (1994) 693–702.
- [92]. ASTM, Standard test method for determination of iodine number of activated carbon, *ASTM Annual Book*, vol. 4, 1999, pp. D4607–D46948, Section 15.
- [93]. Jagiello, J.P. Olivier, A simple two-dimensional NLDFT model of gas adsorption in finite carbon pores. Application to pore structure analysis, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 19382–19385.
- [94]. C. Pelekani, V.L. Snoeyink, Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon* 38 (2000) 1423–1436.
- [95]. P.T. Hang, G.W. Brindley, Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities, *Clays and Clay Minerals* 18 (1970) 203–212.
- [96]. M. Molina-Sabio, F. Caturla, F. Rodriguez-Reinoso, Influence of the atmosphere used in carbonization of phosphoric acid impregnated peach stones, *Carbon* 33 (1995) 1180–1182.
- [97]. F. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids, Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London, 1999, pp. 165–189.
- [98]. J. Zawadzki, Infrared spectroscopy in surface chemistry of ethylene, in: P.A. Throver (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21, Marcel Dekker, New York, 1989, pp. 147–386.
- [99]. A.M. Puziy, O.I. Poddubnyaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tascon, Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties, *Carbon* 40 (2002) 1493–1505.

- [100]. S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, Carbonization mechanisms resulting from intumescence. II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate–pentaerythritol fire retardant system, *Carbon* 33 (3) (1995) 283–294.
- [101] Y.R. Lin, H. Teng, Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration, *Microporous and Mesoporous Materials* 54 (2002) 167–174.
- [102] D. Graham, Characterization of physical adsorption systems III. The separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbons, *The Journal of Physical Chemistry* 59 (8) (1955) 896–900.
- [103] S. Kasaoka, Y. Sakata, E. Tanaka, R. Naitoh, Preparation of activated fibrous carbon from phenolic fabric and its molecular sieve properties, *International Chemical Engineering* 29 (1) (1989) 101–114.
- [104]. P.C.C. Faria, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Research* 38 (2004) 2043–2052.
- [105]. Q. Qian, M. Machida, H. Tatsumoto, Textural and surface chemical characteristics of activated carbons prepared from cattle manure compost, *Waste Management* 28 (2008) 1064–1071.
- [106]. D. Kavitha, C. Namasivayam, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology* 98 (2007) 14–21.
- [107]. K. Nagarethinam, S. Mariappan Meenakshi, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes and Pigments* 51 (2001) 25–40.