

**ETUDE DE LA CARBONISATION
ET L'ACTIVATION DE
PRÉCURSEURS VÉGÉTAUX
DURS ET MOUS**

Thèse présentée à la faculté des sciences par

M^a Elena Fernandez Ibañez

Chimiste diplômée de l'Université de Granada
pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences.

IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Etude de la carbonisation et de l'activation de
précurseurs végétaux durs et mous**

de Mme Elena Fernandez Ibanez

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

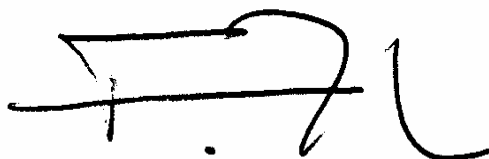
La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

Mmes H. Stoeckli-Evans, D. Hugi-Cleary,
V. Lopez-Ramon (Jaen E),
MM. F. Stoeckli (directeur de thèse) et
A. Guillot (Perpignan F)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 6 décembre 2002

Le doyen:

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and a long horizontal stroke, representing the name F. Zwahlen.

F. Zwahlen

A mis Padres

Remerciements

Je remercie Monsieur le Professeur F. Stoeckli de m'avoir accueilli dans son laboratoire, d'avoir consacré une partie de son temps à la direction de ce travail ainsi qu'à la confiance qu'il m'a accordée pendant la réalisation de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à Madame le Professeur M. V. López Ramón, Madame la professeur H. Stoeckli-Evans et Madame le Docteur D. Hugi-Cleary ainsi qu'à Monsieur Dr. A. Guillot d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse ainsi que pour le jugement de ce travail.

Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire et très spécialement M. Dr. G. Couderc et M. Dr. A. Slasli pour leur collaboration, leur conseils et leur bonne humeur.

Je remercie également les trois étudiantes qu'ont réalisé leur travail de diplôme avec moi et pour la contribution directe ou indirecte qu'elles ont apportée à ma thèse de doctorat : Madame L. E. Perret, Madame M. Fontecha Camara et Madame V. Jaquet.

Je remercie tous mes amis qui m'ont donné leur soutien de près, à Neuchâtel, ou de loin depuis l'Espagne et qui ont contribué avec leurs encouragements à la réalisation de ce travail.

Merci enfin à l'Etat de Neuchâtel de m'avoir octroyé un poste d'assistante.

TABLE DE MATIÈRES

<u>1.</u>	<u>INTRODUCTION GENERALE.....</u>	<u>3</u>
<u>2.</u>	<u>PARTIE THEORIQUE</u>	<u>9</u>
2.1.	TRANSFORMATION D'UN MATERIEL VEGETAL EN CHARBON ACTIVÉ.....	9
2.1.1.	CONSTITUTION DES MATERIAUX VEGETAUX.....	9
2.1.2.	TRANSFORMATIONS CHIMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES PENDANT LA PYROLYSE.....	12
2.1.3.	L'ACTIVATION : TRANSFORMATIONS CHIMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES INTERVENANT DANS L'ACTIVATION. .	16
2.1.4.	STRUCTURE ET NATURE CHIMIQUE DE LA SURFACE DES CHARBONS ACTIVÉ.....	20
2.1.5.	MODIFICATIONS DU PROCESSUS D'ACTIVATION :	23
2.2.	ETUDE DE L'ADSORPTION PAR DES MATERIAUX POREUX.	24
2.2.1.	APPLICATION DE LA THEORIE DE DUBININ AUX DIFFERENTS TYPES D'ADSORPTION.....	26
<u>3.</u>	<u>PARTIE EXPERIMENTALE.....</u>	<u>35</u>
3.1.	PREPARATION DU CHARBON ACTIVÉ.....	35

3.1.1. PREPARATION DE DECHETS VEGETAUX POUR LE PROCESSUS D'ACTIVATION.	35
3.1.2. LA PREOXYDATION.....	36
3.1.3. LA PYROLYSE.....	37
3.1.4. L'ACTIVATION PHYSIQUE.	38
3.1.5. L'OXYDATION DES CHARBONS ACTIVÉS.....	39
3.2. DESCRIPTIONS DES DIFFERENTES TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	40
3.2.1. CALORIMETRIE D'IMMERSION.....	40
3.2.2. DETERMINATION DES ISOTHERMES GRAVIMETRIQUES.	41
3.2.3. ISOTHERME D'ADSORPTION DE PHENOL À PARTIR DE SOLUTIONS AQUEUSES.	43
3.2.4. METHODES D'ANALYSES THERMIQUES: TG, TPD.	44
3.2.5. ANALYSE FTIR.....	46
<u>4. RESULTATS ET DISCUSSION.....</u>	<u>49</u>
4.1. PREPARATION DES MATERIAUX.	49
4.2. LA PYROLYSE.....	54
4.2.1. ETUDE DE LA PYROLYSE DU NOYAU D'OLIVE A DIFFERENTES TEMPERATURES.	54
4.2.2. ETUDE DE LA PYROLYSE DES MATERIAUX MOUX (PULPE DE POMME).	60

4.2.3. ANALYSE COMPARATIVE DES PYROLYSATS DE PRECURSEURS DURS ET MOUS.....	62
4.2.4. PREOXYDATION D'UN MATERIAU AVANT ET APRES PYROLYSE.....	66
4.3. L'ACTIVATION.....	72
4.3.1. ACTIVATION PHYSIQUE PAR LA VAPEUR D'EAU OU LE DIOXYDE DE CARBONE.....	72
4.3.2. OXYDATIONS DES CHARBONS ACTIVÉS ET SITES OXYGENES DE SURFACE.....	91
4.3.3. ADSORPTION DU PHENOL EN SOLUTION AQUEUSE CONCENTRÉE ET DILUÉE. [38].....	100
<u>5. CONCLUSIONS GENERALES.....</u>	<u>111</u>
<u>6. RESUMEN.....</u>	<u>119</u>
<u>ABSTRACT.....</u>	<u>121</u>
<u>7. ANNEXES:.....</u>	<u>125</u>
<u>8. BIBLIOGRAPHIE.....</u>	<u>135</u>

Introduction

1. INTRODUCTION GENERALE

Ce travail a été réalisé dans le département de Chimie-Physique de l'Université de Neuchâtel. Ce groupe de recherche est dirigé depuis 1971 par le Professeur F. Stoeckli. Le projet commun de recherche du groupe peut être défini comme l'étude de l'adsorption physique des différentes surfaces solides et le traitement et description de l'adsorption par la théorie de Dubinin.

Dans ce cadre le travail ici présenté complète d'une façon explicite la fabrication et caractérisation d'un type de solides poreux hautement utilisés comme le sont les charbons activés.

Le charbon, classiquement utilisé comme combustible, est dernièrement utilisé pour son haut contenu en carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des adsorbants sous la forme de charbon activé.

Brièvement un charbon activé est un matériel solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface.

Les applications principales du charbon activé sont entre autres la purification, décoloration, désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques, alimentaires...etc.

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Elaborer des

charbons activés à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

Différentes études ont montré [1, 2, 3] la production et la caractérisation de charbons activés provenant d'une vaste sorte des matériaux de différentes origines végétales.

Une étude en profondeur de la littérature nous amène aux conclusions et limitations suivantes :

1. D'un côté on se trouve avec l'impossibilité de faire une optimisation dans le protocole d'élaboration dû à la diversité de méthodes, de conditions et de différents paramètres trouvés.

Ceci nous a inspiré à faire ici une étude expérimentale facilement applicable à l'échelle industrielle.

2. Dans l'autre côté très peu d'études [4] tiennent compte de la composition chimique spécifique des matériaux utilisés. De cette façon la recherche est limitée à une application superficielle, plus centrée sur les résultats que sur la compréhension des processus internes des matériaux.

On a donc trouvé intéressant de montrer comment se déroule la transition d'un matériau végétal à un charbon activé.

Dans ce contexte nous pouvons définir comme objectifs principaux de ce travail :

- *La fabrication et différenciation des charbons actifs provenant des différents matériaux de déchet végétal. La caractérisation de leur porosité et de leurs groupes fonctionnels à la surface.*
- *Arriver à mieux comprendre la relation qui existe entre leur structure microporeuse et les différents paramètres utilisés pour leur fabrication.*

Pour arriver à ces objectifs principaux on fixe les objectifs secondaires suivants :

-Etudier en profondeur la transformation de la matière végétale en charbon sous atmosphère inerte, en utilisant différentes températures de carbonisation.

-Etudier comment les différents paramètres vont influencer la structure poreuse avec un grand nombre de techniques.

-Essayer d'établir comment nous pouvons obtenir un charbon prédéfini en changeant les paramètres utilisés pour sa fabrication.

- Etablir au moyen des oxydations comment a lieu les transformations de la nature chimique de la surface d'un charbon activé.

Ce travail montre une différenciation du matériau végétal à partir de sa composition chimique ainsi que l'obtention de la surface poreuse optimal dans les conditions de production utilisées.

Partie Théorique

2. PARTIE THEORIQUE

2.1. TRANSFORMATION D'UN MATERIEL VEGETAL EN CHARBON ACTIVÉ.

2.1.1. CONSTITUTION DES MATERIAUX VEGETAUX

Une paroi cellulaire végétale est constituée essentiellement de quatre composants : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et des pectines.

La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques.

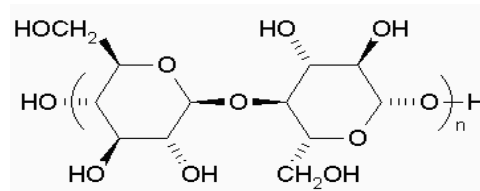


Figure 1 : représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) de glucose (cellulose).

A cause de cette orientation, la conformation de la structure globale est sous une forme linéaire (Figure 1). Plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées «micelles». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogène pour former les « microfibrilles » de quelques microns de diamètre.

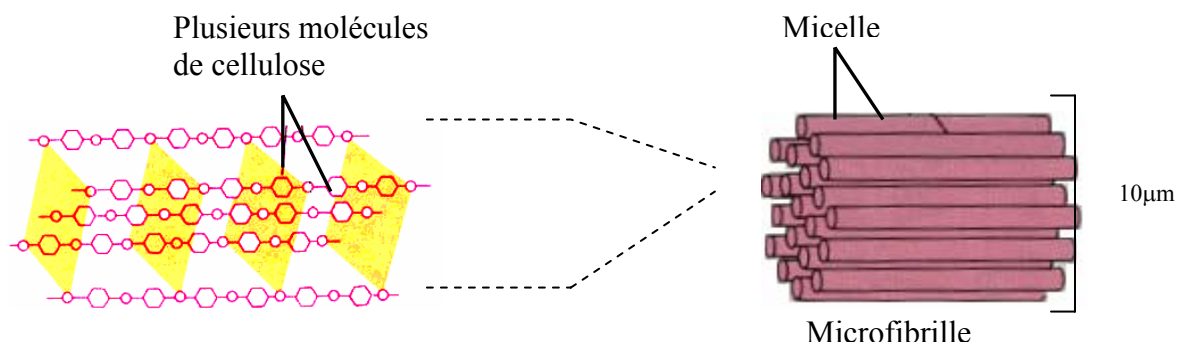


Figure 2 : structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en microfibrilles. [5]

L'hémicellulose et les pectines sont perpendiculaires à ces microfibrilles et se disposent en formant un réseau.

L'hémicellulose est constituée d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylane, liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques. L'épine dorsale de l'hémicellulose est similaire à celle de la cellulose mais peut avoir des liaisons croisées d'hexoses (glucoses, mannoses, galactoses) et/ou de pentoses (xylozes et arabinoses) et également d'acides aromatiques.

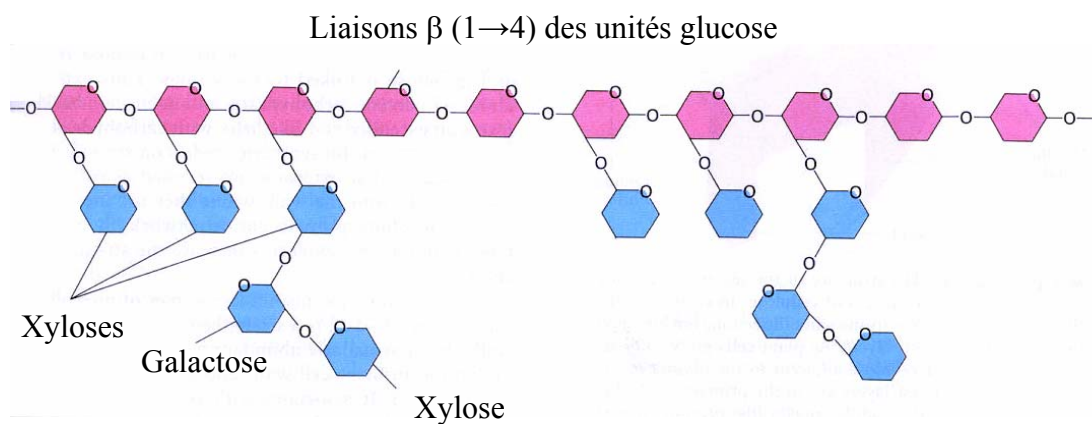


Figure 3 : structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu. [5]

L'hémicellulose est liée à la cellulose par des liaisons hydrogène situées à la surface des microfibrilles. Les pectines et l'hémicellulose sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales.

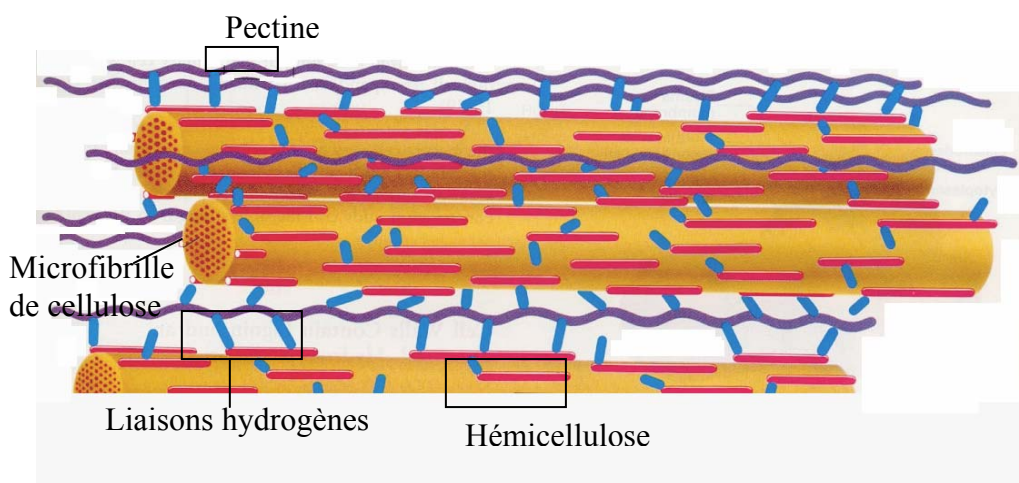


Figure 4 : Structure et interconnexions des polymères majeurs dans la paroi de cellules végétales. [5]

Pour définir le quatrième composant, la lignine, il faut savoir que la paroi cellulaire des cellules végétales est divisée en trois parois secondaires proches de la cellule qui s'appellent S_1 , S_2 et S_3 (Figure 5) constituées principalement de cellulose, d'hémicellulose et d'une proportion de lignine inférieure à 20%. La différence entre les trois parois secondaires est due à la différence de direction des fibrilles de cellulose.

Si on continue vers l'extérieur, après les parois secondaires, se trouve la paroi primaire constituée de l'hémicellulose, de pectines et d'un pourcentage approximatif de 50% en lignine.

Pour finir, on arrive à la lamelle mitoyenne qui contient environ 70% de lignine. Cette dernière est un polymère insoluble dans l'eau, formé de radicaux phénoliques (Figure 6). La lignine est un matériel de soutien spécialement abondant dans le bois, où elle se trouve également en proportions importantes dans les parois primaires et secondaires.

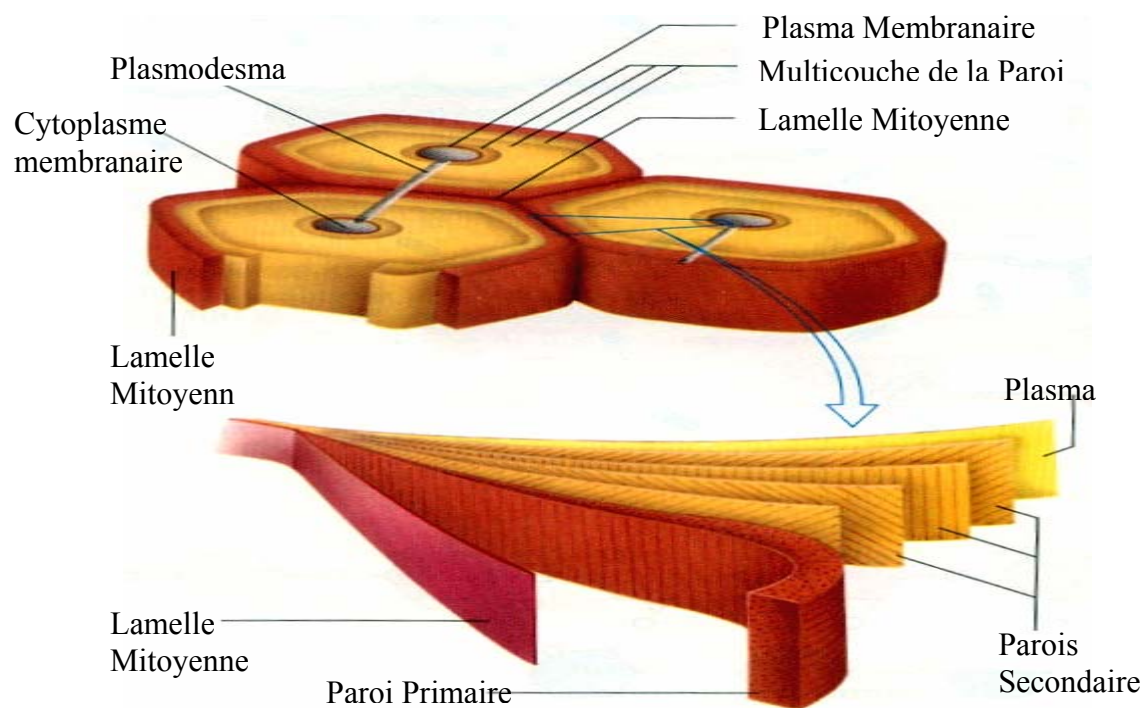


Figure 5 : Structure d'une paroi cellulaire végétale. [5]

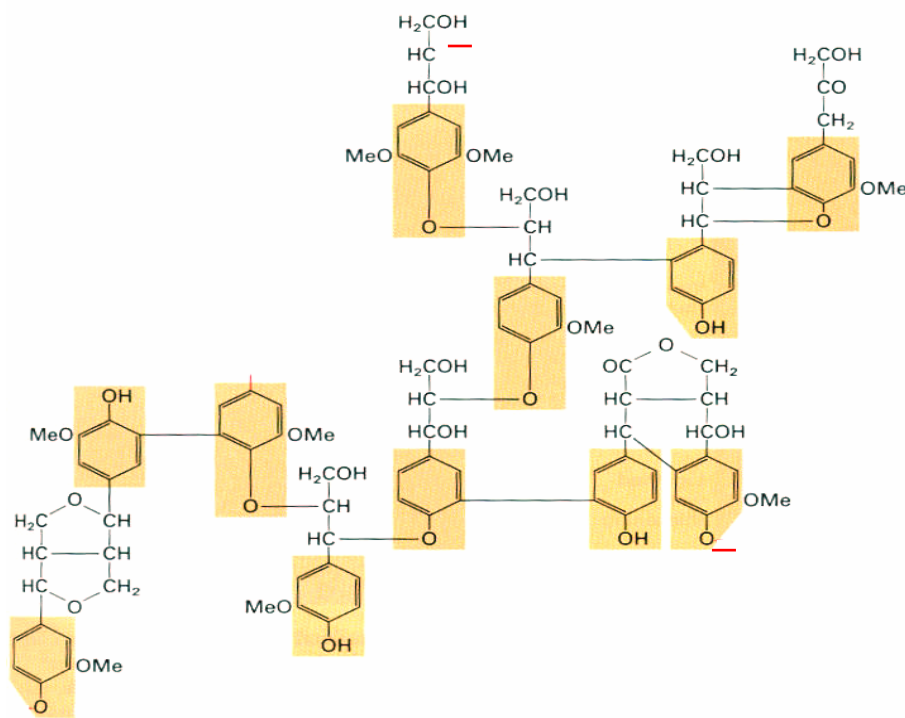


Figure 6 : Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes. [5]

Chacun des composants décrits ici se trouve dans les végétaux dans une proportion spécifique. Ainsi, la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine peut déterminer dans une certaine mesure les propriétés d'un charbon activé obtenu à partir d'un matériel végétal donné.

2.1.2. TRANSFORMATIONS CHIMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES PENDANT LA PYROLYSE.

2.1.2.1. Décomposition thermique des matériaux végétaux.

Il a été montré par Tang et Bacon [6] que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans un domaine de températures bien défini. Avec l'utilisation de techniques telles que la spectroscopie d'absorption, la diffraction des rayons X (RX), l'analyse thermogravimétrique, l'étude de l'évolution des gaz pendant la décomposition

thermique ainsi que l'étude des propriétés physiques, ces auteurs ont postulé un mécanisme de conversion de la cellulose en carbone. Ce mécanisme consiste en quatre étapes successives : (a), la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150°C ; (b), la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C ; (c), la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400°C ; et finalement, (d), l'aromatisation à partir de 400°C, qui abouti à la formation des couches de type graphitique. Tang et Bacon ont simplifié le mécanisme et toujours travaillé avec des vitesses de chauffage assez douces.

Cependant, nous pouvons admettre que la décomposition thermique des végétaux est le résultat de la décomposition séparée de chacun de ses composants. On peut donc suivre ce processus par trois grandes étapes : décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260°C, suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350°C et finalement la dégradation de la lignine entre 280 et 500°C [7].

Si le chauffage a lieu sous atmosphère oxydante, on réalise une combustion du matériau. A la fin de cette combustion, on obtient une quantité de produits inorganiques solides : les cendres (on exprime la composition des cendres en pourcentage du poids initial). Cette quantité de masse (entre 0 et 15%) sera toujours présente dans nos produits.

Si le chauffage a lieu sous atmosphère inerte, on parle de pyrolyse.

2.1.2.2. Pyrolyse

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux).

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation.

Pour bien connaître la pyrolyse, nous entreprenons réaliser une étude systématique de notre produit obtenu dans des conditions bien définies. Les connaissances ainsi acquises seront consacrées, à posteriori, à une application centrée sur l'optimisation de la pyrolyse, c'est-à-dire, le développement des techniques qui permettent de contrôler les différentes transformations depuis le matériau original jusqu'au produit final élaboré.

Dans l'étude de la pyrolyse, il existe une série de facteurs externes (cf. Tableau 1) qui vont influencer le processus de pyrolyse ainsi que d'autres qui dépendent uniquement de la nature du matériau de départ.

Tableau 1 : Facteurs ayant une influence sur le processus de pyrolyse.

Variables externes (propres à toutes les pyrolyses)	Variables internes (propres au matériau)
<ul style="list-style-type: none"> • Vitesse de chauffage ($^{\circ}C/min$) • Température finale ($^{\circ}C$) • Temps de résidence (h ou min) 	<ul style="list-style-type: none"> • Décomposition thermique des composants chimiques ($^{\circ}C$) • Conductivité thermique ($J m^{-1} s^{-1} ^{\circ}C^{-1}$) : taille de particule • Traitements préalables réalisés dans le matériau original

Le produit d'une pyrolyse est fortement influencé par la vitesse de chauffage et par la température finale.

Pour des vitesses de chauffage douces on obtient, en général, peu des composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [7]. Le contraire est observé à mesure que la vitesse de chauffage augmente.

La température finale détermine la perte de masse [8] et l'aspect de la surface du charbon. Pour déterminer la température finale idéale, on tient compte des trois paramètres suivants :

1. Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement (ci-dessous) reste constant.

$$\text{rendement (\%)} = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - (\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}})}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100$$

2. La température finale minimale pour des matériaux végétaux est donnée par la température à laquelle se forment les couches polyaromatiques.
3. Le volume du produit présente une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [8,9].

La valeur de la conductivité thermique est directement liée à la taille de la particule. En conclusion, le temps de résidence minimum nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question.

En dernier lieu, on peut encore signaler le traitement préalable du matériel de départ. Il s'agit du changement de la composition de la surface initiale par une solution aqueuse, d'un réactif chimique (traitement en solution) ou par un traitement gazeux en chauffant à des températures pas trop élevées (traitement sec).

Ces traitements se font dans le but de modifier la composition superficielle. Par cette manipulation, les paramètres qui vont jouer un rôle dans la pyrolyse seront également modifiés [10]. Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendres plus faible.

Pour finir, la carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ vont être modifiés [8] comme suit :

- Enrichissement du carbone et perte des composés volatils.
- Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatiles.
- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière créer un solide rigide.
- Une tendance vers la graphitisation en deux dimensions avec l'incrément de la température et logiquement vers la fermeture de la porosité initiale.

2.1.3. L'ACTIVATION : TRANSFORMATIONS CHIMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES INTERVENANT DANS L'ACTIVATION.

Par *charbons activés* on entend les matériaux carbonés possédant une porosité bien développée et une accessibilité à la structure interne du pore [11].

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « burn-off » (éq. (1))

$$\text{Burn-off (\%)} = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (1)$$

Le taux de « burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation.

Méthodes générales pour l'obtention d'un charbon activé :

1. La gazéification partielle à haute température qui suit la carbonisation, appelée « activation physique » : un matériau avec un haut contenu en carbone est soumis à une pyrolyse et fournit un résidu solide appelé

carbonisat. Sa structure poreuse est rudimentaire, c'est pourquoi on applique un processus d'activation. De cette façon le carbonisat devient un « charbon activé ». Les agents activants les plus utilisés sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, ou une combinaison de ceux-ci.

2. Si l'on ajoute un agent déshydratant à haute température, on obtient, en une seule étape, un produit ayant de bonnes qualités adsorbantes. Cette voie est appelée généralement « activation chimique ». L'agent activant peut être $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , K_2S . Cet agent est ajouté en grande quantité, puis éliminé par lavage.

Nous allons examiner en détail l'activation physique d'un carbonisat en utilisant comme agents activants la vapeur d'eau ou CO_2 sous courant d'azote, à des températures supérieures à $750\text{ }^\circ\text{C}$. A ces températures, la vapeur d'eau et le CO_2 sont des oxydants moyens et éliminent des atomes de carbone sous la forme de CO et/ou de $CO+H_2$ [10].

Gazéification [11]

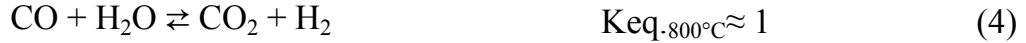
La réaction de base du carbone avec la vapeur d'eau est endothermique, avec la stoechiométrie suivante :



Il en va de même pour la réaction du carbone avec le dioxyde de carbone :



Aux conditions signalées (autour de 800°C) l'eau, sous la forme de gaz, rend possible l'équilibre suivant :



Etant donné que la molécule de CO_2 est beaucoup plus grosse que H_2O , la réactivité dépend aussi de leurs dimensions. Par conséquent CO_2 a une diffusion lente à travers le système poreux, une faible accessibilité aux micropores et en général une cinétique de réaction plus lente.

Les réactions de gazéification, (éq. (2) et (3)), ont des enthalpies positives. Grâce aux hautes températures et aussi qu'à la combustion des produits gazeux CO et H_2 , formés in situ, selon les réactions suivantes (éq. (5) et (6)), vont les rendre favorables:



Indépendamment du type de gaz utilisé dans la gazéification, la combustion du carbone a toujours lieu selon la réaction (éq. (7)) :



On peut constater que le CO_2 ou la vapeur d' H_2O ne donne pas lieu à une « rétro-formation » pendant le processus de formation. On constate également qu'à des températures voisines de 800°C , O_2 réagit plus de 100 fois plus vite que H_2O ou CO_2 [12].

Dans le cas où la réaction est contrôlée chimiquement (c'est-à-dire lorsque CO_2 , O_2 et H_2O sont en concurrence), on observera uniquement la combustion (réaction avec O_2) et un développement nul de la porosité.

Le processus d'activation a effectivement lieu mais une explication plus détaillée doit être donnée.

La réaction d'activation a lieu dans le film de surface qui entoure la particule, c'est-à-dire là où la particule de charbon est en contact avec le courant réactionnel. A cet endroit la réaction est contrôlée par un processus de transfert de masse qui implique une diffusion du CO_2 ou de la vapeur d' H_2O vers le volume du gaz (bulk), même dans le cas du CO_2 et H_2O rétro-formés.

L'égalité entre le transfert de masse et le transfert d'énergie a pour conséquence que la température réelle à la surface du charbon est notamment plus basse que celle dans le flux gazeux.

Cette réaction de gazéification peut aussi être étudiée cinétiquement [13]. On obtient deux expressions analogues de type Langmuir-Hishenwood (éq. (8) et (9)) pour la vitesse de réaction v de la vapeur d' H_2O et du CO_2 avec le C :

$$v(\text{CO}_2) = \frac{k \times p\text{CO}_2}{1 + K_1 \times p\text{CO} + K_2 \times p\text{CO}_2} \quad (8)$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{k \times pH_2O}{1 + K_1 \times pH_2O + K_2 \times pH_2} \quad (9)$$

Où $p\text{CO}_2(\text{atm.})$, $p\text{CO}(\text{atm.})$, $pH_2O(\text{atm.})$ et $pH_2(\text{atm.})$ sont les pressions partielles des gaz, k la constante de vitesse et K_1 et K_2 les constantes de l'équilibre d'adsorption.

En résumé la réaction d'activation physique dépend des facteurs suivants :

- Les caractéristiques du matériau de départ : le contenu en cendres et en volatiles.
- Les conditions de la pyrolyse.
- Le gaz utilisé et sa composition.
- La température et le temps d'activation.

2.1.4. STRUCTURE ET NATURE CHIMIQUE DE LA SURFACE DES CHARBONS ACTIVÉ.

La structure et la nature chimique d'un charbon activé évoluent au long des processus de carbonisation et d'activation.

Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400°C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme de cycles aromatiques condensés. La montée de température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse. En continuant à chauffer, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui provoque une compression sur les parois des différents pores et par conséquent diminue leur volume. Au-delà de 1000°C, on aboutit à une structure cristalline de type graphitique. En revanche l'ordre dans lequel les feuillets sont arrangés est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, turbostratique, est appelée « noir de carbone ».

La structure d'un charbon activé contient des feuillets polyaromatiques, appelés plans basaux, croisés qui contiennent différents groupes fonctionnels. La capacité d'adsorption d'un charbon activé est due à l'existence d'un volume poreux et de groupes fonctionnels à sa surface.

Structure poreuse d'un charbon activé

Dans un charbon activé on peut trouver des pores de différentes tailles. Selon la définition de l'IUPAC [14], la porosité est classifiée de la manière suivante :

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

Seuls les micro- et les mésopores contribuent à la capacité d'adsorption des charbons activés. Les micropores et mésopores sont produits par des burn-off

inférieurs à 50%. Au delà de ce degré d'activation les macropores se forment au détriment des micro- et mésopores.

Dans la théorie de Dubinin la structure poreuse d'un charbon activé est déterminée par les paramètres suivants : le volume de micropore, W_0 , exprimé en cm^3/g , la distribution de la largeur de micropore L [nm] et la surface microporeuse totale, Sm_i [m^2/g].

Le concept de surface microporeuse totale Sm_i (m^2/g) est la surface accessible aux molécules adsorbées et elle est associée à la microporosité de l'échantillon et à la taille de la molécule adsorbée.

Le volume des micropores, W_0 (cm^3/g), est le volume maximum pouvant être rempli par l'adsorbât.

La distribution de la microporosité vient donné pour la fonction dW/dL ($cm^3g^{-1}nm^{-1}$) = $f(L)$ (nm) qui nous donne une distribution de la taille de pore sous la forme d'un histogramme (pour calorimétrie d'immersion) ou une gaussienne (fonction ST-Gamma).

Tous ces paramètres seront traités, sur la base de la théorie de Dubinin dans le paragraphe 2.2 de ce travail.

Nature chimique de la surface d'un charbon activé

A la surface des charbons activés on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement.

Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activés est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [10,15]. Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique.

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O-)Ph'), quinone (O=Ph=O) et lactoniques

(Ph-C=OO-Ph'). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le *pH* en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [10,16].

Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situées aux plans basaux.

Le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et, par conséquent, décroît la basicité à la surface [16,17].

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés [18].

Le caractère acide et/ou basique de la surface d'un charbon activé est étudié par une variété de techniques [19,20]. Dans ce travail nous avons utilisé les techniques et les méthodes suivantes : *pH* en suspension, neutralisation par calorimétrie d'immersion, isothermes gravimétriques dans l'eau, isothermes en solution aqueuse de phénol, TPD (temperature programmed desorption) et FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy).

Les résultats obtenus par neutralisation en calorimétrie d'immersion et par la TPD sont quantitatifs et ils s'expriment en unités de concentration (*mequ. /g*). Pour les isothermes gravimétriques ou en solution, des indications peuvent être obtenues sur la base de la théorie de Dubinin [21]. L'information donnée par le *pH* en suspension et la IR reste qualitative.

2.1.5. MODIFICATIONS DU PROCESSUS D'ACTIVATION :

La nature chimique d'un charbon activé peut être modifiée par une préoxydation [22], avant la pyrolyse, ainsi que par l'oxydation du charbon activé. Schématiquement :

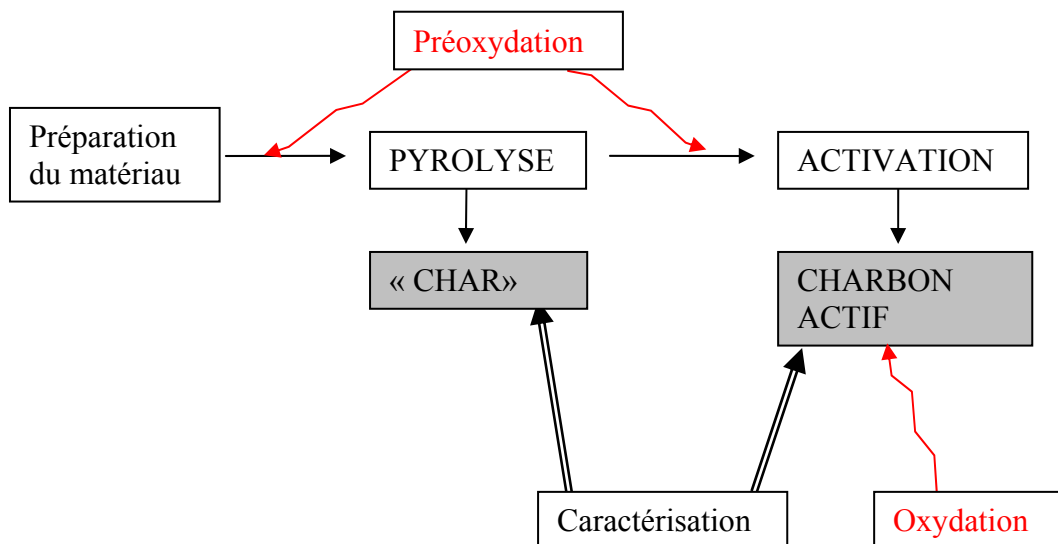


Figure 7 : Schéma de fabrication d'un charbon activé avec les traitements d'oxydation et de préoxydation.

2.1.5.1. Préoxydation.

La préoxydation est un processus d'oxydation aérien du matériau de départ à température relativement élevée (entre 100 et 400°C).

La réaction principale de la préoxydation est la combustion (eq. 7) à la surface externe. Cette réaction est contrôlée par diffusion et par la chimie de O_2 .

Nous avons utilisé la préoxydation pour étudier comme la préoxydation modifie la surface du pyrolysats (Char). Il existe encore peu de travaux relatifs à cette technique [22,23].

2.1.5.2. Oxydations des charbons activés

L'oxydation des charbons activés est réalisée après le processus d'activation. Cette oxydation a lieu avec des agents oxydants par traitement gazeux ou en solution. Dans le cas des oxydation en solution, le peroxydisulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈), le acide nitrique (NO₃H) ou l'eau oxygénée (H₂O₂) sont très utilisés [24].

Le processus d'oxydation conduit principalement à la formation des sites carboxyliques, ou la transformation des sites oxygènes en sites carboxyliques. Nous avons choisi le peroxydisulfate d'ammonium, car il oxyde la surface sans modifier la structure poreuse [24].

2.2. ETUDE DE L'ADSORPTION PAR DES MATERIAUX POREUX.

Nous définissons l'adsorption comme un phénomène à l'interphase :
« On considère une molécule de liquide ou gaz (adsorbat) attirée par une autre située dans un solide (adsorbant), ces deux molécules vont trouver une position énergétiquement plus favorable à l'interphase et ce phénomène est appelé : **adsorption** ».

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimiques ou physiques et on parle alors de chimisorption et physisorption.

Notre étude est centrée sur la physisorption aux interfaces gaz-solide et liquide-solide.

La quantité adsorbée, Na (mol g⁻¹), est fonction de :

- Pour la physisorption gaz-solide ces variables sont la pression, la température du système, le gaz (vapeur) ainsi que la nature du solide.

- Dans le cas de l'interphase liquide-solide les variables sont la concentration de l'adsorbât, la température du système, le soluté (s'il s'agit d'une solution aqueuse) et la nature du solide.

Les forces (énergies) d'adsorption sur une surface ouverte, sont moins importantes que celles dans les micropores. L'adsorption est due au recouvrement des forces d'adsorption sur les deux parois du micropore. Au fur et à mesure que la largeur du pore augmente le potentiel d'adsorption diminue jusqu'à ce que le pore devienne l'analogue de deux surfaces ouvertes.

Pour cette raison, dans un système donné, le remplissage des micropores est la première étape qui a lieu. L'isotherme d'adsorption obtenue est de type I ; caractéristique des charbons microporeux.

Pour les charbons microporeux on rencontre trois types d'isothermes, représentées dans la Figure (8). L'isotherme de type (a) correspond à un charbon exclusivement microporeux avec une distribution de pores dW/dL étroite (en général des tamis moléculaires ou $L < 0.8-1\text{nm}$) par conséquent, une fois que les micropores sont remplis, l'adsorption s'arrête. L'isotherme du type (b) représente l'adsorption d'un charbon avec une distribution de micropore plus hétérogène que pour (a). Finalement si le charbon activé a une large distribution de microporosité et une mésoporosité bien développée l'isotherme obtenue sera du type (c). L'augmentation de N_a , à partir de N_{a_0} , correspond à l'adsorption en multicouche sur la surface externe S_e .

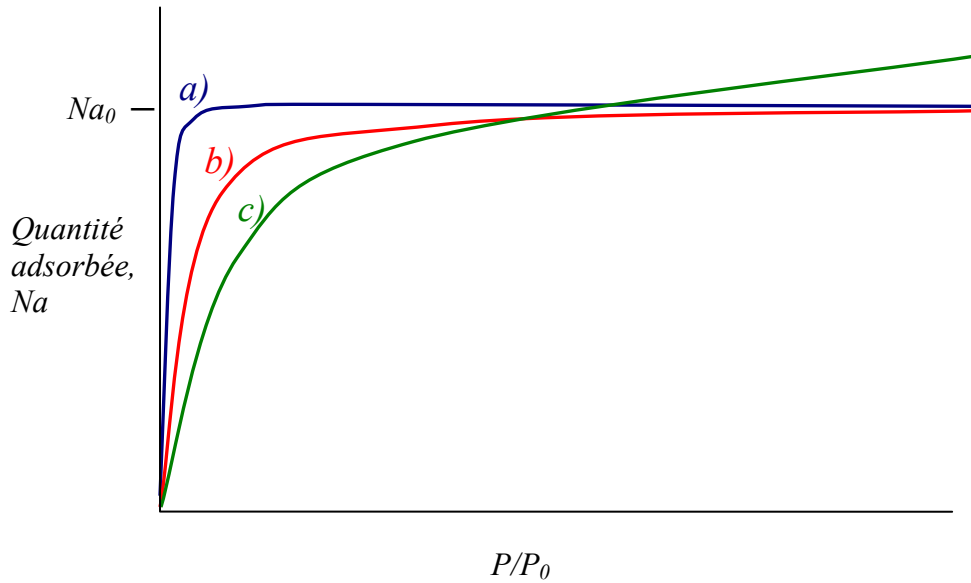


Figure 8 : représentation schématique des trois types d'isothermes du type I.

2.2.1. APPLICATION DE LA THEORIE DE DUBININ AUX DIFFERENTS TYPES D'ADSORPTION.

La théorie de Dubinin [25] postule que le plateau de l'isotherme représente le remplissage du volume W_0 des micropores du solide par l'adsorbat. On admet que le volume molaire de l'adsorbat $Vm^{(a)}$ est voisin de celui du liquide à la température correspondante et par conséquent $W_0 = Na_0 \cdot Vm$.

2.2.1.1. Adsorption gaz-solide : Théorie de Dubinin classique.

L'adsorption gaz-solide est habituellement réalisée à une température inférieure à la température critique de l'adsorbat, ce qui est le cas pour nos mesures d'adsorption.

Sous ces conditions, la différence d'énergie entre la phase liquide à température T et à la pression de saturation du gaz P_0 et l'état adsorbé dans les pores à la même température et à pression d'équilibre P correspond au potentiel de Polanyi (1920), comme est décrit dans l'équation (10).

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (10)$$

On voit que ε est égal à $-\Delta G$, la différence d'énergie libre d'adsorption [26].

Se basant sur le potentiel de Polanyi et de nombreuses isothermes Dubinin et Radushkevich (1947) ont proposé l'équation (11) [27].

$$N_a = N_{a0} \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left(\frac{P_s}{P} \right) \right] \quad (11)$$

Où B est un paramètre dépendant de la structure du solide et β caractéristique de l'adsorbât. Le benzène est pris comme référence avec $\beta(C_6H_6) = 1$.

En 1971 Dubinin et Asthakov ont généralisé l'équation (11) sous la forme (12) [26-28] prise comme conséquence des diverses études réalisées sur des charbons activés et des zéolites et applicable généralement pour les solides poreux.

$$N_a = N_{a0} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (12)$$

où A est le potentiel chimique (éq.13); E_0 est l'énergie caractéristique du système et n (un exposant variable 1.5-3 pour les charbons activés et entre 3 et 6 pour les zéolites). L'exposante est une mesure d'hétérogénéité du système.

$$A = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (13)$$

Il a également été démontré, plus récemment, que pour certaines surfaces (noir de carbone, MnO_2 , etc...) une équation analogue à (13) pouvait s'appliquer. Il s'agit de l'équation Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK) (14).

$$N_a = N_{a0} \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (14)$$

2.2.1.2. Application de la théorie de Dubinin à l'adsorption vapeur d'eau solide.

Les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur les charbons activés sont de types IV or V (Figure 9).

L'adsorption de l'eau dépend fortement de la nature chimique de la surface notamment de la présence des sites hydrophiles. Comme il a été montré récemment [29] pour des charbons activés oxydés l'isotherme d'adsorption d'eau, type IV, peut être décomposée en deux contributions qui suivent l'équation de D.A. (éq. (12)). La première contribution, aux basses pressions relatives est une isotherme de type I reflétant les interactions spécifiques entre l'eau et les atomes d'oxygène dans un rapport 1:1 [30]. La deuxième contribution correspond à une isotherme de type V, qui représente le remplissage avec une hystérèse.

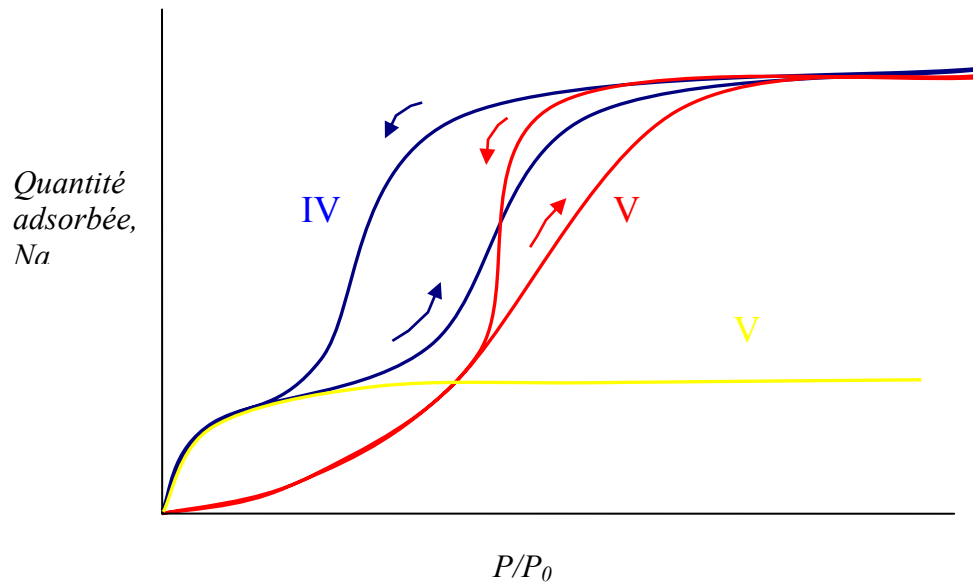


Figure 9 : représentation schématique des types d'isothermes d'eau : type IV comme somme I+V. Les flèches représentent l'adsorption (ascendantes) et la désorption (descendantes).

2.2.1.3. Adsorption de liquides purs par les charbons activés : conséquence thermodynamique de la théorie de Dubinin. Calorimétrie d'immersion.

La calorimétrie d'immersion est décrite théoriquement comme une conséquence thermodynamique dérivée de l'équation de DA (12) [26-28]. Pour le cas de micropores, l'intégrale de la chaleur nette d'adsorption est égale à l'enthalpie d'immersion $\Delta_i H$, dans un liquide donné (éq. (15)).

$$\Delta_i H (J / g) = -N_{a0} \beta E_0 (1 + \alpha T) \cdot \Gamma \cdot (1 + 1/n) \quad (15)$$

où α est le coefficient d'expansion thermique du liquide et $\Gamma (1+1/n)$ est la fonction *Gamma* (tabulée). Pour les charbons activés usuels $n=2$. Si nous considérons également l'immersion de la surface externe S_e , on obtient l'équation (16).

$$\Delta_i H (J / g) = -\beta E_0 W_0 (1 + \alpha T) \cdot \sqrt{\pi} / 2V_m + h_i S_e \quad (16)$$

Le terme *hiSe* représente le mouillage de la surface externe.

2.2.1.4. Adsorption à partir de solutions aqueuses : adsorption du phénol.

L'adsorption des solutés en solution aqueuse est une méthode expérimentale assez simple mais son interprétation reste complexe. On trouve cependant des revues très complètes à ce sujet [18].

Habituellement pour obtenir une isotherme en solution aqueuse, il faut déterminer préalablement la cinétique d'adsorption du soluté, ce qui conduit à la valeur du temps d'équilibre nécessaire pour mesurer l'isotherme en question.

La représentation graphique d'une isotherme en solution considère la quantité adsorbée comme fonction de la concentration à l'équilibre. Les isothermes obtenues sont de type I et la forme spécifique de cette courbe sera déterminée par l'affinité de l'adsorbat vers le soluté, la solubilité et la taille de la molécule de soluté.

Dans notre travail nous examinons en détail les isothermes d'adsorption du phénol complétées par les déterminations correspondantes de calorimétrie d'immersion.

L'adsorption de phénol en solution aqueuse a été largement étudiée [31, 32, 33]. De cette littérature on peut extraire les suivants postulats généraux :

- L'adsorption du phénol ($pK_{a_{20^{\circ}\text{C}}} = 9.89$) sur une surface poreuse dépend du degré de dissociation de l'électrolyte et de la charge superficielle dominante dans la surface solide. Ces deux facteurs sont en relation avec le pH du milieu.
- Il a été montré que l'oxydation superficielle des charbons activés diminue la quantité du phénol adsorbé.

Les mécanismes d'adsorption du phénol sur une surface carbonée en solution aqueuse ont été discutés dans la littérature :

Coughlin et al. [34] indiquent que l'interaction entre la surface du charbon et les composés aromatiques implique des forces dispersives entre les électrons π de l'anneau aromatique et les électrons π des plans basaux de la surface du charbon activé. Les groupes fonctionnels oxygénés enlèvent des électrons à la bande π à la surface du charbon. Une incrémentation de la concentration de ces groupes fonctionnels oxygénés provoque une diminution de la capacité d'adsorption.

Mattson et al. [35] concluent que la réactivité des composés phénoliques est due au système π -électron de l'anneau aromatique, qui se comporte comme accepteur électronique dans un complexe donneur-accepteur.

L'argumentation de Mahajan et al. [36] postule que les molécules de phénol forment des ponts d'hydrogène avec les centres polarisés mais, que l'adsorption pour ces sites doit être complétée avec de l'eau. Ces auteurs ont travaillé avec des graphites et avec des graphites dopés par remplacement avec bore et ont étudié le changement d'adsorption sur eux. La diminution de l'adsorption du phénol pour les charbons oxydés est due à l'incrémentation de la sélectivité pour l'eau et à la diminution des sites d'adsorption et/ou de l'énergie d'interaction. De cette manière les résultats de Mahajan et al. confirment ceux de Coughlin et al.

Kilduff en 1977 [37] propose que les charbons oxydés ont une grande affinité pour l'eau principalement grâce à des associations avec les sites acides.

Il a été montré [21] que l'adsorption sélective de phénol à partir d'une solution aqueuse peut être décrite par une version modifiée de l'équation DRK (paragraphe 2.2.1.1.). Dans cette approche les pressions relatives sont remplacées par les concentrations relatives et l'on obtient (éq.17).

Dans les isothermes en solution on représente X , la quantité de soluté adsorbée par gramme du charbon, en fonction de C_{eq} , la concentration de la solution de phénol à l'équilibre.

$$N_a = N_{a0} \exp \left[- \left(\frac{RT \ln(C_s / C_{equ})}{E_s} \right)^n \right] \quad (17)$$

où C_s est la concentration de saturation du phénol à la température T et E_s est l'énergie caractéristique du système. Pour l'exposant $n=4$ plutôt que $n=2$, l'équation (17) couvre le domaine de $1 \cdot 10^{-3}$ à $4 \cdot 10^{-4} < C_{eq}/C_s < 1$.

Un dernier mécanisme d'interaction entre phénol et la surface du charbon activé est proposé par Stoeckli et al. [38]. Les isothermes en solution aqueuse et l'adsorption de la vapeur de phénol sur des charbons activés sont discutées dans la partie résultats et conclusions de ce travail.

Cette approche est constituée expérimentalement par l'étude combinée des isothermes en solution aqueuse et en vapeur, avec la calorimétrie d'immersion du charbon dans une solution aqueuse 0.4M et 75% en concentration de phénol.

Partie Expérimentale

3. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1. PREPARATION DU CHARBON ACTIVÉ.

3.1.1. PREPARATION DE DECHETS VEGETAUX POUR LE PROCESSUS D'ACTIVATION.

Les matériaux qui ont subi un traitement de préparation préalable sont le noyau d'olive et la pulpe de pomme.

Le noyau d'olive provient de la variété appelée « manzanilla », utilisée dans le secteur alimentaire. Le noyau d'olive, reçu partiellement concassé, n'a subi aucun traitement chimique.

La pulpe de pomme des Asturies est un résidu obtenu lors de la fabrication du cidre, tous les deux ans. Elle est reçue entière et sèche.

Préparation des matériaux durs (noyau d'olive) : le matériau est séché à l'étuve pendant 12 heures avec une perte de poids d'environ 15-20%. Ensuite, le noyau est moulu et tamisé pour obtenir une dimension finale entre 0.60 et 1.02mm.

Une solution aqueuse de H₂SO₄ 10% est mélangée en proportion 1 :1 avec le noyau d'olive pendant 48 heures comme ce-la est décrite [39]. Une fois nettoyé et lavé, on laisse le matériau sécher sur une planche à température ambiante pendant 6 heures, puis à 110°C pendant 24 heures dans une étuve. On obtient d'un matériau sec, d'une couleur marron clair homogène.

Préparation de la pulpe de pomme : La pulpe est séchée à l'étuve pendant 12 heures avec une perte de poids de 20-22% puis moulue pour obtenir une dimension entre 0.15 et 0.25mm. On place la pulpe sur une planche dans l'étuve à 110 °C pendant 24 heures. On obtient ainsi un matériau sec, léger et d'une couleur vert-marron.

Les autres précurseurs utilisés dans ce travail n'ont pas été soumis à un traitement préalable spécial. Par contre, ils ont été préalablement séchés à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures, avant leur utilisation.

Cendres : Les cendres sont le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. Si le pourcentage en cendres déterminé est trop élevé, on effectue un nettoyage du type décrit ci-dessus. Le contenu en cendres est déterminé selon la norme N° D3174-73 de la ASTM : Un échantillon entre 1 et 2g, tamisé entre 0.15 et 0.25mm, est séché à l'étuve pendant 12 heures puis placé dans une capsule de porcelaine. Cette capsule est introduite dans un four horizontal ouvert à l'air. On chauffe pendant une demi-heure jusqu'à 773 K et pendant 4 heures jusqu'à 1085 K. Une fois que l'incinération est terminée on laisse refroidir le four et on pèse la capsule.

Tableau 2 : Taux des cendres typiques de différents précurseurs végétaux [31].

	Matériau			
	Noyau d'abricot	Coquille d'amande	Noyau de cerise	Pépins de raisin
Pourcentage en cendres, %	1.1	1.9	1.5	7.3

3.1.2. LA PREOXYDATION.

La préoxydation s'effectue sur le matériau une fois nettoyé et séché ou sur le pyrolysate. Un échantillon d'environ 15g est placé sur une planche d'aluminium dans un four avec un courant d'air d'environ 160 cm³/min. Ensuite, on chauffe à 270°C avec une vitesse de 15°C/min durant 68h.

3.1.3. LA PYROLYSE.

Pour réaliser la pyrolyse le matériau doit être préalablement nettoyé et séché. Ensuite, un échantillon d'environ 30g (Figure10) est placé dans un réacteur en quartz (A) lui-même contenu dans un four horizontal (B). On effectue une purge pendant 15 minutes à l'azote, introduit par (C) et évacué par (F). Ensuite on commence à chauffer. Pendant le chauffage on distille les fractions liquides obtenus au fur et à mesure qu'on chauffe à l'aide d'un réfrigérant (D) dans (E). Une fois on arrive à la température de pyrolyse l'échantillon reste à la température choisie pendant un certain temps (temps de permanence ou « soaking time »). Finalement, et toujours sous le courant d'azote, on laisse refroidir et l'on pèse le pyrolysât.

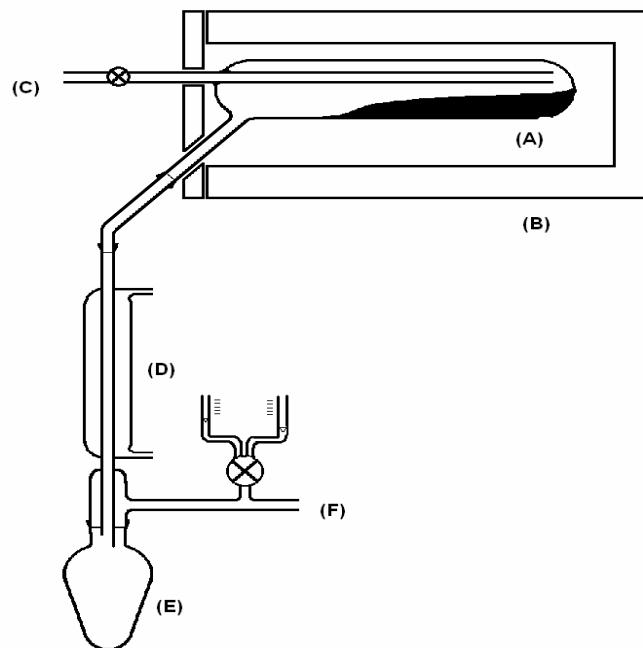


Figure 10 : Représentation schématique du montage utilisé pour la pyrolyse.

Conditions générales de la pyrolyse utilisée dans ce travail :

- Vitesse de chauffage : Entre 11 et 15 °C/min
- Débit d'azote : Entre 150 et 180 cm³/min
- Température de la pyrolyse : La température de pyrolyse est le paramètre variable de nos pyrolyses. Les pyrolyses sont exécutées entre 400 et 900°C.
- Le temps de permanence à la température finale (soaking time) est d'une heure.

3.1.4. L'ACTIVATION PHYSIQUE.

Pour la fabrication de tous nos charbons activés nous avons choisi l'activation physique en deux étapes : (a) la pyrolyse, puis (b) l'activation physique au moyen de CO₂ ou de vapeur d'eau entre 750 et 900°C.

Pour réaliser une activation physique avec l'H₂O/N₂ on utilise le montage représenté dans la Figure 11. Un échantillon d'environ 5g du pyrolysât est placé dans une nacelle allongée, en céramique (A), introduite dans un réacteur en quartz (B). Une fois la nacelle dans le four (C) et le système isolé, on passe un courant d'azote entre (D) et (E) pendant 15 minutes à température ambiante. Le système est ensuite chauffé à 11-15°C/min jusqu'à la température d'activation choisie. Dans le ballon (F) on chauffe de l'eau désionisée jusqu'à 70°C (contrôle par le thermomètre (G)). Lorsque le four a atteint la température désirée on fait passer l'azote à travers l'eau et ensuite sur (A). Après le temps d'activation on arrête le courant d'eau et on laisse refroidir le système sous le courant d'azote.

Pour l'activation physique au CO₂ on remplace N₂ pour le CO₂ et on fait tout le processus uniquement avec du CO₂.

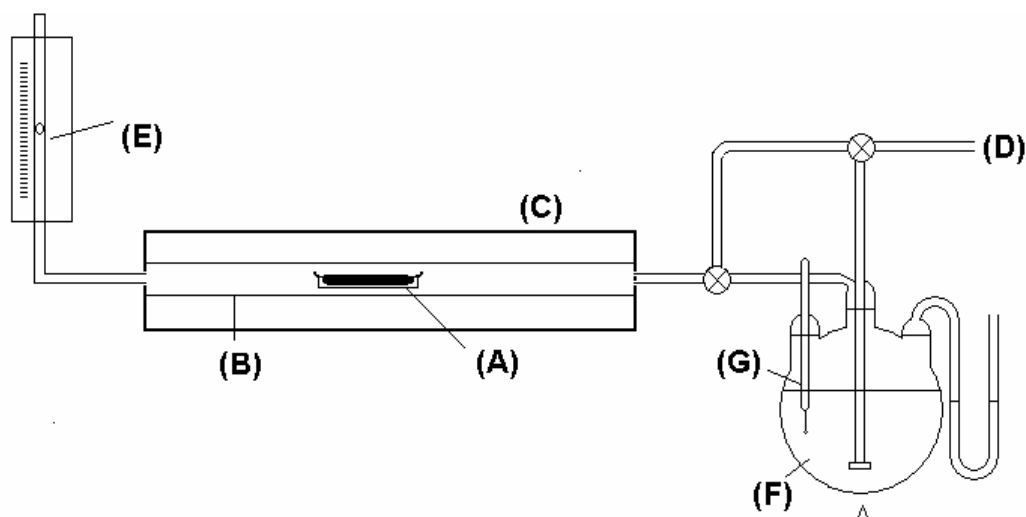


Figure 11 : Représentation schématique du montage utilisé pour l'activation physique.

Résumé des conditions générales de l'activation à la vapeur d'eau et au CO₂ :

- Vitesse de chauffage : Entre 11 et 15°C/min
- Débit de N₂, mélange H₂O/N₂ et CO₂ : entre 150 et 180 cm³/min
- Température d'activation : Toujours supérieure ou égale à la température de pyrolyse. Les activations sont faites à 750°C ou à 900°C.
- Le temps d'activation dépend du matériau de départ et du burn-off désiré.

3.1.5. L'OXYDATION DES CHARBONS ACTIVÉS.

L'oxydation des charbons activés en solution est une méthode facile pour introduire des groupes fonctionnels à la surface du charbon.

Dans notre cas l'oxydation a lieu avec (NH₄)₂S₂H₈ comme décrit par divers auteurs [31,29].

Des échantillons de 1g de charbon sont immergés dans 10 ml de solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{H}_8$ saturée en H_2SO_4 1M. Le mélange est thermostaté à 298K, avec agitation constante, et l'oxydation a lieu durant différentes périodes de temps (h). Ensuite, le charbon est nettoyé par extraction au soxhlet avec de l'eau désionisée durant 24 heures ou jusqu'à l'absence de sulfates. Finalement, le charbon est séché à température ambiante et puis à l'étuve à 110°C pendant 12 heures.

3.2. DESCRIPTIONS DES DIFFERENTES TECHNIQUES DE CARACTERISATION.

La caractérisation de la porosité des échantillons, ainsi que la nature chimique de leur surface, est réalisée par les techniques suivantes.

3.2.1. CALORIMETRIE D'IMMERSION.

La calorimétrie d'immersion se fait au moyen d'un calorimètre type TIAN-CALVET (Figure 12) [40,41]. Le calorimètre est plongé dans un bain d'eau thermostaté (A) par un régulateur de température digital LUDA MS. Le flux thermique est assuré par 180 thermocouples Cu/constantan, (D) suivie par un nanovoltmètre PREMA 8017 (B). L'intégrale de la courbe $V=f(t)$ est proportionnelle à l'énergie produite par l'immersion, $\Delta_i H$, typiquement 1-10J absolus. Les données sont récoltées par l'ordinateur (C). La calibration régulière des calorimètres s'effectue avec une résistance électrique.

Des échantillons entre 0.10 et 0.15g, sont dégazés pendant 12 heures jusqu'à 10^{-4}Torr dans des ampoules en verre placés dans la cellule de mesure, (E).

Les liquides organiques avec une basse polarité et différentes tailles de molécule servent à tester la taille des micropore. Par contre les immersions dans l'eau nous informent sur caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface [42].

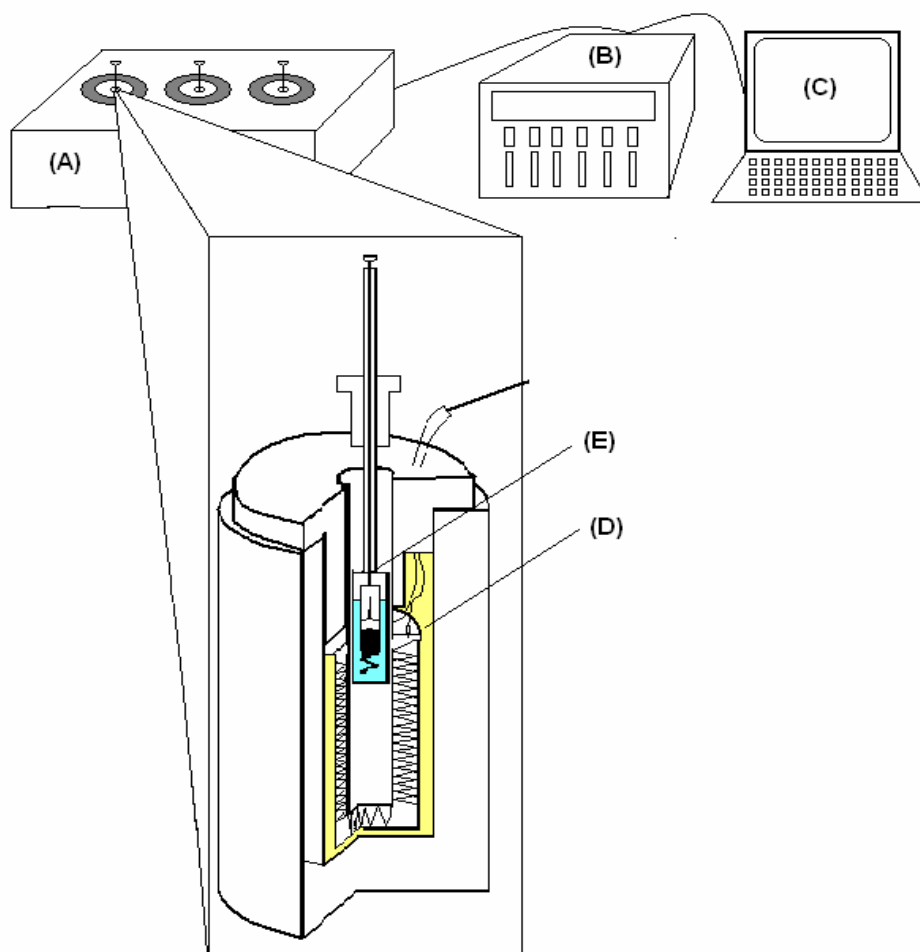


Figure 12 : Représentation schématique du système de mesure pour la calorimétrie d'immersion.

3.2.2. DETERMINATION DES ISOTHERMES GRAVIMÉTRIQUES.

Le montage gravimétrique est illustré schématiquement dans la Figure 13. Il s'agit d'une balance du type Mac Bain, (D), avec un ressort en quartz thermostaté à 37°C par un circuit d'eau externe. Un échantillon de 0.20g est placé dans une nacelle cylindrique d'aluminium (A), puis dégazé dans les mêmes conditions que les échantillons utilisés pour la calorimétrie d'immersion. Finalement, le système est thermostaté à la température de travail désiré, au moyen d'un bain, (B). A ce moment-là on se trouve dans la position (1) (Figure 13) et le système est prêt pour commencer l'isotherme.

La vapeur d'un liquide organique, préalablement dégazé, est introduite dans le système, étape (2), une certaine quantité de la vapeur introduite est adsorbée par l'échantillon, le poids de la nacelle augmente et le ressort s'allonge, étape (3).

L'adsorption est un processus dynamique et microscopique donc, une fois la vapeur introduite, le temps d'équilibre n'arrive qu'après un certain temps. A ce moment-là l'allongement du ressort est mesuré avec une lunette micrométrique mobile LEITZ (C).

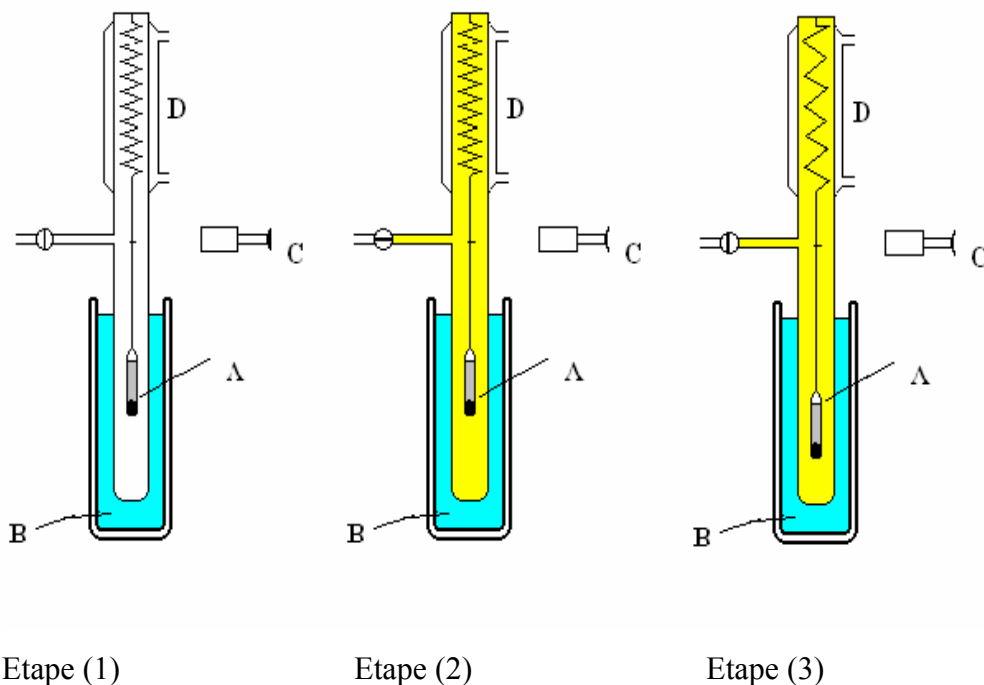


Figure 13 : Représentation schématique du système Mac Bain et les trois étapes requis pour effectuer une mesure.

Les étapes (2) et (3) de la Figure 13 s'effectueront jusqu'à l'introduction d'une quantité de vapeur telle que la pression du système corresponde à la pression de saturation de vapeur de l'absorbât.

3.2.3. ISOTHERME D'ADSORPTION DE PHENOL À PARTIR DE SOLUTIONS AQUEUSES.

Les isothermes d'adsorption du phénol à partir de solutions aqueuses ont été décrites en détail par [17].

Déterminer la technique fait appel aux étapes suivantes :

1. Détermination de la droite de calibration régie par la loi de Lambert-Beer.

On prépare des solutions de phénol de concentrations comprises entre 1 et 150 ppm. Et l'on mesure longueurs d'onde λ comprises entre 200 et 400 nm avec un spectromètre LAMBDA19 Perkin-Elmer UV/VIS/NIR. La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) pour le phénol se trouve à 269.2 nm.

2. Etude cinétique de l'adsorption de phénol sur l'adsorbant.

Un échantillon de 0.1 g de charbon est versé dans 100 ml de solution de phénol d'une concentration de 150 ppm. Des aliquotes sont prises tous les deux jours et l'on mesure sa concentration à partir de la droite de calibration. Au moment où la concentration ne change plus, on obtient la concentration d'équilibre.

3. Isotherme d'adsorption en solution aqueuse.

Des prises égales, de 0.1 g de charbon, sont ajoutées à 15x100 ml de solutions aqueuses de 30 à 1500 ppm de phénol. Après équilibre, C_{eq} , les concentrations sont déterminées spectroscopiquement sur la base de la courbe d'étalonnage et le bilan de masse conduit à la quantité adsorbée $N_a = f(C_{eq})$. Il s'agit de l'isotherme d'adsorption.

Dans nos expériences, la température de travail était de 298 et 313K.

3.2.4. METHODES D'ANALYSES THERMIQUES: TG, TPD.

3.2.4.1. Thermogravimétrie

La thermogravimétrie (TG) est une technique donnant la perte de poids absolue en fonction de la température.

Un échantillon d'environ 20mg est introduit dans un creuset en oxyde d'aluminium et suspendu à une microbalance de précision ± 0.01 mg, sous un courant continu d'azote (150ml/min). Les paramètres de chauffage ainsi que les résultats des mesures sont contrôlés par ordinateur et une unité MEETLER 4000.

Les gradients typiques de température sont :

-Chauffage, de 298 à 1027K.

-Vitesse de chauffage entre 10 et 15 K/min.

3.2.4.2. TPD (Temperature Programmed Desorption)

La technique de désorption thermique programmée donne des informations sur les composés légers H_2 , CO, CO_2 et H_2 , desorbés en fonction de la température et détectés par spectroscopie de masses (MS). Leur nature chimique reflète la décomposition de groupes de surface spécifiques.

Tableau 3 : Groupes fonctionnels de surface et leur décomposition par TPD [43].

	CO			CO + CO ₂	CO ₂	
Température K	873-973	973-1173	973	~900 et 623-673	373-673	900 et 463-923
Group fonctionnel	Phénol	Carbonyle et Quinone	Ether	Anhydride	Carboxylique	Lactones

Le montage utilisé est représenté dans la Figure (16). Un échantillon d'environ 200mg, (A), est placé dans un réacteur en quartz de 1cm³ équipé de deux thermocouples Termocoax, (C) qui mesurent la température de l'échantillon

et la température du four (B) respectivement. L'échantillon est chauffé jusqu'à 1000°C sous un courant d'hélium de $60\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ (D) avec un gradient de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les deux thermocouples sont liés à un contrôleur de la température Phillips, KS-20 (E) et à un contrôleur de la puissance Watlow DA1V-1624-F000 (F).

L'analyse des gaz est assurée par un spectromètre de masse quadrupolaire Balzers (G) avec un système d'introduction capillaire chauffé à 110°C .

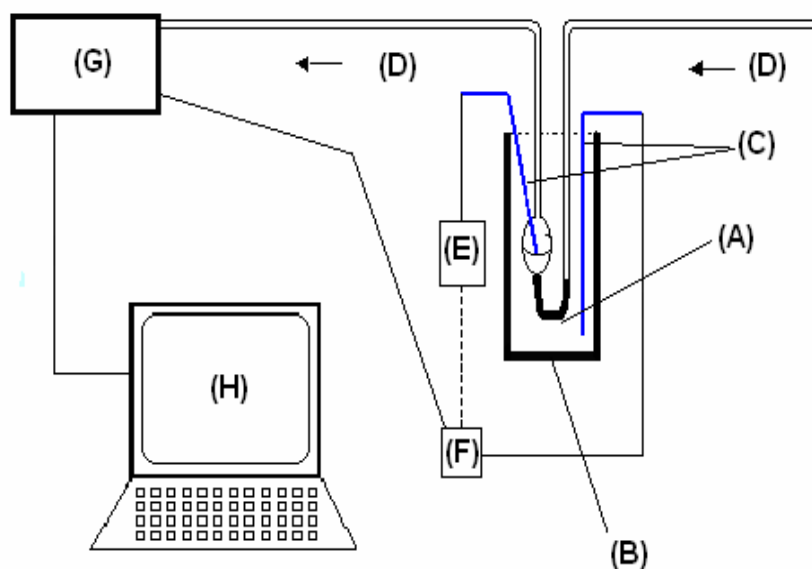


Figure 16 : Représentation schématique d'un montage de mesure de TPD.

La description détaillée de l'équipement et du traitement des données sont décrites en détail dans les références [44,45].

3.2.5. ANALYSE FTIR

Les spectres d'absorption IR en phase solide ont été enregistrés avec le spectromètre infrarouge PERKIN-ELMER FT-IR 1720X. Le domaine de fréquences étudié est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , ce qui permet de caractériser les groupes fonctionnels qui nous intéressent (voir paragraphe 2.1.4 de ce travail).

Résultats et discussion

4. RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. PREPARATION DES MATERIAUX.

Un des objectifs de ce travail est l'étude de la transformation de la matière végétale en charbon activé. Une analyse théorique est donnée dans le chapitre 2. A ce stade il s'agit de trouver, grâce à la thermogravimétrie, à l'analyse élémentaire et à la détermination du contenu en cendres, le type de composé majoritaire du matériau initial.

Il y a différents constituants chimiques dans les plantes : la majeure partie, en masse, est de nature organique avec un faible pourcentage de minéraux, de métaux ou de traces d'ions métalliques.

Les cendres obtenues, ainsi que la composition élémentaire sont représentées dans les tableaux 4 et 5.

Tableau 4 : contenu en cendres des différents matériaux originaux.

	Matériau				
	Noyau d'olive	Pulpe d'olive	Noyau d'olive (H ₂ SO ₄ -10%)	Bourdaïne	Pulpe de pomme
Pourcentage en cendres, %	3.5	8.70	0.60	0.8	1.10

Si nous analysons le contenu en cendres des différents produits de déchet provenant de l'olive, c'est le noyau qui présente le plus faible pourcentage en produits inorganiques, et ce contenu diminue de 1/5 après nettoyage à l'acide sulfurique. Les déchets végétaux des matériaux durs (noyau d'olive et bourdaïne) restent ainsi avec un faible contenu en cendres par rapport aux déchets mous. Les contenus en cendres des deux matériaux mous (la pulpe d'olive et la pulpe de pomme) sont élevés, probablement, dans le cas de la pulpe

d'olive, en raison des sels formés par les chaînes hydrocarbonées. Dans le cas de la pulpe de pomme, le contenu en cendres plus élevé est dû à différents métaux contenus dans la pulpe de pomme, notamment le potassium et le sodium.

Tableau 5 : analyse élémentaire des différents matériaux de départ.

Matériau	C	H	O ¹	Cendres
	% w/w	% w/w	%w/w	% w/w
Cellulose ²	44.4	6.3	49.3	--
Cellulose (calculé à partir de la formule élémentaire)	44.4	6.2	49.4	--
Xylane ³	52.5	7.5	40.0	--
Lignine ⁴	63.2	8.4	17.0	--
Noix de coco	48.7	5.8	42.5	2.7
Noyau de damassine	52.0	6.7	39.8	1.5
Noyau d'olive	49.9	6.2	43.3	0.6
Bourdaïne	46.0	6.2	47.0	0.8
Pulpe de pomme	42.3	6.4	50.2	1.1
Pulpe d'olive	51.7	6.6	33.0	8.7
Pulpe de damassine	49.4	6.6	41.8	2.2
Pyrolyse du noyau d'olive à 600°C (CN-600)	90.5	2.3	5.6	1.6
Pyrolyse du noyau de damassine à 450°C ⁵	77.4	3.6	16.3	2.0
Pyrolyse de la pulpe de pomme à 750°C (CP-750)	86.7	1.3	7.6	4.4
Pyrolyse de la pulpe de damassine à 450°C ⁶	66.0	3.3	17.9	9.1

¹ Contenu en oxygène calculé par différence.

² Cellulose de Sigma Chemical Co., Cellulose fibrous, long [9004-34-6]

³ Xylane de bois de bouleau, Fluka, 95588.

⁴ L'analyse élémentaire de la lignine donne aussi S = 11.4%. Lignine alcaline (ref. Aldrich 37,095-9)

⁵ N = 0.7 %.

⁶ N = 3.7 %

Nous pouvons diviser le tableau 5 en en trois types de matériaux différents : premièrement la cellulose, le xylane (composant majoritaire de l'hémicellulose) et la lignine ; deuxièmement le noyau d'olive, la pulpe de pomme et la pulpe d'olive et, troisièmement, les quatre pyrolyses pris comme exemple pour les produits carbonisés.

Il est intéressant de relever l'hétérogénéité de la lignine, avec un contenu en azote de 9.03% et en soufre de 13.77%.

En comparant les trois précurseurs avec les composants principaux du bois, nous observons que la pulpe d'olive révèle son haut contenu en chaînes hydrocarbonées. Nous observons, également, la similitude entre le noyau d'olive, la bourdaine et la cellulose.

Durant le processus de pyrolyse nous avons retiré la majeure partie de l'hydrogène et de l'oxygène, sous la forme de CO, CO₂ et principalement d'H₂O, et le produit final se trouve plus riche en carbone.

Pour déterminer le composant majoritaire des précurseurs, la technique de la thermogravimétrie (T.G.) a été utilisée. Le résultat est donné ci-dessous sous la forme d'une analyse thermique différentiel (Fig. 17), où X représente le degré de conversion (eq. 18).

$$X = \frac{dmass}{dTemp.} = \frac{\Delta(masse_T - masse_{T_i})}{masse_T} \quad (18)$$

Ou $masse_T$ est la masse de produit à une température T et $masse_{T_i}$ est la masse de produit à une température T_i , plus élevé que la première.

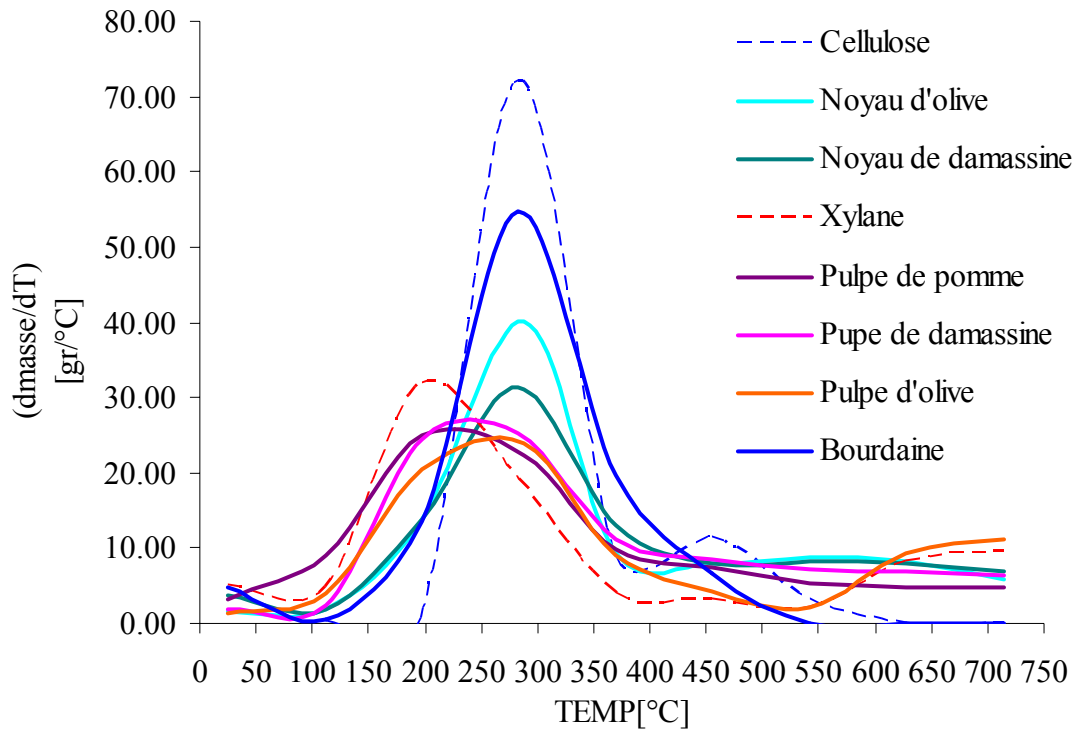


Figure17 : Courbe de thermogravimétrie différentielle en fonction de la température, pour différents déchets d'origine végétale.

Nous constatons que la courbe de la perte de poids par rapport à la température de la pulpe de pomme est déplacée vers la gauche, là où se trouve le pic de décomposition thermique de l'hémicellulose (190-210°C). Par contre la décomposition thermique du noyau d'olive et la bourdaine coïncident parfaitement avec celle de la cellulose (290-300°C).

L'analyse élémentaire et la TG constituent les analyses préliminaires avant de commencer la pyrolyse.

L'analyse élémentaire nous aidera à déterminer si dans les carbonisats l'augmentation de carbone est suffisamment élevée et si nous avons enlevé la majeure partie de l'hydrogène et de l'oxygène de nos précurseurs.

La TG nous donne l'information suivante : premièrement, dans quelle mesure les composants de la matière végétale font partie de nos matériaux de

départ et, deuxièmement, à quelle température a lieu de décomposition thermique de nos matériaux.

Nous pouvons conclure que :

- i.* Un carbonisat arrive plus ou moins au 80% du contenu en carbone et réduit 1/5 le contenu en oxygène.
- ii.* Les déchets végétaux durs (noyau d'olive et bourdaine) sont nettement cellulotiques alors que la pulpe de pomme (déchet végétal mou) est hémicellulosique.
- iii.* La température de carbonisation à laquelle la décomposition thermique est assurée se situe autour de 400°C pour les matériaux mous et à partir de 500°C pour les précurseurs végétaux durs.

La littérature donne d'autres classifications pour les végétaux durs et mous [46,8 et 47]. Par exemple, Shafizadeh et *al.* montrent que la carbonisation des végétaux mous produit en général une chaleur de combustion plus élevée que le carbonisat provenant des végétaux durs. Ce phénomène est expliqué comme conséquence du haut contenu en lignine de bois mou. C.E. Byrne et D.C. Nagle ont étudié en détail les propriétés mécaniques du bois ainsi que du bois carbonisé sous forme de monolithes. Ces auteurs se sont basés sur la théorie de « la dominance de microfibrille », et postulent l'existence d'une orientation préférentielle de la cellulose dans la paroi secondaire, comme on la trouve dans les couches graphitiques du bois carbonisé. Les cellules végétales sont divisées en cellules radiales ou longitudinales, le bois mou contenant 20 % de cellules radiales, contre 10 % dans le cas du bois dur.

4.2. LA PYROLYSE.

4.2.1. ETUDE DE LA PYROLYSE DU NOYAU D'OLIVE A DIFFERENTES TEMPERATURES.

Le noyau d'olive a été pyrolysé à 400, 500, 600, 750 et 900°C dans le but d'étudier l'influence de la température de pyrolyse sur la porosité et sur la nature chimique du pyrolysats.

Premièrement, par l'analyse du rendement par rapport à la température de pyrolyse (Fig. 18) nous constatons une chute importante vers 470°C et qu'à partir de 500°C le rendement reste constant. Ainsi, nous pouvons affirmer que la carbonisation est complète à partir de cette température car l'aromatisation a lieu à partir de 400°C [6] et par ce que nous avons enlevé pratiquement la totalité des composés volatils. Ce rendement a une valeur moyenne de 27% en poids (tableau (6)), en parfait accord avec les rendements pour les matériaux végétaux cités dans la littérature [48].

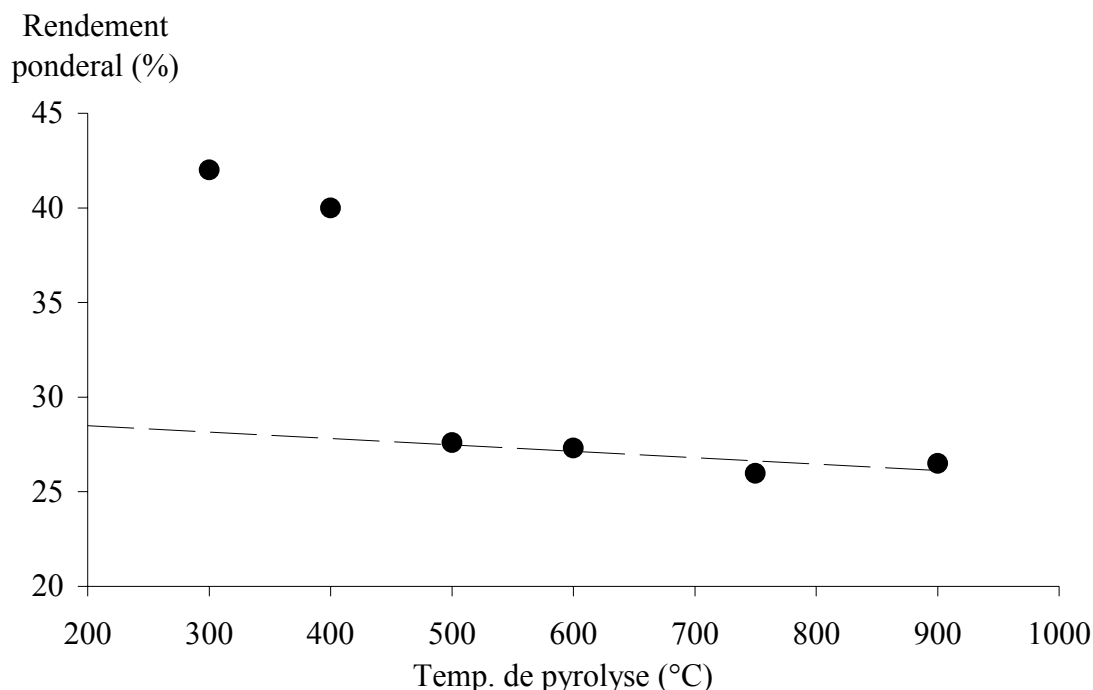


Figure 18 : rendement pour différentes températures de pyrolyse du noyau d'olive.

Nous avons également déterminé les spectres I.R. sur les carbonisats, montrés dans la Fig. 19. Nous observons pour le carbonisat à 400°C une bande large entre 800 et 1600 cm^{-1} , qui est résultat du chevauchement des différents pics :

- 1.** Les petites pics faibles qui apparaissent entre 708 et 852 cm^{-1} sont attribués aux vibrations $\gamma(\text{C-H})$ correspondant à des systèmes avec un, deux, quatre ou cinq atomes d'hydrogène adjacents [49].
- 2.** Le coude autour de 1290 cm^{-1} est assigné aux vibrations $\nu(\text{C-O})$ provenant des groupes éther et éventuellement phénoliques [50].
- 3.** A 1420 cm^{-1} , où se trouve la vibration de déformation du CH_2 , nous observons une décroissance de l'intensité avec l'augmentation de la température de pyrolyse [51].
- 4.** La bande située à 1570 cm^{-1} correspond aux vibrations dans le plan des anneaux aromatiques [48]. Cette bande s'observe pour le pyrolysats obtenu à 400°C. Elle perd son intensité, progressivement, avec l'augmentation de

température de pyrolyse, ce qui a une influence sur le changement de substitution des anneaux aromatiques.

Pour les matériaux carbonés, l'absorption correspondant au « stretching » de la liaison C=C se situe vers 1600 cm^{-1} [52].

La présence des deux bandes caractéristiques pour $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-$ (2846 et 2912 cm^{-1}) suggère l'existence de groupes aliphatiques [53] dont la teneur diminue au fur et à mesure que la température de pyrolyse augmente. Dans le domaine de $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, on trouve la bande de vibration de la liaison O-H, dû à l'existence de groupes hydroxyliques à la surface et de l'eau chimisorbée. Le déplacement de cette bande vers des nombres d'onde plus bas indique la présence de ponts d'hydrogène relativement forts [54].

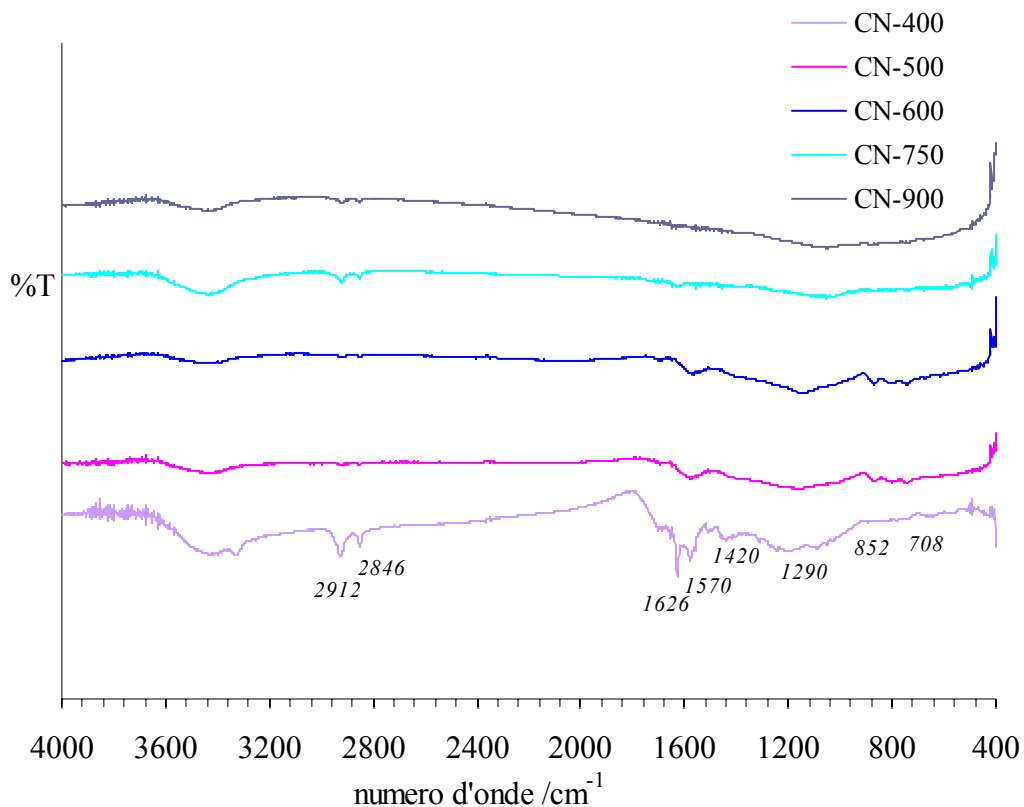


Figure 19 : spectres IR pour les carbonisats obtenus à différentes températures

Nous constatons qu'avec l'augmentation de température nous ne formons pas de structures oxygénées sur le pyrolysat. Par contre, nous identifions un certain nombre des structures telles que : C-H, O-H, C=O et C-O-C. L'aromatisation progressive du matériau rend possible la perte d'une grande partie des groupes fonctionnels au fur et à mesure que la température de pyrolyse augmente.

La décomposition thermique de la cellulose est régie d'un côté par la formation des différents groupes fonctionnels (radicaux, groupes carbonyles, éthyléniques et aromatiques) et de l'autre côté par le départ des groupes OH et CH. La majorité des auteurs [55] estime qu'un des produits intermédiaires est le *levoglucosan*. Sa formation a lieu entre 200 et 400°C et elle est signalée par la bande de vibration du carbonyle (C=O) autour du 1700 cm^{-1} . Sur nos spectres IR il n'est présent que sous la forme d'un coude et uniquement pour le carbonisat à 400°C [6 et 47].

Le rendement de la carbonisation, ainsi que la nature chimique de la surface, sont fortement influencés par la température de pyrolyse.

Les analyses élémentaires des trois premiers pyrolysats illustrent la modification de la composition.

Tableau 6 : résultats des analyses élémentaires et contenu en cendres pour trois pyrolysats obtenus à partir de noyaux d'olives.

	C (%w/w)	H (%w/w)	O (%w/w) par différence	Cendres (%w/w)
CN-400	75.1	4.3	19.7	0.8
CN-500	89.2	2.7	6.9	1.2
CN-600	90.5	2.3	5.6	1.6
CN-900	95.7	1	1	2.3

Nous constatons l'augmentation du contenu en carbone avec la température et la diminution de la teneur en hydrogène et en oxygène. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Denirbas [56]

Microporosité des pyrolysats :

Nous avons également déterminé les enthalpies d'immersion des carbonisats dans les liquides indiqués dans le tableau 7, afin de voir si, effectivement, nous avons développé une certaine microporosité dans les différents carbonisats.

Les mesures de calorimétrie d'immersion sont réalisées avec des solvants organiques de faible moment dipolaire et avec de différentes tailles de molécule. L'enthalpie d'immersions dans l'eau est dépendant essentiellement de l'interaction avec les sites oxygénés [43]. Comme est signalé ci-dessus, on constate ainsi une diminution importante de $\Delta_i H$ (H_2O) pour les pyrolysats obtenus à 500°C et plus.

Tableau 7 : résultats de calorimétrie d'immersions pour les différents pyrolysats de noyau d'olive.

	$-\Delta_i H$ (CH_2Cl_2) [Jg ⁻¹]	$-\Delta_i H$ (C_6H_6) [Jg ⁻¹]	$-\Delta_i H$ (CCl_4) [Jg ⁻¹]	$-\Delta_i H$ (H_2O) [Jg ⁻¹]
CN-400	29.52			26.96
CN-500	78.18	10.68	4.92	10.01
CN-600	79.80	4.72	4.89	7.17
CN-750	53.86	5.75		12.82
CN-900	54.44	4.55		15.08

Le tableau 7 nous indique :

- Le processus de pyrolyse a permis de développer une microporosité accessible au dichlorométhane. Cette microporosité est maximale pour le pyrolysat à 600°C.
- Dès 500°C, la pyrolyse conduit à un contenu en oxygène en décroissance entre 7 et 1 % pondéral (tableau 6). Par contre, il est intéressant de relever que le rapport $-\Delta_i H (\text{H}_2\text{O}) / [\text{O}]$ est relativement constant ($\sim 2 \text{ J/mmol } [\text{O}]$) ce qui suggère un état *de surface* relativement constant en ce qui concerne l'oxygène *de surface* (ce point mérite d'être approfondi).

L'isotherme gravimétrique et l'analyse DR du pyrolysat obtenu à 600°C conduisent aux paramètres présentés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Caractéristiques du pyrolysat de noyau d'olive CN-600 obtenues à partir de l'isotherme de CH_2Cl_2 (293K).

E_0 [kJmol ⁻¹]	W_0 [cm ³ g ⁻¹]	S_{mi} [m ² /g]	S_e [m ² /g]	Na_0 [mmolg ⁻¹]	L [nm]	$-\Delta_i H$ (CH_2Cl_2) [Jg ⁻¹] _{calc.}
34.74	0.18	782	4.6	2.74	0.46	78.21

Nous observons à partir des paramètres obtenus que la largeur de pore des pyrolysats de matériaux durs est effectivement étroite et qu'il existe un très bon accord entre l'enthalpie calculé et expérimentale (Tableau 7). On constate également un bon accord entre le volume W_0 des micropores obtenu par l'isotherme et la valeur obtenue (0.183 cm³/g) par la comparaison de l'isotherme avec le noir de carbone *Hoechst* [9]. La valeur de $S_{tot} = 787 \text{ m}^2/\text{g}$ conduit à une enthalpie spécifique $h_i (\text{H}_2\text{O}) = \Delta_i H (\text{H}_2\text{O})/S_{tot}$ de -0.009 J/g, ce qui dénote une surface hydrophobe.

4.2.2. ETUDE DE LA PYROLYSE DES MATERIAUX MOUX (PULPE DE POMME).

Nous avons effectué des pyrolyses à deux températures extrêmes ; 400 et 750°C. Les analyses élémentaires ainsi que le rendement et cendres sont représentés dans le tableau 9.

Tableau 9 : résultats des analyses élémentaires et contenu en cendres pour les pyrolysats de la pulpe de pomme obtenus à 400 et à 750°C.

	C (%w/w)	H (%w/w)	O (%w/w) par différence	Cendres (%w/w)
CP-400	80.30	3.70	12.28	3.80
CP-750	86.70	1.30	7.60	4.40

Pour les matériaux végétaux la pyrolyse est réalisée à partir de 400°C : les quantités faibles en cendres et élevées en carbone, nous indiquent que pour la pulpe de pomme, une pyrolyse à 400°C durant une heure est suffisante pour enlever les volatils. Les rendements sont très semblables pour les deux pyrolyses. 26% pour la pyrolyse réalisée à 400°C et 22% pour celle réalisée à 750°C.

Dans le cas de la pulpe de damassine pyrolysée à 450°C, on obtient moins de carbone (66.2 %), mais davantage d'oxygène (17.8 %), ce qui reflète probablement des différences dans la composition chimique de départ.

Microporosité des pyrolysats :

Nous obtenons les résultats d'enthalpie d'immersion et d'analyse élémentaire exposés dans le tableau 10.

L'enthalpie d'immersion dans le dichlorométhane suggère un effet porte marqué dans le pyrolysats à 400°C.

Tableau 10 : résultats des calorimétries d'immersions pour les pyrolysats de pulpe de pomme obtenus à 400 et à 750°C.

	$-\Delta_i H(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [Jg ⁻¹]	$-\Delta_i H(\text{C}_6\text{H}_6)$ [Jg ⁻¹]	$-\Delta_i H(\text{CCl}_4)$ [Jg ⁻¹]	$-\Delta_i H(\text{H}_2\text{O})$ [Jg ⁻¹]
CP-400	70.0	10.1	6.4	28.9
CP-750	9.2	9.1	2.3	31.2

La microporosité accessible dans le pyrolysat de 400°C est perdue dans celui de 750°C, les micropores étant scellés lors de l'augmentation de la température. Ainsi la molécule de dichlorométhane est exclue du système interne microporeux. Par contre, pour l'eau nous observons une enthalpie d'immersion voisine de la valeur obtenue pour CP-400 ce qui suggère une accessibilité au système poreux.

Nous obtenons les isothermes gravimétriques avec CH_2Cl_2 et avec CO_2 (Fig.20). Les caractéristiques structurales sont données dans le tableau 11.

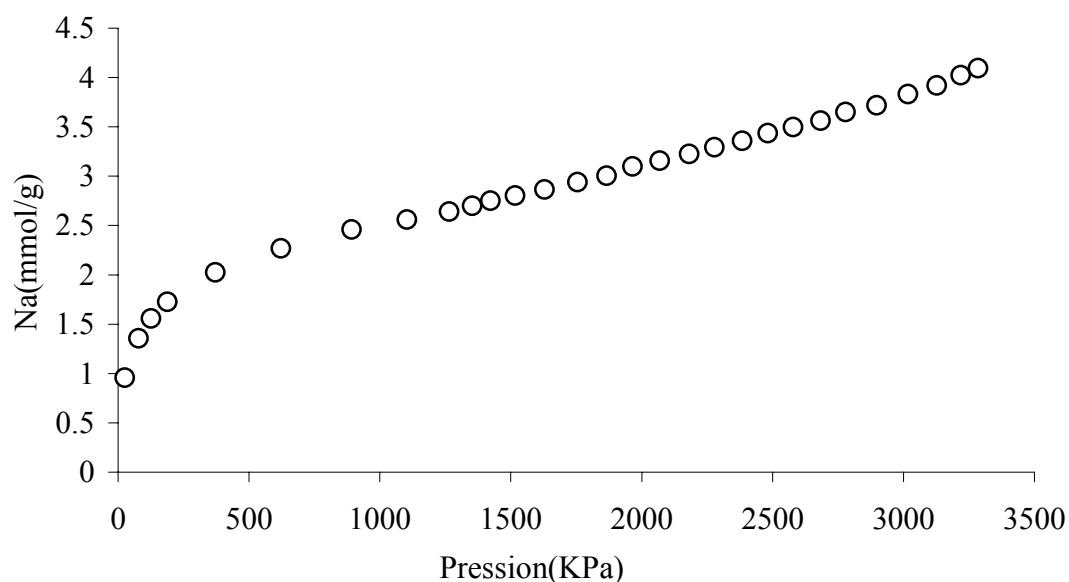


Figure 20 : Isotherme de CO_2 à 273K sur le pyrolysat de la pulpe de pomme CP-400 (déterminé dans le laboratoire du Dr. A. Guillot, CNRS-IMP, Université de Perpignan, France).

La distribution de la taille des micropores pour le pyrolysats est obtenue [9] par l'analyse de l'isotherme au CO₂ à 273K au moyen des isothermes modèles résultant de simulation du type *Monte Carlo* [57].

Tableau 11 : résultats des isothermes du pyrolysats de pulpe de pommes CP-400.

	E ₀ [kJmol ⁻¹]	W ₀ [cm ³ g ⁻¹]	S _{mi} [m ² /g]	S _e [m ² /g]	L [nm]
Isotherme de CH ₂ Cl ₂ (298K) ¹	26.4	0.13	371	12	0.7
Isotherme de CO ₂ (273K)	28.4	0.12	371	41	0.7

¹ Valeur pour le volume microporeux de l'isotherme de comparaison avec le noir de carbone Vulcan, W₀ [cm³g⁻¹] = 0.11.

La valeur moyenne de S_{tot} = 490 m²/g permet de calculer l'enthalpie spécifique d'immersion dans l'eau, h_i (H₂O) = Δ_iH (H₂O)/S_{tot} = -0.060 J/m². Il s'agit d'une surface présentant une certaine affinité pour l'eau, la valeur pour un carbone pur étant de -0.025 à -0.030 J/m² [58].

4.2.3. ANALYSE COMPARATIVE DES PYROLYSATS DE PRECURSEURS DURS ET MOUS.

Nous avons effectué une étude comparative sur les pyrolysats des matériaux durs et mous en combinaison avec les différentes conditions de pyrolyse.

Nous montrons dans le tableau 12 (ci-dessous, p.58) les caractéristiques principales obtenues pour différents précurseurs étudiés dans nos laboratoires. Comme précurseurs durs nous avons analysé le noyau d'olive, le charbon de bois de bourdaine et le noyau de damassine [59]. Comme précurseurs mous ; la pulpe de pomme et la pulpe de damassine [59].

La comparaison des données structurales et des enthalpies d'immersion des pyrolysats des matériaux durs et mous conduit à des conclusions importantes :

1. Le xylane et la cellulose ont été carbonisés à 450°C sous les conditions décrites dans la partie expérimentale. Les enthalpies d'immersion dans H₂O et CH₂Cl₂ pour le pyrolysat de xylane sont $\Delta_i H (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -17 \text{ J/g}$ et $\Delta_i H (\text{H}_2\text{O}) = -78 \text{ J/g}$ et pour le pyrolysat de la cellulose sont $\Delta_i H (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -64 \text{ J/g}$ et $\Delta_i H (\text{H}_2\text{O}) = -13 \text{ J/g}$. Il apparaît que les carbonisats des matériaux **durs** (lignocellulosiques) suivent la même tendance que la **cellulose** alors que les matériaux **mous** ont un comportement plus proche de celui du **xylane** qui est plus important dans les précurseurs mous. Cette circonstance est également suggérée par la TG (cf. fig. 17).

2. Plus le contenu en carbone est élevé plus le rendement de la pyrolyse est élevé. Ce résultat est aussi signalé [60].

3. Pour les deux types de carbonisats, l'accessibilité à la molécule de CH₂Cl₂ décroît lorsque la température de la pyrolyse augmente. L'accessibilité à CO₂ et H₂O reste importante, ce qui indique un effet de « porte ». Dans le cas de la pulpe de pomme l'effet porte (gate effect) est plus prononcé que pour le noyau d'olive, où CH₂Cl₂ pénètre dans la structure. Cette circonstance est suggérée par l'exclusion en calorimétrie d'immersion de CCl₄ (0.63 nm) alors que CO₂ indique une porosité moyenne de 0.7 nm pour le carbonisat obtenu à 400°C.

La même tendance est obtenue pour la pulpe de damassine par rapport au noyau. On se trouve donc en présence d'une différence importante entre les deux types de précurseurs.

4. Les précurseurs durs conduisent à des pyrolysats avec une microporosité généralement plus fine (0,5 nm) que les précurseurs mous (0.5-0.7 nm).

5. Les volumes microporeux obtenus pour les matériaux durs sont un peu plus élevés (0.15-0.18 cm³/g) que pour les matériaux mous (0.12-0.15 cm³/g).

6. En accord avec la littérature [17,4,60], nous pouvons estimer, que pour des pyrolysats préparés dans les mêmes conditions (la bourdaine est exceptionnellement pyrolysée pendant 9 heures), ceux qui ont le plus faible contenu en cendres donnent un volume microporeux plus élevé. Nous allons également observer cela pour les charbons activés (*ef.* paragraphe 4.3.1).

7. Comme le montre le tableau 12, l'enthalpie d'immersion spécifique dans l'eau est très variable $h_i(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_i(\text{H}_2\text{O})/S_{\text{tot}}$ entre -0.104 et -0.009 J/m². A ce stade nous ne pouvons pas faire distinction de comment affecte le précurseur à la hydrophobie ou hydrophilie relative du charbon.

Tableau 12 : Résultats comparatifs pour divers pyrolysats de matériaux végétaux (* Isothermes CO₂ réalisées dans le laboratoire du Dr. A.Guillot, CNRS-IMP, Université de Perpignan, France).

	Temp. Pyrolyse [°C]	Carbone	Enthalpies d'immersion : -ΔiH [J/g]			$-\Delta_i H$ (H ₂ O)/S _{tot} [J/m ²]	Caractéristiques structurales						
			H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆		CH ₂ Cl ₂	L ₀ [nm]	E ₀ [kJ/mol]	W ₀ [cm ³ /g]	S _{tot} [m ² /g]		
Noyau d'olive	400	CN-400	27.0			29.5							
	600	CN-600	7.2	4.9	4.7	79.8			0.46	34.74	0.18	780	
			12.8		4.1	53.9							
	900	CN-900	15.1		4.5	54.4							
Bourdaïne	430	B-25	42.5	2.8	41.5	65.0			0.73 (*)	29.30 (*)	0.15 (*)	410	
			22.8		3.1	63.1							
Noyau de Damassine	750	ND-450	20.5		2.0	6.6							
			30.0	6.40	10.0	70.0			0.7 0.63 (*)	26.7 28.4 (*)	0.13 0.12 (*)	400	
Pulpe de pomme	750	CP-750	31.2	2.00	9.0	9.2							
			71.0		4.0	13.8							
Pulpe de damassine	750	PD-750	70.8		---	5.0							
VÉGÉTAUX DURS													
VÉGÉTAUX MOUS													

4.2.4. PREOXYDATION D'UN MATERIAU AVANT ET APRES PYROLYSE.

Nous avons effectué deux préoxydations ; l'une sur le noyau d'olive et l'autre sur la pulpe de pomme, selon le schéma de la Fig. 21.

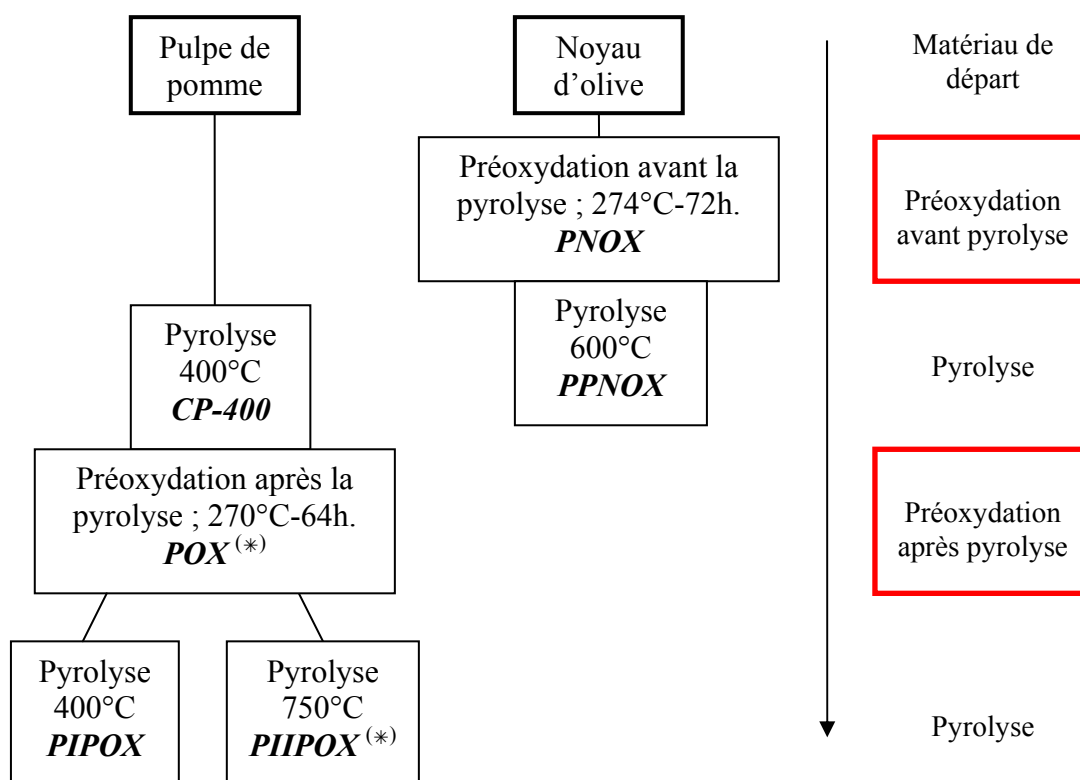


Figure 21 : Schéma des préoxydations et des pyrolyses subséquentes (les résultats des charbons marqués avec ^(*) ont été fournis par T. Alvarez Centeno, INCAR, CSIC, Oviedo, (Espagne)).

Nous nous sommes concentrés sur l'étude structurale du carbonisat PPNOX et de son homologue non traité CN-600, tous deux pyrolysés à 600°C. Les caractéristiques sont donnés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Résultats obtenus par des isothermes de CH₂Cl₂ à 298K sur les deux pyrolysats de noyau d'olive : CN-600 et PPNOX.

Charbon	Rend %	E ₀ [kJmol ⁻¹]	W ₀ [cm ³ g ⁻¹]	L [nm]	S _{mi} [m ² /g]	Se [m ² /g]	$\frac{\Delta_i H(CH_2Cl_2)_{calc}}{\Delta_i H(CH_2Cl_2)_{exp}}$	$-\Delta_i H(H_2O)$ <i>Stot</i> [J/m ²]
CN-600	26.3	34.74	0.18	0.46	780	4.6	0.98	0.009
PPNOX	36.5	28.16	0.21	0.61	690	29.8	1.15	0.040

Pour l'ensemble des carbones préoxydés (schéma de la fig. 21) nous obtenons les données résumées dans le tableau 14.

Tableau 14 : Résultats obtenus pour les preoxydations et les pyrolyses des preoxydats de noyaux d'olives et de pulpe de pommes.

Précurseurs	Pulpe de pomme			Noyau d'olive	
	<i>POX</i>	<i>PIOX</i>	<i>PIIPOX</i>	<i>PNOX</i>	<i>PPNOX</i>
Charbon					
Rendement total %	20.10	13.45	15.13	62.20	36.05
C%	65.7			62.4	68.8
H%	1.9			1.3	1.7
O%	28.1			34.4	28.7
$-\Delta_i H(CH_2Cl_2)$ [J/g]	15.0	7.11	23.88	--	98.65
$-\Delta_i H(C_6H_6)$ [J/g]	17.3				37.97
$-\Delta_i H(CCl_4)$ [J/g]	7.40				7.48
$-\Delta_i H(H_2O)$ [J/g]	58.90		50.21	75.17	27.14
$(-\Delta_i H(H_2O))/[O]$ [J/mmol]	3.4			3.5	1.5

Le but principal des préoxydations est de vérifier si

- i. ce traitement augmente le rendement global de la pyrolyse et
- ii. on obtient un meilleur développement de la microporosité dans le pyrolysat avec une préoxydation préalable.

Pour réaliser ces essais nous avons examiné les rendements, l'analyse élémentaire, l'enthalpie d'immersion dans l'eau pour mmol d'oxygène (tableau 14).

Il a été montré par T. Alvarez Centeno [61,62,63] que le processus de préoxydation a une influence marquée sur le développement de la structure microporeuse (Il s'agissait de pyrolysats obtenus à partir de matériaux carbonés tels que l'antracite et des charbons bitumineux), pour des temps de préoxydation supérieurs à 12 heures, les pyrolysats ainsi obtenus présentent un volume considérable. Cette augmentation de volume est due à la formation de pores de petite taille au détriment des pores de grande taille. Autrement dit, un volume total plus élevé, avec une distribution de pores plus étroite.

En examinant les résultats du tableau 14, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les charbons dérivés de la pulpe de pomme ont développé une microporosité très faible, ajouté à l'obtention de rendements très petits. Nous pouvons en conclure que le traitement préalable de préoxydation de la pulpe de pomme est peu pratique.
- Les résultats pour le charbon provenant de noyaux d'olive préoxydés (*PPNOX*), se caractérisent par des enthalpies d'immersion plus élevées dans le dichlorométhane que le pyrolysat qui n'a pas subi de préoxydation (tableau 12, charbon CN-600). On a donc développé la microporosité du pyrolysat avec un rendement plus élevé.
- Nous constatons l'augmentation des groupes oxygénés à la surface du charbon *PPNOX* avec le traitement de préoxydation (tableau 13). Ce phénomène est constaté par l'augmentation de l'enthalpie d'immersion dans

l'eau et sur tout par l'augmentation de l'enthalpie spécifique dans l'eau par rapport à la surface totale.

- Nous observons également la permanence de l'effet porte (enthalpie très faible dans le tétrachlorure de carbone).
- Le rendement pondéral total du processus a augmenté avec la préoxydation, c'est-à-dire que nous avons diminué la production de composés volatils.

La préoxydation a probablement rendu possible la formation de composés thermiquement plus stables et, grâce à la pyrolyse, les pores étroits formés sans oxydation se sont transformés en pores plus larges, comme le suggère les tableaux ci-dessus. Nous confirmons que la préoxydation d'un précurseur dur produit un charbon avec un développement plus poussé du volume microporeux, ainsi qu'une surface externe du carbonisat plus élevée.

L'examen de l'isotherme (Fig. 22) montre que nous avons créé un volume poreux et une surface externe pratiquement inexistante dans le pyrolysat CN-600 (sans préoxydation). Par contre, avec la préoxydation le pyrolysat obtenu est microporeux et possède une surface externe notable ce qui est inhabituel pour un produit de carbonisation.

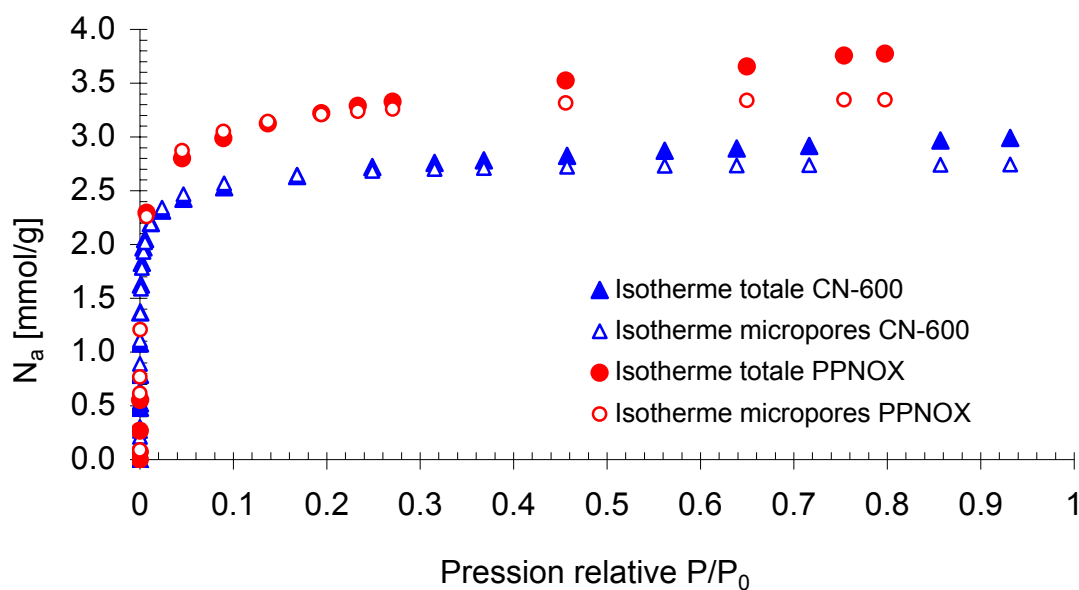


Figure 22 : Isothermes d'adsorption de CH_2Cl_2 (293 K) pour les pyrolysats CN-600 et PPNOX. Les symboles pleins représentent l'isotherme totale et les symboles vides la contribution à l'adsorption des micropores.

Cette constatation est confirmée par la comparaison avec le noir de carbone Hoechst (fig. 23) qui donne les résultats pour la surface externe et pour le volume microporeuse exposés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Résultats obtenus avec la comparaison des isothermes de CH_2Cl_2 à 293 K entre les charbons CN-600 et PPNOX et le noir de carbone Hoechst.

	$S_e[\text{m}^2\text{g}^{-1}]$	$W_0[\text{cm}^3\text{g}^{-1}]$
CN-600	4.5	0.18
PPNOX	30.0	0.21

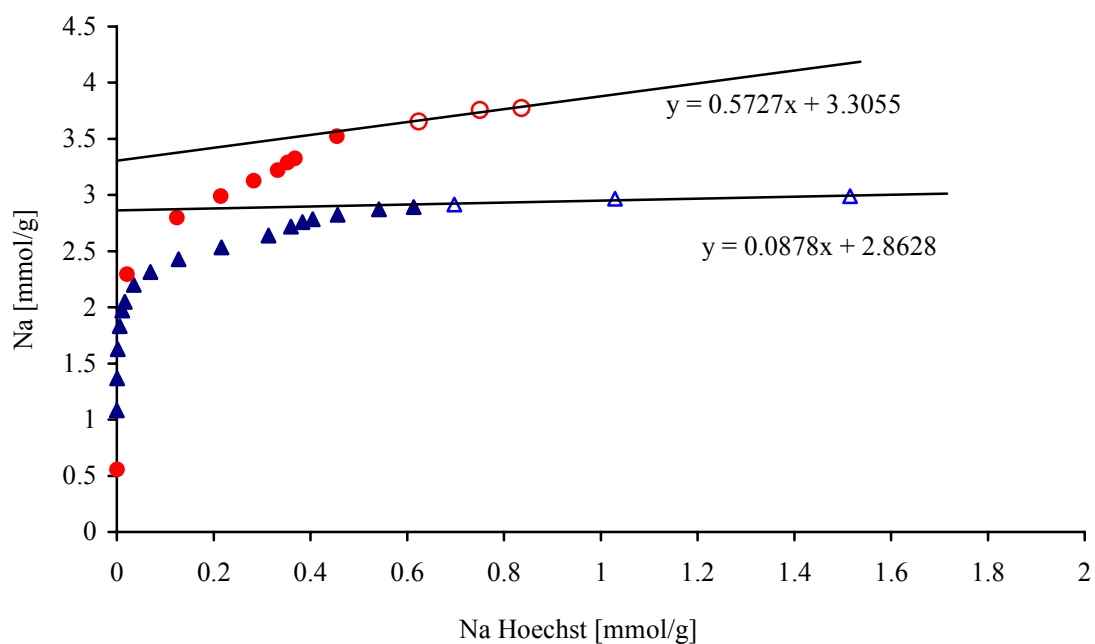


Figure 23 : Comparaison des isothermes d'adsorption de CH_2Cl_2 (293 K) pour les pyrolysats CN-600 (Δ , \blacktriangle) et PPNOX (\circ , \bullet) avec l'isotherme du noir de carbone Hoechst. Les triangles correspondent au CN-600 et les cercles au PPNOX.

4.3. L'ACTIVATION.

4.3.1. ACTIVATION PHYSIQUE PAR LA VAPEUR D'EAU OU LE DIOXYDE DE CARBONE.

Nous avons réalisé l'activation physique en deux étapes. Les pyrolysats obtenus sont activés avec CO₂, ou H₂O/N₂ dans les conditions générales décrites dans la partie expérimental et avec les conditions spécifiques signalées dans la figure 24 et 26.

Nous allons présenter les résultats des activations réalisées premièrement pour les carbonisats provenant du noyau d'olive, puis de la pulpe de pomme. Finalement nous examinerons toutes les activations obtenues ici.

4.3.1.1. Activations des pyrolysats issus du noyau d'olive

Nous donnons dans la Fig. 24 un schéma des activations avec la nomenclature utilisée (aussi dans l'annexe 5).

Nous avons deux groupes des activations :

- 1.** Les activations qui suivent des pyrolyses effectuées à des températures différentes mais avec le même temps d'activation : *CN-400-34*, *CN-500-12*, *CN-600-8.4*, *CN-900-1.6*.
- 2.** Les activations du même pyrolysat à 600°C mais avec des burn-off variables : *CN-600-8.4*, *CN-600-21.5*, *CN-600-53*, *CNH-600-31*, *CNH-600-68*.

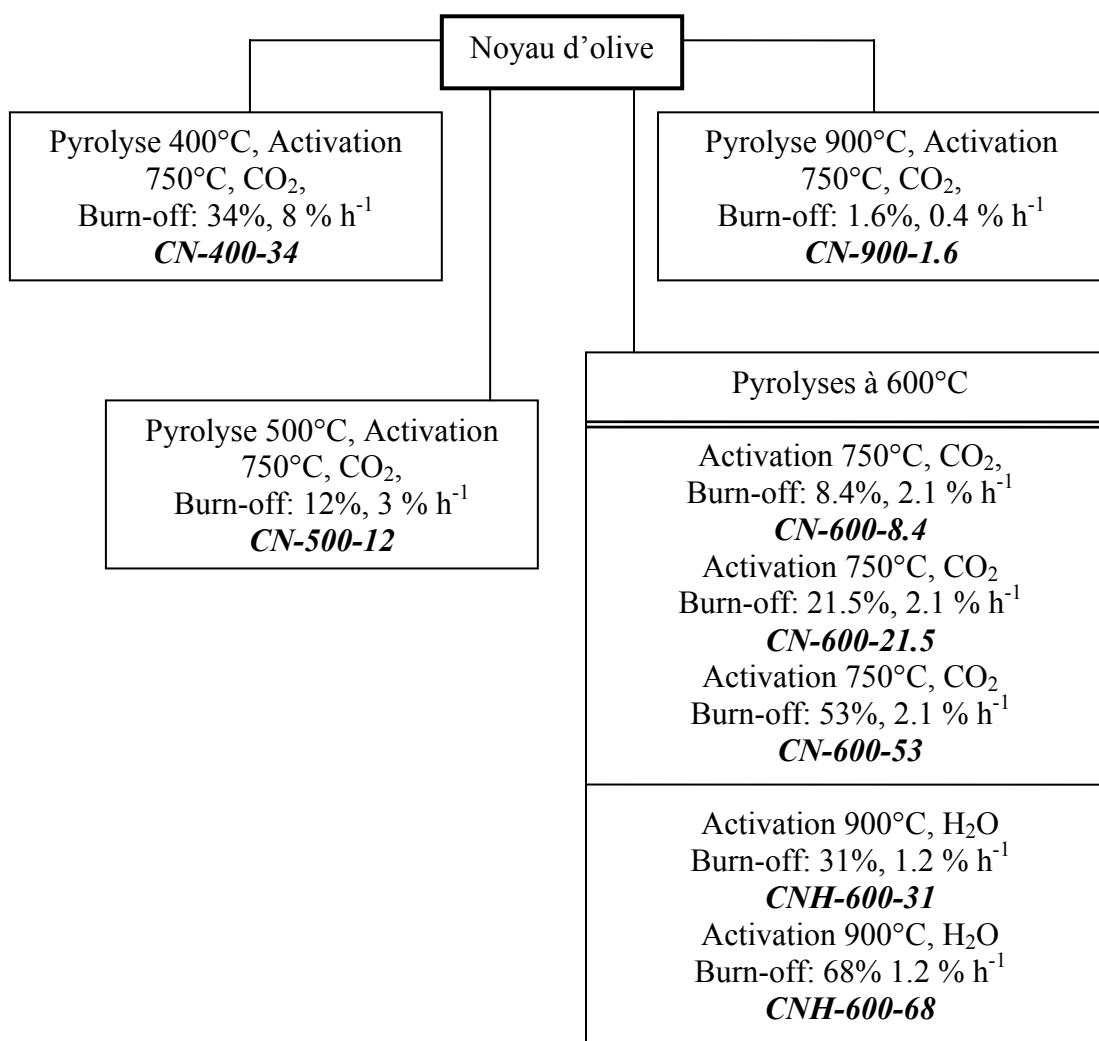


Figure 24 : Schéma des activations donnant la température, le gaz oxydant, le temps d'activation, le degré de burn-off et le nom du charbon activé correspondant.

Nous montrons dans le Tableau 16 les résultats pour les enthalpies d'immersion des charbons activés du premier groupe.

Tableau 16 : Enthalpies d'immersion des charbons activés obtenus à partir de noyaux d'olive avec 4 heures d'activation par CO₂ à 750°C.

Charbon activé	$-\Delta_i H(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$-\Delta_i H(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta_i H(\text{H}_2\text{O})/\Delta_i H(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
CN-400-34	68.01	18.54	0.27
CN-500-12.3	80.71	15.4	0.19
CN-600-8.4	67.85	20.5	0.30
CN-900-1.6	41.4	18.72	0.45

Ces résultats sont une confirmation des résultats des pyrolysats. Le taux d'activation très élevé pour la pyrolyse à 400°C indique que pour le noyau d'olive cette température de pyrolyse n'est pas suffisante pour enlever tous les volatils et que le burn-off de 34% résulte de la perte de volatils et de l'activation proprement dite. Dans la bande de température 500°C à 600°C on obtient des burn-off semblables, avec une porosité accessible au dichlorométhane. Nous pouvons affirmer que la température de pyrolyse la plus intéressante pour la fabrication de charbons activés à partir de noyau d'olive est située entre 500 et 600°C.

Avec l'augmentation de température de pyrolyse, le rapport $\Delta_i H(\text{H}_2\text{O})/\Delta_i H(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ augmente de manière significative, ce qui indique une augmentation de l'oxygène à la surface.

La Fig. 25 relève l'évolution de l'enthalpie d'immersion dans le dichlorométhane et dans le benzène des charbons du deuxième groupe plus des autres charbons également obtenus (avec la même réactivité) du noyau d'olive de burn-off intermédiaire.

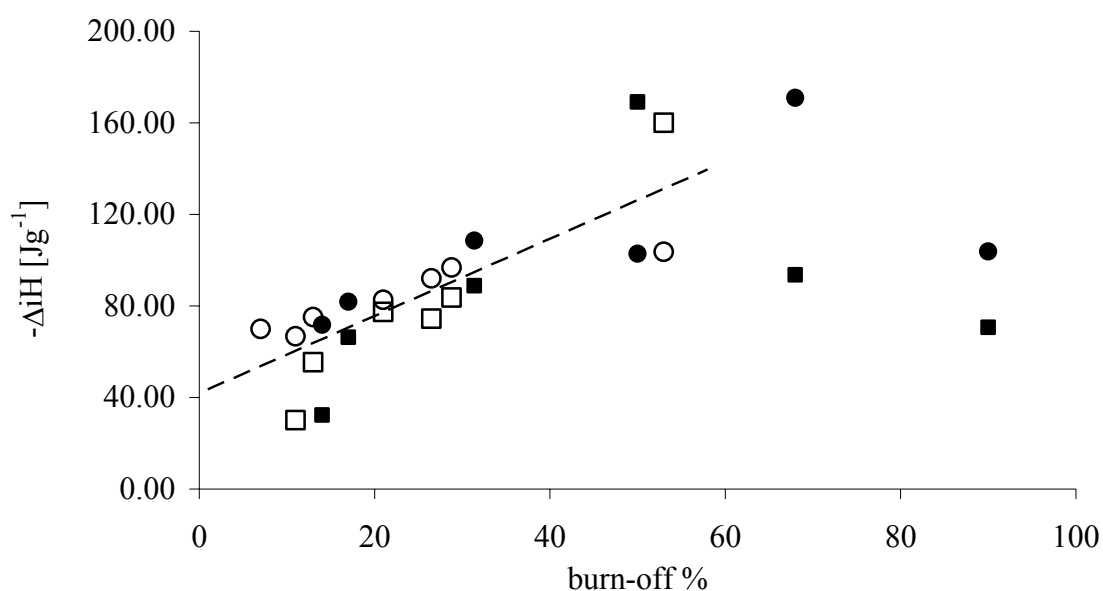


Figure 25 : Représentation graphique de l'enthalpie d'immersion dans le dichlorométhane (cercles) et dans le benzène (carrés) pour divers charbons actifs issus de noyaux d'olive, en fonction du burn-off. Activations par H₂O/N₂ (symboles vides) et avec CO₂ (symboles pleins).

Nous pouvons signaler les points suivants

- i.* Pour un burn-off $\leq 20\%$: Les enthalpies d'immersion ne suivent pas une tendance définie.
- ii.* Entre 20% et 40% de burn-off : Nous observons la même tendance linéaire suivie par les charbons activés avec CO_2 et avec $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$. Les valeurs restent plus grandes pour l'enthalpie d'immersion dans le dichlorométhane que dans le benzène. Donc, nous avons développé une microporosité étroite.
- iii.* A un burn-off de 50% : Il est intéressant de signaler que c'est le seul domaine où les enthalpies d'immersion dans le benzène sont plus élevées que dans le dichlorométhane. Pour un burn-off d'environ 50%, nous avons agrandi les pores et nous avons déplacé la distribution de micropore vers une taille de pore plus grande.
- iv.* Pour les charbons activés avec un burn-off supérieur à 50% les enthalpies d'immersion dans les liquides de petite taille moléculaire diminuent (CH_2Cl_2 a une taille de molécule de 0.33 nm et C_6H_6 a une taille de 0.41 nm) au détriment de l'augmentation de l'enthalpie d'immersion dans des molécules plus grandes (par exemple dans CCl_4 qui a une taille de 0.63 nm). Cela signifie que la microporosité s'ouvre et nous perdons l'effet porte.
- v.* En général nous observons que les activats obtenus avec $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ montrent des valeurs plus élevés d'enthalpie d'immersion que ces activés avec CO_2 , sauf pour les burn-off inférieurs à 20%.

Nous trouvons les valeurs numériques des enthalpies d'immersion dans l'annexe 1 et 3.

Les résultats obtenus avec les isothermes d'adsorption de dichlorométhane (et benzène) à 298K, les comparaisons avec le noir de carbone Hoechst et les paramètres obtenus à partir des isothermes expérimentales sont donnés dans le tableau 17.

CN-600.21 et CN-600-53 ont été activés avec CO₂ tandis que CNH-600-31 et CNH-600-68 ont été activés avec H₂O/N₂. Nous observons, en premier lieu, que les enthalpies d'immersion expérimentales et calculées sont en bon accord pour tous les charbons. La surface externe (S_{ext} [m²/g]) a été calculé par comparaison avec le noir de carbone Hoechst, et la surface microporeuse (S_{mi} [m²/g]) par l'équation 19.

$$S_{\text{mi}} [m^2 / g] = \frac{2000 \times W_0}{L_0} \quad (19)$$

Pour le deux groupes de charbons activés l'augmentation du burn-off entraîne une augmentation du volume et une augmentation de la surface externe. Nous considérons que le charbon activé de taux d'activation 53 % a les propriétés d'adsorption les plus intéressantes car il a un volume microporeux grand et une largeur de pore notable avec une surface externe faible.

En comparant les deux groupes, nous observons que la surface externe, la largeur de pore et le volume microporeux sont favorisés dans les charbons activés obtenus avec H₂O/N₂. Nous pouvons conclure qu'à partir d'un burn-off de 20 % l'activation à la vapeur d'eau produit des charbons activés avec un développement prononcé de la mésoporosité au détriment de la microporosité. Cette affirmation est acceptée pour plusieurs auteurs [13, 15, 64 et 65].

Une perspective intéressante est apportée par les résultats de l'enthalpie d'immersion dans l'eau par rapport à surface totale (surface microporeuse plus surface externe) de nos charbons activés. Dans le cas de l'activation avec CO₂ à 750°C nous constatons que l'enthalpie d'immersion dans l'eau divisée par la surface total est constante pour les deux charbons. Par contre l'eau comme agent d'activation à la température de 900°C ne donne pas la même uniformité obtenue pour l'activation avec du CO₂ à 750°C. Reste à vérifier cette propriété pour des autres conditions et précurseurs.

Tableau 17 : Résultats obtenus pour les charbons activés issus du noyau d'olive.

Carbone (gaz activant)	CN-600-21 (CO ₂)	CN-600-53 (CO ₂)	CNH-600-31 (H ₂ O)	CNH-600-68 (H ₂ O)	
Adsorbat	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	C ₆ H ₆	CH ₂ Cl ₂	
E ₀ [kJ/mol]	39.12	23.38	16.90	18.37	
W ₀ [cm ³ /g]	0.18	0.62	0.35	0.66	
L [nm]	0.40	0.90	1.90	1.50	
N _{am} [mmol/g]	2.80	9.45	3.97	1.03	
S _{mi} [m ² /g]	898	1374	368	880	
S _{ext} [m ² /g]	2.77	4.05	89.98	459.1	
-Δ _i H (H ₂ O)/S _{tot} [J/m ²]	0.022	0.023	0.080	0.030	
-Δ _i H exp. [J/g]	H ₂ O	20.83	32.34	37.45	40.50
	C ₆ H ₆	77.30	44.63	85.05	169.12
	CH ₂ Cl ₂	82.61	103.60	108.55	170.90
-Δ _i H (C ₆ H ₆) calc. [J/g]	96.08	197.59	90.70	164.89	

4.3.1.2. Activations des pyrolysats issus de la pulpe de pomme [9]

Nous trouvons dans la Fig. 26 un schéma explicatif des activations avec la nomenclature utilisée.

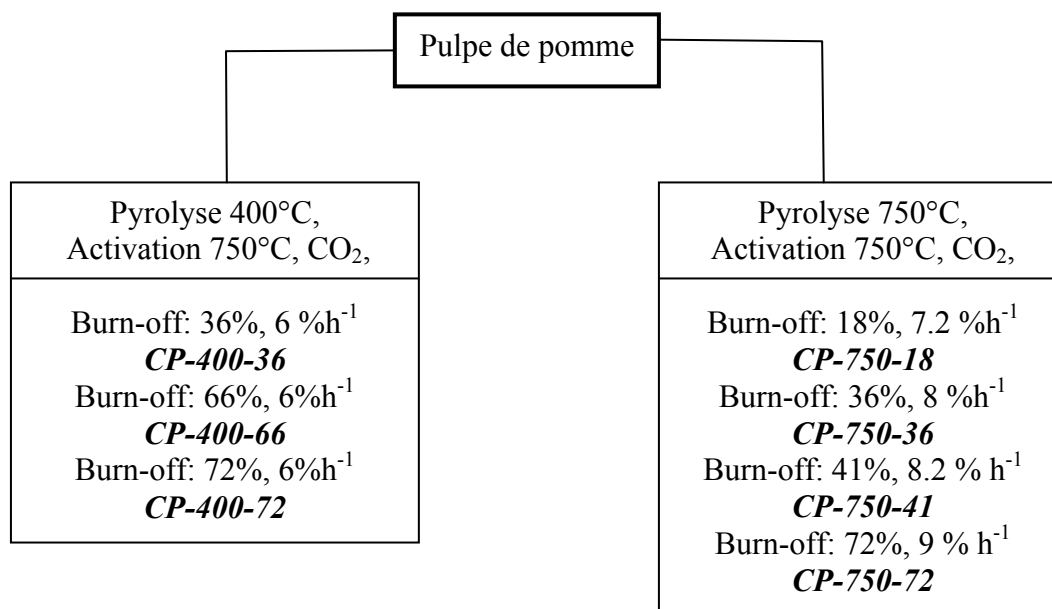


Figure 26 : Schéma des activations pour les pyrolysats obtenus à partir de la pulpe de pomme indiquant la température, le gaz oxydant, la réactivité, le burn-off et le nom du charbon activé correspondant (Données structurés dans le tableau 19).

Pour la pulpe de pomme nous avons effectué les activations avec CO₂ à une température de 750°C. Le seul paramètre qui a été modifié est la température de la pyrolyse.

Nous obtenons deux droites différents dans la représentation du burn-off (%) en fonction du temps d'activation (Fig. 27). Le rapport du burn-off divisé par le temps d'activation est plus élevé pour les pyrolysats préparés à 750°C.

De la figure 26 nous pouvons déduire que la réactivité des deux pyrolysats est pratiquement la même. Dans le cas des activations suivant la pyrolyse à 400°C, le taux d'activation par rapport au temps est de $6.0 \frac{\%}{\text{heure}}$ alors que les activations effectuées sur le pyrolysats obtenu à 750°C, ce facteur est de $8.3 \frac{\%}{\text{heure}}$.

La réactivité est un peu supérieure pour les activations du pyrolysat préparé à 750°C.

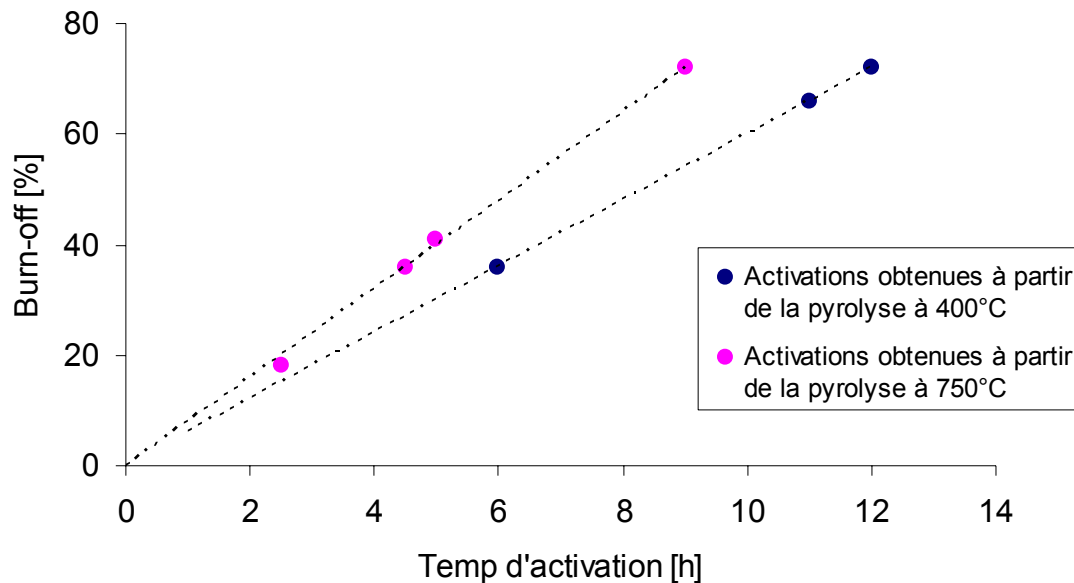


Figure 27 : Graphique du Burn-off (%) en fonction du temps d'activation pour les deux séries d'activats obtenues à partir des pyrolyses à différentes températures.

Si nous rappelons le paragraphe 4.2.2, les carbonisats présentent deux cas extrêmes : le carbonisat à 400°C avait une microporosité très étroite accessible seulement à CH_2Cl_2 avec un effet porte. Cependant, cette microporosité disparaîtrait pour le carbonisat à 750°C. A ce stade il s'agit de déterminer si la surface microporeuse des charbons activés qu'on obtient de la pulpe de pomme est influencée par la température de pyrolyse.

Les charbons activés ont été analysés par calorimétrie d'immersion avec les résultats donnés dans le tableau 18.

Tableau 18 : Enthalpies d'immersion des charbons activés obtenus à partir de la pulpe de pomme.

Charbon	$-\Delta_i H(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [J/g]	$-\Delta_i H(\text{C}_6\text{H}_6)$ [J/g]	$-\Delta_i H(\text{CCl}_4)$ [J/g]	$-\Delta_i H(\text{H}_2\text{O})$ [J/g]	$\frac{\Delta_i H(\text{H}_2\text{O})}{\Delta_i H(\text{CH}_2\text{Cl}_2)}$
CP-400-36	165.00	152.60	143.10	70.20	0.42
CP-400-66	193.90	167.63			
CP-400-72	231.70		241.20	119.50	0.51
CP-750-18	118.96		10.20	49.00	0.41
CP-750-36	135.00		122.00	104.00	0.77
CP-750-41	137.20	146.80	125.10	156.20	1.14
CP-750-72	158.50	114.00	120.50	119.70	0.75

Nous observons que les enthalpies d'immersion dans des charbons activés résultant des pyrolyses à 400°C et à 750°C évoluent de manière similaire avec le degré de burn-off.

Le rapport des enthalpies d'immersion $\frac{\Delta_i H(\text{H}_2\text{O})}{\Delta_i H(\text{CH}_2\text{Cl}_2)}$ nous indique, en général, une augmentation avec le burn-off pour les deux séries. On constate que les valeurs des activats dérivés des pyrolysats obtenus à 750°C sont plus élevées dans tout le domaine d'activation.

La Fig. 28 montre les isothermes d'adsorption de CH_2Cl_2 pour les différents activats. Il est intéressant de remarquer que c'est le burn-off du charbon qui détermine l'évolution de l'adsorption mais que la température de pyrolyse ne semble pas avoir une influence particulière sur l'évolution de l'adsorption dans les charbons activés.

Les résultats obtenus pour les isothermes d'adsorption ainsi que les résultats des comparaisons avec le noir de carbone *Hoechst* sont donnés dans le tableau 19.

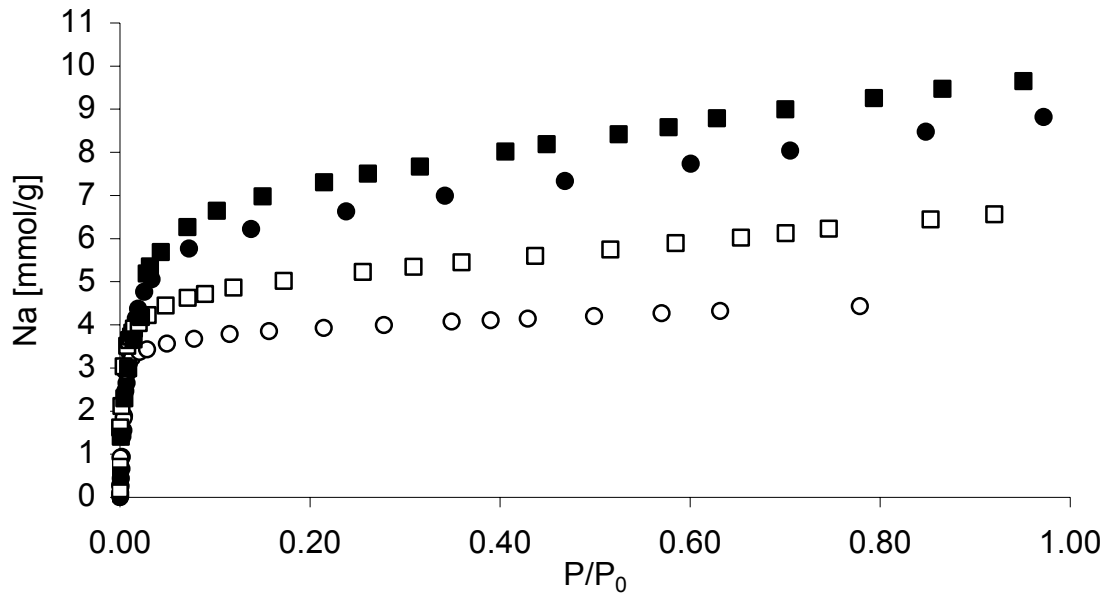


Figure 28 : Isothermes d'adsorption de CH_2Cl_2 à 298 K pour les charbons activés CP-400-36 (O), CP-400-66 (●), CP-750-41(□) et CP-750-72 (■).

Tableau 19 : Résultats obtenus pour les charbons activés issus de la pulpe de pomme.

Carbone (gaz activant)	CP-400-36 (CO_2)	CP-400-66 (CO_2)	CP-750-41 (CO_2)	CP-750-72 (CO_2)	
Adsorbat	C_6H_6	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	
E_0 [kJ/mol]	25.8	18.0	24.3	18.3	
W_0 [cm^3/g]	0.282	0.487	0.233	0.540	
L [nm]	0.75	1.64	0.83	1.50	
N_{am} [mmol/g]	3.17	7.60	3.64	8.35	
S_{mi} [m^2/g]	752	1522	561	720	
S_{ext} [m^2/g]	34	133	62	96	
$-\Delta_i\text{H}(\text{H}_2\text{O})/S_{\text{tot}}$ [J/m^2]	0.090	0.071	0.250	0.150	
$-\Delta_i\text{H}$ exp. [J/g]	H_2O	70.20	119.50	156.20	119.70
	C_6H_6	152.60	167.63	146.80	141.00
	CH_2Cl_2	165.00	193.90	137.20	158.50

Finalement, en comparant les données du tableau (19) pour les activateurs obtenus à partir de la pulpe de pomme pour deux températures de pyrolyse différentes nous mettons en évidence les caractéristiques suivantes :

- La différence de réactivité (plus élevée pour les activations provenant du pyrolysate à 750 °C) nous indique qu'avec une température plus élevée de pyrolyse le temps d'activation diminue.
- Les charbons activés résultants de la pulpe de pomme pyrolysée à 400°C et 750°C présentent la même évolution de W_0 avec le burn-off. L'effet de porte présente pour le pyrolysate obtenu à 400°C disparaît pour les charbons activés.
- En termes du temps et d'énergie consommée, le fait d'utiliser une température de pyrolyse basse (400°C) est compensé par des temps d'activation plus élevés que l'activation du pyrolysate obtenu à 750°C.
- Le rapport $\Delta_i H(H_2O) / S_{tot}$ (Tableau 19) nous montre pour la pulpe de pomme une grande différence entre les activations effectuées sur les pyrolysates obtenus à 400°C et à 750°C. L'enthalpie d'immersion spécifique dans l'eau $h_i(H_2O)$ varie de -0.071 à -0.250 J/m². Pour les activations dérivés du noyau d'olive, $h_i(H_2O)$ est égale à -0.040 J/m² (Tableau 17) contre -0.088 J/m² pour l'activation dérivé de la pyrolyse de la pulpe. Elle est plus élevée que pour les charbons activés dérivés de précurseurs durs (typiquement entre -0.030 et -0.050 J/m²) et l'on constate qu'elle augmente avec la température de carbonisation. Par contre elle diminue avec le taux de burn-off. Une étude partielle sur les charbons issus de la damassine carbonisée à 450°C confirme cette observation.

L'activation physique de la pulpe de pomme, n'a pas été étudiée auparavant et nous n'avons trouvé dans la littérature [66] qu'un exemple d'activation chimique avec H₃PO₄.

4.3.1.3. Comparaison des charbons activés issus de précurseurs végétaux durs et mous.

Notre analyse des charbons activés issus des différents précurseurs est centrée sur quatre points :

1. Réactivité de différents matériaux durs et mous dans le processus d'activation.
2. Comparaison de contenu en cendres avec le rapport des enthalpies d'immersions H_2O/C_6H_6 .
3. Comparaison du volume microporeux avec le burn-off d'activation.
4. Comparaison des gradients ΔL_0 [nm] versus ΔW_0 [cm^3/g] pour les charbons activés et les pyrolysats obtenus.
5. Analyse des sites hydrophiles de surface via $hi [J/m^2] = \Delta_i H (H_2O)/S_{tot}$.

* * *

1. Les réactivités d'activation pour les différents pyrolysats des matériaux de départ durs et mous ainsi que les conditions de travail différentes sont montrées dans le tableau 20.

Pour les déchets végétaux durs nous utilisons les deux gaz oxydants : CO_2 et le H_2O et des températures d'activation plus élevés que pour les déchets végétaux doux mais nous constatons (tableau 20) que, pour toutes les conditions, une réactivité d'activation, [% h^{-1}], plus faible est obtenue pour les matériaux durs. Cette basse réactivité est clairement marquée pour le noyau d'olive. Le pyrolysats obtenu à partir de bourdaine est le plus réactif des matériaux durs étudiés ici.

La réactivité présentée pour les matériaux mous est plus uniforme et plus élevée. Les conditions utilisées pour obtenir le charbon activé à partir de la tourbe d'Irlande sont différentes ; a été utilisé un four vertical pour la pyrolyse ainsi que pour l'activation et pour cette raison le pyrolysats présente une réactivité très élevée.

Pour tous les pyrolysats, quel que soit leur origine, étudiés ici, la réactivité lors de l'activation diminue avec l'augmentation de la température de la pyrolyse.

Tableau 20 : Réactivité des pyrolysats provenant de précurseurs durs et mous.

Matériau de départ	Température pyrolyse [°C]	Température activation [°C]	Gaz activant	Réactivité [% h ⁻¹]
Noyau d'olive	400	750	CO ₂	8
	500	750	CO ₂	3
	600	750	CO ₂	2.1
		900	H ₂ O	1.2
	900	750	CO ₂	1.6
Noyau de damassine	450	800	CO ₂	6.0
Bois de bourdaine	430	900	H ₂ O	9.1
Pulpe de pomme	400	750	CO ₂	6.0
	750	750	CO ₂	8.3
Pulpe de damassine	450	800	CO ₂	6.2
Tourbe d'Irlande ¹	600	850	H ₂ O	13.0

¹ Les résultats de la tourbe d'Irlande ont été obtenus dans nos laboratoires pour Vivien Meis en 1990 [67] et pour Claudio Masoni en 1988-89 [68]

2. L'enthalpie d'immersion des charbons activés est utilisée pour obtenir une information structurale, ainsi que sur les interactions spécifiques. Le benzène ne présente pas d'interactions spécifiques, contrairement à l'eau. Les interactions spécifiques de l'eau avec la surface ont lieu avec les groupes qui contiennent l'oxygène et avec les groupes basiques sans oxygène [69]. Nous allons étudier le rapport des enthalpies d'immersion dans l'eau vers les enthalpies d'immersion dans le benzène et les comparer avec le contenu en cendres du précurseur correspondant.

Les contenus en cendres les plus faibles se trouvent dans les précurseurs durs et les plus élevés dans les précurseurs doux (tableau 21). Nous pouvons remarquer une différence considérable du rapport $\frac{\Delta_i H(H_2O)}{\Delta_i H(C_6H_6)}$ entre les pyrolysats provenant des deux types de précurseurs. Pour les carbonisats des matériaux durs, ce rapport a des valeurs en accord avec la littérature : entre 0.25 et 0.35 pour des charbons avec un faible contenu en cendres et un contenu entre 1 et 2 mmol d'oxygène de surface par gramme [70,17]. Les pyrolysats des matériaux mous ont des valeurs plus élevées, mais variables. Ce phénomène peut être expliqué par le contenu en cendres. Les cendres sont des composés inorganiques qui vont rester dans le matériau durant tout le processus d'activation. Les métaux ou les composés formés avec les métaux durant l'activation vont interagir avec l'eau au moyen d'interactions spécifiques. Si le rapport des enthalpies d'immersion d'eau avec benzène est proche à 1, ou supérieur, les interactions spécifiques sont plus importantes que l'enthalpie correspondant au remplissage de micropores ou à l'adsorption à la surface externe.

Nous pouvons également tirer certaines informations relatives au volume microporeux des charbons activés. Comme le montre le tableau 21, à taux d'activation semblables le volume des charbons activés provenant de végétaux mous est relativement moins élevé que ce des végétaux durs.

Tableau 21 : Tableau comparatif entre le contenu en cendres, l'origine du charbon, le volume microporeux et le rapport des enthalpies d'immersion d'eau avec benzène (voir également tableau 17 et 19)

Précurseur végétal	Cendres du précurseur	Charbon	W_0 [cm ³ /g]	$\frac{\Delta_i H(H_2O)}{\Delta_i H(C_6H_6)}$
Noyau d'olive	0.60	CN-600-21	0.24	0.27
		CN-600-53	0.64	0.34
		CN-600-13		0.39
		CNH-600-17		0.50
		CNH-600-50		0.72
		CNH-600-68	0.66	0.24
Noyau damassine	2.19	ND-450-27	0.25	0.33
		ND-450-47	0.37	0.26
Bourdaïne	0.8	B-25-52	0.34	0.56
Pulpe de pomme	1.10	CP-400-36	0.28	0.46
		CP-750-72	0.57	0.85
Pulpe damassine	4.18	PD-450-28		5.04
		PD-450-49		0.54
Tourbe d'Irlande		TI-12	0.144	1.12
		TI-48	0.176	1.22

3. La Fig. 29 montre l'évolution du burn-off par rapport au volume microporeux obtenu des charbons activés des précurseurs végétaux marqués dans la légende. Cette représentation nous permet de déterminer W_0 (0), obtenu par extrapolation [71, 72], et de comparer cette valeur au volume déterminé directement pour certains pyrolysats.

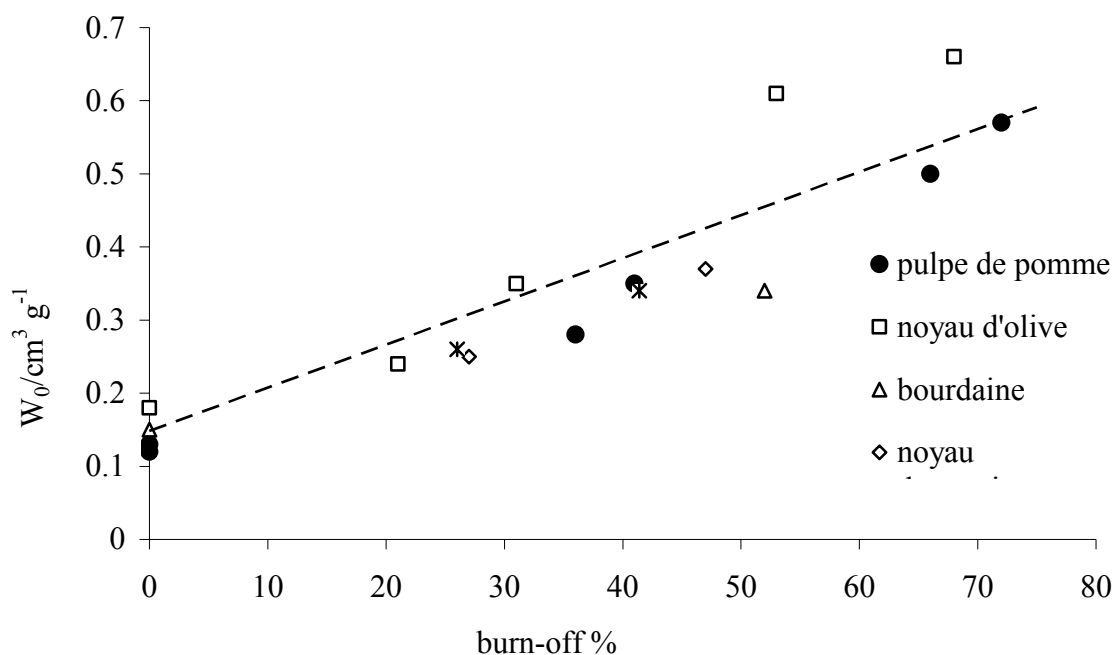


Figure 29 : Volume des micropores en fonction du burn-off, pour différents charbons activés et pyrolysats obtenus à partir de précurseurs végétaux durs et mous.

La régression linéaire suggère la corrélation :

$$W_0 [cm^3 / g] = 0.1485 + 0.0059 [cm^3 / (g \cdot \%burn - off)^{-1}] \quad (20)$$

Le volume $W_0(0)$ obtenu par extrapolation est de $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ [73]. Nous observons dans la Fig. 29 que pour les matériaux d'origine végéta il comprend le domaine entre 0.12 et $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ ce qui correspond à une variation du volume par rapport au burn-off de $\approx 0.006 \text{ cm}^3 (\text{g} \cdot \%)^{-1}$ et une enthalpie d'immersion dans le CH_2Cl_2 supérieure à 35 J/g .

La régression (éq. (20)) est suivie ici par la pulpe de pomme, le noyau d'olive, le bois de bourdaine, le noyau de damassine et la tourbe d'Irlande. Nous retrouvons dans la littérature que cette tendance est applicable également au noyau de pruneau [73], à la coquille de la noix de palme [73] et aussi au noyau d'olive activé avec CO_2 sous pression [74]. Ces résultats nous indiquent que cette régression à une validité générale.

Nous constatons que les valeurs obtenues pour le noyau d'olive pour des burn-off supérieurs au 50% sont déplacées vers le haut de la droite et que la pulpe de pomme, le précurseur mou, donne la valeur de $W_0(0)$ un peu plus faible. Cette circonstance résulte probablement des températures de pyrolyse plus élevée dans le cas des noyaux d'olive et plus faibles pour la pulpe de pomme [72]. Est important à remarquer que la tendance est régie par la température de pyrolyse et pas par le précurseur végétal utilisé.

4. Nous avons représenté les résultats de nos charbons activés (tableaux 17 et 18) sur un graphe unique, (Fig. 30) donnant la largeur moyenne L_0 (nm) des micropores en fonction de leur volume $W_0(\text{cm}^3/\text{g})$ [75].

Dans ce contexte, les charbons activés conduisent à trois domaines reflétant l'origine du précurseur.

Le domaine II qui nous intéresse, comprend les charbons activés provenant de matériaux d'origine végétale ainsi que du brai de goudron, de fibres de carbone de polyarylamide et de résines carbonisées. Nous observons que les points correspondant à nos charbons activés sont alignés, mais avec une certaine dispersion qui reflète probablement l'effet des conditions de pyrolyse et d'activation.

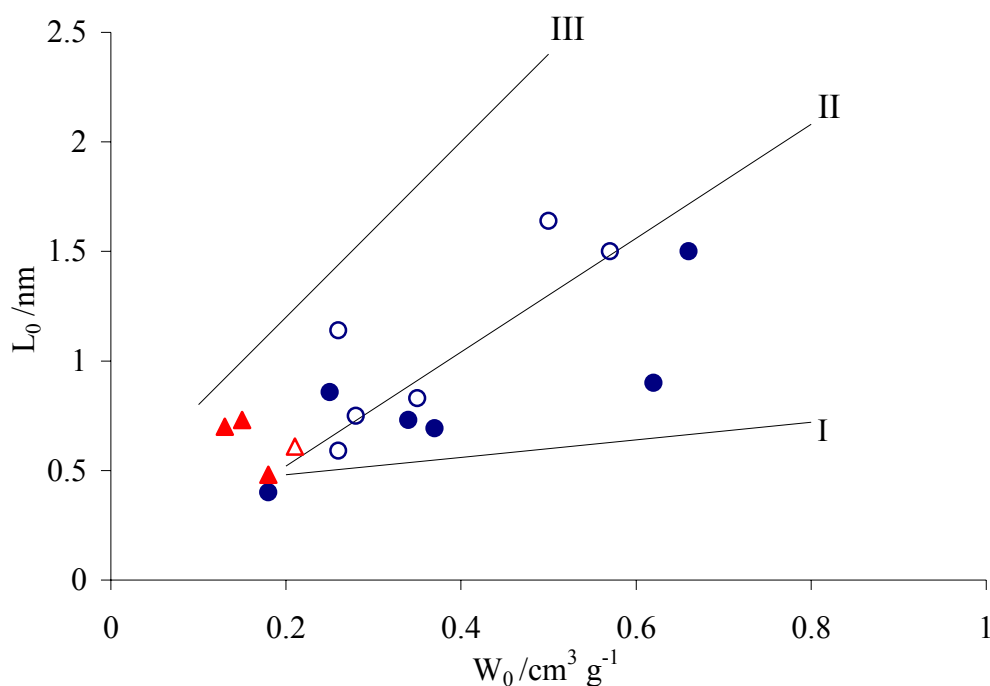


Figure 30 : Largeur de pores L_0 en fonction du volume des micropores W_0 , pour les charbons activés à partir des végétaux durs (●) et des végétaux mous (○) ainsi que les pyrolysats initiaux des déchets végétaux durs et mous (▲) et le pyrolysate préoxydé (△). Les trois domaines I, II et III, sont définis dans la littérature [75].

Le domaine I comprend les valeurs initiales du domaine II et des données pour des charbons activés préparés à partir de PVDC. La section III correspond aux activats du coke de acétylène pré-traité, de l'antracite espagnole, des pyrolysats de pneu et du brai de pétrole. Dans la Fig. 30 nous trouvons les carbonisats tout au début de la droite avec une porosité rudimentaire et un volume W_0 faible. Par contre le pyrolysate préoxydé se situe entre les pyrolysats et les activats, ce qui suggère une voie intéressante à explorer. Les charbons activés de notre étude sont en accord avec les résultats de la littérature [75] ce qui indique un comportement cohérent pour les charbons activés, quelle que soit leur origine.

5. Pour finir, nous allons analyser grâce à $h_i [J/m^2] = \Delta_i H (H_2O) / S_{tot}$ le caractère hydrophile de la surface.

Le tableau 22 présente l'ensemble des données pour $-h_i$ [J/m^2] des charbons activés provenant des différents types de précurseurs. Nous observons que les charbons activés provenant des précurseurs mous possèdent des valeurs relativement élevées (- 70 à 250 mJ/m^2). Dans le cas des précurseurs activés provenant des précurseurs durs, h_i [J/m^2] est bas (- 25 à - 50 mJ/m^2) et ne semble pas être fonction de la température de pyrolyse.

Ces observations indiquent un caractère systématiquement plus hydrophobe pour les charbons activés dérivés des précurseurs durs que pour les précurseurs mous. Il s'agit d'un effet de « mémoire » plus important que pour l'évolution structurale, ou les valeurs de L_0 et W_0 présentent une bonne cohésion (cf. fig. 30). Cette différence est essentielle entre les charbons activés issus des deux filières (précurseurs durs et mous).

Tableau 22 : Tableau comparatif de l'origine du charbon, le contenu en cendres du précurseur, le nom du charbon activé et l'enthalpie d'immersion dans l'eau divisée par la surface totale.

Précurseur végétal	Cendres du précurseur	Charbon	$\frac{-\Delta_i H(H_2O)}{S_{tot}}$ [J/m^2]
Noyau d'olive	0.60	CN-600-21	0.022
		CN-600-53	0.023
		CNH-600-68	0.030
Noyau damassine	2.19	ND-450-27	0.040
		ND-450-47	0.040
Bourdaine	0.8	B-25-52	0.050
Pulpe de pomme	1.10	CP-400-36	0.090
		CP-400-66	0.070
		CP-750-41	0.250
		CP-750-72	0.150
Tourbe d'Irlande		TI-600-12	0.146
		TI-600-48	0.134

4.3.2. OXYDATIONS DES CHARBONS ACTIVÉS ET SITES OXYGENES DE SURFACE.

A titre de comparaison nous avons également étudié l'oxydation de divers charbons activés et d'un noir microporeux (XC-72, [76]). Le processus d'oxydation s'effectue avec des agents oxydants en phase gazeuse ou liquide, on parle respectivement d'oxydation sèche (dry) ou humide (wet). Les agents oxydants les plus utilisés sont l'air, l'acide nitrique et l'eau oxygénée [77,78]. Nous avons utilisé la méthode d'oxydation humide avec une solution de peroxydisulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) car il a été montré [24] que cette oxydation ne change pas la texture du charbon. Ce fait est également confirmé au moyen de l'enthalpie d'immersion dans le benzène, qui reste pratiquement inchangée. Plusieurs charbons ont été oxydés à l'aide du peroxydisulfate d'ammonium et le tableau 23 donne les enthalpies d'immersion dans l'eau et dans le benzène ainsi que le contenu en oxygène et l'enthalpie spécifique dans l'eau par surface total.

Tableau 23 : Enthalpies d’immersion à 293K dans le benzène et dans l’eau, contenu total en oxygène et enthalpie d’immersion spécifique par surface total pour différents charbons activés et leurs formes oxydées.

Carbone	$-\Delta_i H(C_6H_6)$ [J/g]	$-\Delta_i H(H_2O)$ [J/g]	[O] (mmol/g) par TPD	$\frac{\Delta_i H(H_2O)}{S_{tot}}$ [J/m ²]
U-03 ¹	129.05	35.21	1.14	0.051
U-03-ox	131.20	50.06	2.17	0.073
XC-72 ²	29.50	11.25		0.045
XC-72-ox	27.82	28.33		0.113
DCG-5 ³	150.50	48.56	2.06	0.047
DCG-5-ox13	159.32	57.32		0.054
CN-600-21 ⁴	77.30	20.83		
CN-600-21-ox	72.40	32.93		

¹ : U-03 est un charbon activé largement utilisé dans notre laboratoire [79]. Le U-03-ox est la forme oxydée du U-03 avec $(NH_4)_2S_2O_8$ pendant 48h.

² : XC-72 est un noir de carbone microporeux d’origine industriel [76,80]. Le XC-72-ox est l’oxydé du XC-72 avec $(NH_4)_2S_2O_8$ pendant 48h.

³ : DCG-5 est un charbon activé d’origine industriel [81]. Le DCG-5-ox13 est l’oxydé du DCG-5 original avec $(NH_4)_2S_2O_8$ pendant 13 jours.

⁴ : CN-600-21 est un charbon activé. La fabrication est décrite dans le paragraphe 4.3.1.1 et il a été oxydé pendant 48h. avec $(NH_4)_2S_2O_8$ pour donner le CN-600-21 ox.

Nous observons que le changement d’enthalpie dans l’eau et la constance des valeurs des enthalpies d’immersion dans le benzène pour les charbons oxydés. L’oxydation d’un charbon activé est facilement remarquable par le paramètre : $\frac{\Delta_i H(H_2O)}{S_{tot}}$ (J/m²). L’oxydation rend possible une augmentation sensible des interactions spécifiques par mètre carré de surface.

Pour établir de quelle manière le peroxydisulfate d’ammonium oxyde un charbon nous avons déterminé l’enthalpie d’immersion du charbon U-03 et U-03-ox dans l’eau après préadsorption de n-undécane [82,83]. La calorimétrie d’immersion est réalisée pour différents taux de remplissage, Θ , des micropores. Le graphe résultant est montré dans la figure 31.

De la figure (31) nous pouvons extraire les conclusions suivantes :

- La technique de la préadsorption de $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$ suivie de l'immersion dans H_2O est produite de manière homogène à l'intérieur des pores ($\Delta_i\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ diminue linéairement avec l'augmentation du taux de remplissage Θ).
- Pour les taux d'activation supérieurs à 0.7-0.8 l'enthalpie d'immersion devient constante et très faible, ce qui suggère que les sites oxygénés des deux charbons se trouvent à l'intérieur des pores.

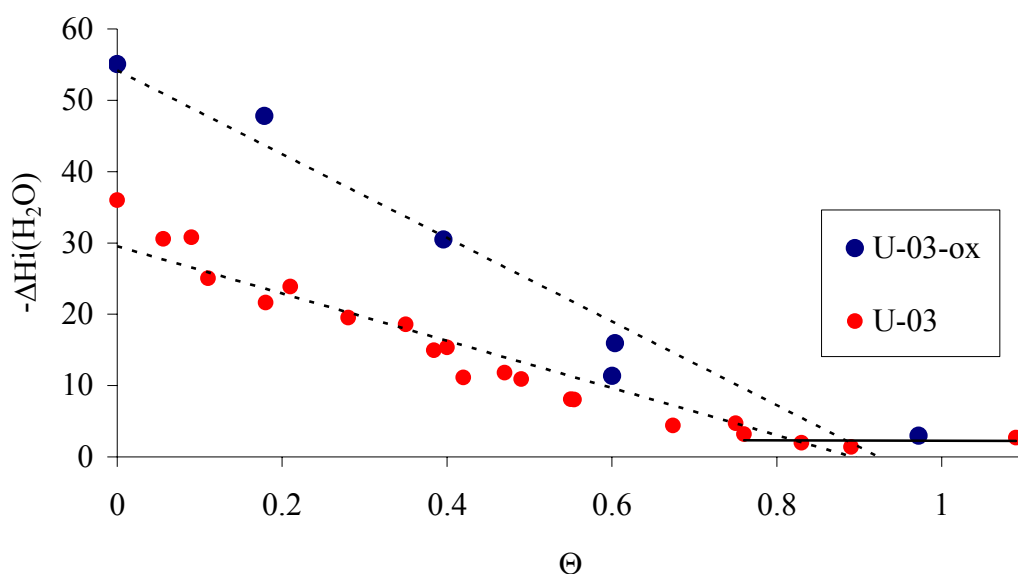


Figure 31 : Enthalpie d'immersion dans l'eau pour les charbons activés U-03 et U-03-ox, en fonction du taux de remplissage de n-undécane.

Nous avons également examiné l'influence du temps de contact de l'oxydant avec le charbon activé. Pour réaliser cette étude, nous avons choisi le charbon DCG-5 et nous avons effectué l'oxydation avec des temps de contact de 4, 6, 8 et 13 jours. Nous avons analysé le pH en suspension, les enthalpies d'immersion dans l'eau et dans le benzène et nous avons calculé le contenu des sites hydrophilies, $[\text{O}+\text{HCl}]$ [84], l'acidité totale et la basicité totale [17, 60].

Les résultats sont montrés dans le tableau 24 et on constate un état d'oxydation stable pratiquement après 4-6 jours.

Le nombre de sites hydrophiles peut être estimé à partir des enthalpies d'immersion dans l'eau et dans le benzène, l'équation 21.

$$[O + HCl] = \frac{[0.21 \cdot \Delta_i H(C_6H_6) - \Delta_i H(H_2O)]}{10 [J \cdot mmol^{-1}]} \quad (21)$$

L'acidité et la basicité totales sont données par les équations (22) et (21) respectivement. Celles-ci sont basées sur les analyses TPD et la méthode classique de titration de Boehm [85], obtenues avec plusieurs charbons activés d'origines différentes.

$$\text{Acidité totale (NaOH) (meq g}^{-1}\text{)} = \frac{[\Delta_i H(NaOH) - \Delta_i H(H_2O)]}{(-41.1 \text{ kJ eq}^{-1})} \quad (22)$$

$$\text{Basicité totale (HCl) (meq g}^{-1}\text{)} = \frac{[\Delta_i H(HCl) - \Delta_i H(H_2O)]}{(-39.7 \text{ kJ eq}^{-1})} \quad (24)$$

Tableau 24 : Résultats de l'oxydation du charbon activé DCG-5 par $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en fonction du temps : pH, enthalpies d'immersion dans l'eau, dans benzène, dans l'hydroxyde de sodium et l'acide chlorhydrique ; contenu total en oxygène et titration acide et basique.

Charbon activé	DCG-5	DCG-54	DCG-56	DCG-58	DCG-513
Jours d'oxydation	0	4	6	8	13
pH suspension	10.39	6.89	6.31	6.25	5.67
$-\Delta iH(\text{C}_6\text{H}_6)$ [J/mol] ¹	150.5	158.81	158.27	158.28	159.32
$-\Delta iH(\text{H}_2\text{O})$ [J/mol] ²	47.35	53.83	54.51	54.47	56.32
[O+HCl] [mmol/g] ³	1.57	2.05	2.13	2.12	2.29
[O] _{TPD} [mmol/g]	2.06				
$-\Delta iH(\text{NaOH 2N})$ [J/g]	56.75	66.98	72,20	72.86	75.43
ACIDITÉ TOTALE (carboxyliques+lactones+ phénols) [mmol/g] ^{2,4}	0.23	0.32	0.43	0.45	0.47
$-\Delta iH(\text{NaHCO}_3 1\text{M})$ [J/g]	50.5				51.63
(lactones+phénols) [mmol/g] ^{2,4}	0.08				0
$-\Delta iH(\text{HCl 2M})$ [J/mol]		109.65	110.79	122.02	79.99
BASICITÉ TOTALE [mmol/g] ^{2,4}		1.07	1.07	1.29	0.45

¹ : Dégazification des échantillons pour la calorimétrie d'immersion réalisée à 300°C.

² : Dégazification des échantillons pour la calorimétrie d'immersion réalisée à 110°C.

³ : Obtenue par l'équation (19).

⁴ : Obtenue par les équations (20) et (21).

On peut tirer les conclusions suivantes du tableau 24 :

○ La figure 32 montre l'influence du temps d'oxydation sur le pH en suspension et sur l'acidité totale. Cette dernière augmente avec la durée de l'oxydation mais à partir de 6-7 jours on n'observe plus de changement. Ce phénomène est en accord avec la diminution du pH en suspension.

○ Les résultats de titration par calorimétrie d'immersion nous donnent un contenu en phénols et lactones nul pour l'oxydé à 13 jours. Les groupes oxygènes de la surface deviennent, par l'oxydation, des groupes fonctionnels carboxyliques.

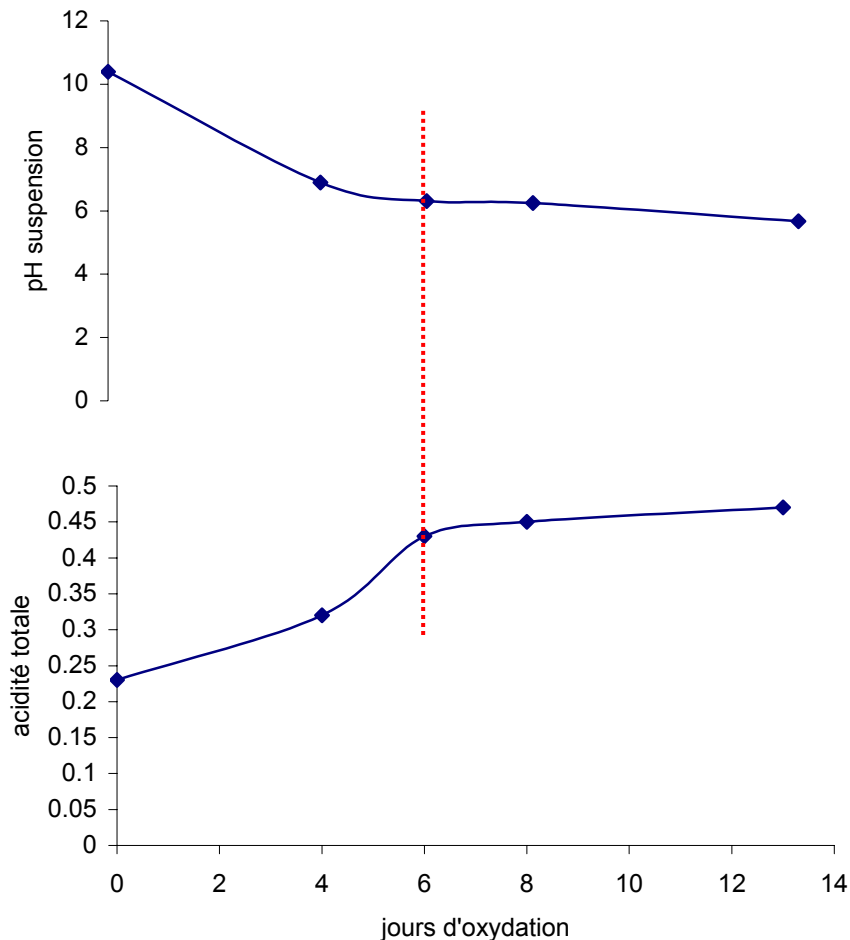


Figure 32 : Variation de pH en suspension et de l'acidité totale avec la durée de l'oxydation du charbon activé DCG-5.

Dans l'analyse par desorption thermique, l'oxygène chimisorbé résultant de l'oxydation est éliminé progressivement sous la forme d'oxydes de carbone, CO et CO₂. La desorption complète de l'oxygène est obtenue à plus de 1000°C.

Pour terminer l'analyse des charbons activés oxydés avec le peroxydisulfate d'ammonium nous avons étudié par la TPD le charbon activé CNH-600-31 (charbon activé fabriqué à partir du noyau d'olive comme décrit au paragraphe 4.3.1.1) et son oxyde, CNH-600-3-ox (tableau 25 et fig.33). Cette étude est

complétée par la TPD du DCG-5 et DCG-5 réduit (DCG-5-R). La réduction a été effectuée sous atmosphère d'hydrogène à 800°C et 500 mmHg.

Tableau 25 : pH en suspension et résultats de l'analyse par TPD des charbons activés CNH-600-31 et CNH-600-31-ox.

	pH	H ₂ O	CO ₂	CO	H ₂	[O]
	suspension	[$\mu\text{mol g}^{-1}$]	[$\mu\text{mol g}^{-1}$]	[$\mu\text{mol g}^{-1}$]	[$\mu\text{mol g}^{-1}$]	[mmol/g]
CNH-600-31	10.54	574	339	766	20	1.17
CNH-600-31-ox	2.05	176	232	126	65	1.39

Pour la TPD on observe les pics suivants, montrés à la fig. 33 :

CO : Est désorbé de manière très hétérogène pour le charbon oxydé, ce qui résulte probablement d'un nettoyage incomplet après le traitement d'oxydation. Le pic large obtenu vers 1150 K pour le charbon non oxydé est dédoublé lors de l'oxydation, ce qui correspond la formation de groupes carbonyles et quinones, à 973-1253 K et 1073-1173 K [86].

CO₂ : pour l'échantillon CNH-600-31 nous observons un pic très net obtenu vers 580 K, qui correspond aux groupes carboxyliques [24]

CO + CO₂ : Dans le cas de CNH-600-31-ox nous obtenons des pics à la même température pour le CO et le CO₂, respectivement entre 550 et 650, et entre 870-890. Ce parallélisme est attribuable à des groupes anhydrides formés durant l'analyse TPD à partir de groupes fonctionnels carboxyles adjacents [24 et 86].

H₂ : La désorption de H₂ augmente pour le charbon oxydé dans tout le domaine de températures du à l'eau physisorbé qui est favorisée sur le charbon oxydé.

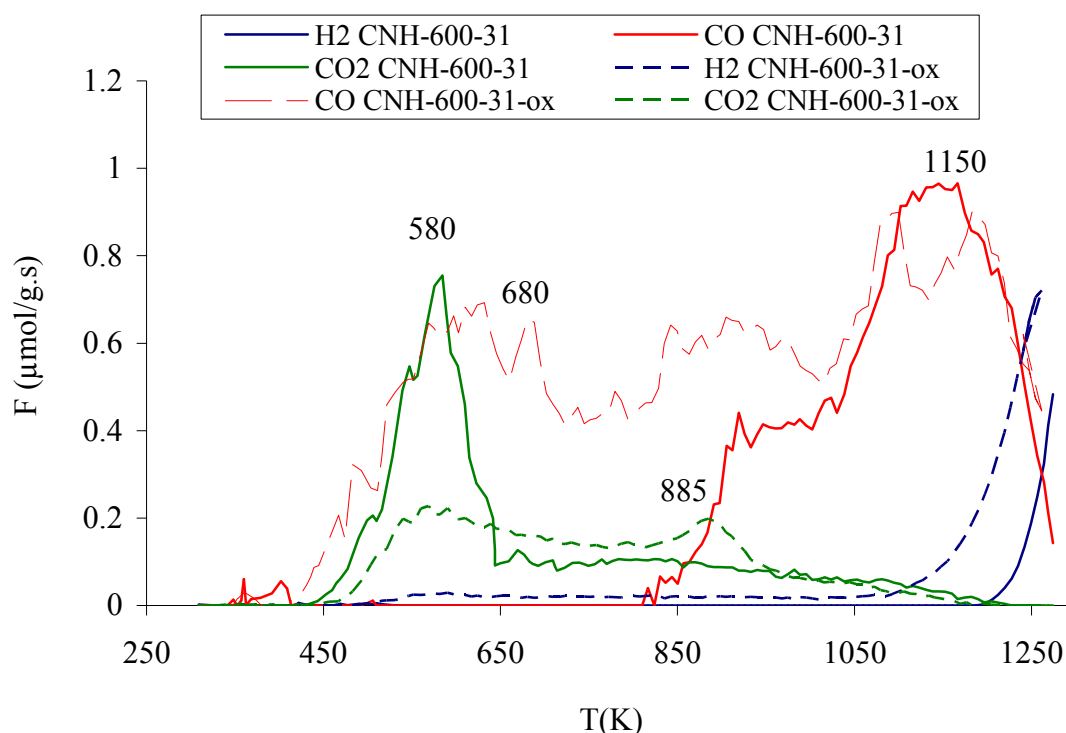


Figure 33 : Analyse TPD des charbons activés CNH-600-31 et CNH-600-31-ox.

Il a été montré [86] que l'oxydation réalisée en phase liquide augmentait particulièrement la concentration en acides carboxyliques. Cette observation est vérifiée ici par les résultats du tableau 23 et les analyses par TPD (fig. 33).

A titre d'exemple, nous présentons à la fig. 34 la TPD du charbon DCG-5 et de sa forme réduite, DCG-5R.

On constate que CO , desorbé vers 1100 K et provenant des groupes carbonyles, a fortement diminué avec le traitement de réduction. CO_2 est desorbé du solide DCG-5 sous la forme correspondant aux groupes carboxyliques dans tout le domaine de températures, avec un pic entre 400 et 800 K. Le solide réduit, DCG-5-R, présente également des groupes carboxyliques mais à deux stabilités thermiques bien définies, 625 K et 710 K.

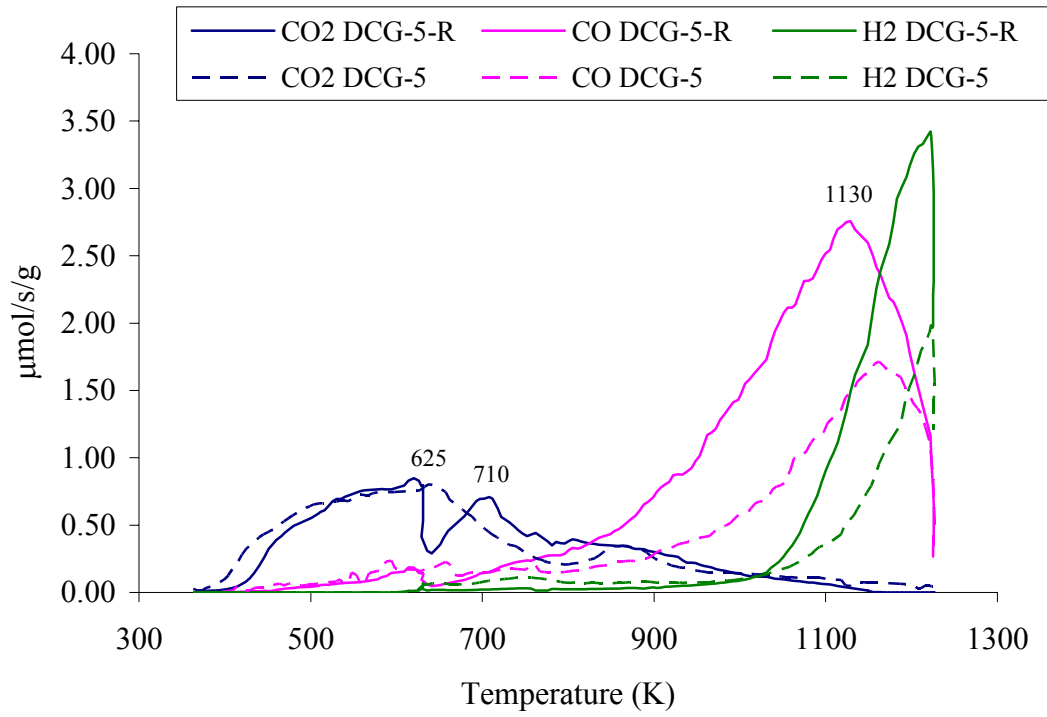


Figure 34 : Analyses TPD des charbons activés DCG-5 initial et la forme réduite par H₂ à 800°C, DCG-5-R.

4.3.3. ADSORPTION DU PHENOL EN SOLUTION AQUEUSE CONCENTRÉE ET DILUÉE. [38]

Dans le cadre de notre étude, nous avons également examiné l'adsorption par nos charbons activés, du phénol à partir de solutions aqueuses diluées et concentrées. L'approche décrite ici fait suite aux travaux réalisés récemment par F. Stoeckli *et al.* [32,87]. Un des aspects principaux est le fait qu'à partir de solutions diluées (typiquement 0.4M), le phénol s'adsorbe en monocouche, ce qui permet, en principe, d'évaluer la surface effective S_{tot} du charbon (parois des micropores S_{mi} et surface externe S_e).

Cependant, les premières études ayant été effectuées sur des carbones contenant peu d'oxygène, il s'agissait de clarifier le rôle des complexes sur l'adsorption du phénol. Les résultats décrits ci-dessous montrent que par un effet de compensation la technique basée sur une enthalpie d'immersion spécifique, dans le phénol aq. 0.4M, d'environ -0.110 J/m^2 reste valable. De ce fait, nous pouvons assurer à environ $\pm 5-8\%$ les valeurs des surfaces totales déterminées par calorimétrie d'immersion dans des solutions diluées de phénol. Cette circonstance assure également les enthalpies spécifiques $h_i(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_i H(\text{H}_2\text{O})/S_{\text{tot}}$ pour les différents charbons activés.

L'eau est préférentiellement adsorbée sur les sites oxygénés à la surface du charbon [88]. L'adsorption de l'eau réduit la surface et/ou le volume microporeux du charbon accessible au phénol, ce qui explique qualitativement la diminution du maximum remplissage du phénol sur les charbons activés qui ont suivi un traitement d'oxydation.

Nous proposons deux mécanismes différents d'adsorption du phénol : Pour les solutions aqueuses diluées (0.4M en phénol) le phénol recouvre la surface sous la forme d'une monocouche. Par contre, le cas des solutions concentrées (phénol + 15-25 % pondéral en H_2O) on observe un remplissage des micropores par le phénol. Nous allons montrer que ces deux mécanismes s'inscrivent dans le cadre de la théorie de Dubinin.

Dans le tableau 26 nous présentons les caractéristiques générales des carbones utilisés pour cette étude (données obtenues par les isothermes d'adsorption du benzène et le contenu en oxygène par TPD).

Le tableau 27 donne les enthalpies d'immersion dans le benzène, dans l'eau, dans une solution de phénol dilué (0.4M) ainsi que dans la solution de phénol concentrée (15-25 % en H₂O). Les paramètres obtenus à partir des isothermes d'adsorption du phénol en solution aqueuse de phénol et depuis la phase vapeur sont présentés dans le tableau 28.

Nous partons de l'observation que l'enthalpie d'immersion moyenne des noirs de carbone dans une solution 0.4M de phénol est $h_i(\text{phe}/0.4\text{M}) = -0.105 \pm 0.04 \text{ J m}^{-2}$ [21] et du fait que l'eau est adsorbée avec une énergie de 10 J mmol^{-1} par atome d'oxygène de surface [60]. L'enthalpie d'immersion d'un charbon microporeux dans une solution aqueuse diluée de phénol (éq. 24) comprend par conséquent la somme de ces interactions. On peut écrire que :

$$\Delta iH(\text{phe}/0.4\text{M})(\text{J} \cdot \text{g}^{-1}) = 0.105[S_{\text{tot}} - S_{\text{sites}}] + 10[\text{O}] \quad (24)$$

et

$$S_{\text{sites}}(\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = s [\text{O}] \quad (25)$$

S_{sites} est la région exclue pour l'adsorption du phénol (éqn.25) et s est la surface moyenne occupée par l'eau fixée à 1 mmole d'oxygène de surface. On obtient par conséquent :

$$\Delta iH(\text{phe}/0.4\text{M})(\text{J} \cdot \text{g}^{-1}) = 0.105 S_{\text{tot}} + [\text{O}] (10 - 0.105 \cdot s) \quad (26)$$

La mise en équation des données expérimentales conduit à $s = 70.0$ et la figure 35 montre la corrélation entre les enthalpies calculées et expérimentales (tableau 26).

Tableau 26 : Données obtenus à partir des isothermes du benzène à 293K ainsi que le contenu en oxygène obtenu par l'analyse de TPD pour divers charbons activés.

	E_0 [kJ/mol]	W_0 [cm ³ /g]	S_{tot} [m ² /g]	[O]
DCG-5	21.2	0.542	1005	2.06
DCG-5-ox13			968	
CMS ¹	28.0	0.25	718	1.31
CMS-ox ¹	28.5	0.258	837	6.4
U-02 ²	20.0	0.43	762	0.68
U-02-ox ²			670	
CNH-600-31	16.9	0.35	460	1.17
CNH-600-31-ox			810	1.39
F-02 ³	18.79	0.64	865	1.17
PC-Ref ⁴	23.9	0.45	1097	1.8
KF-1500 ⁵	19.1	0.58	939	1.59
BV-46-ox ⁶	19.8	0.42	772	3.26
AZ-46-24 ⁷	24.7	0.31	875	7
SW-5A ⁸	15.5	0.74	1400	0.45
SW-5A-ox ⁸	15.0	0.74	1400	10

¹ Charbon activé d'origine industrielle largement décrit [89, 44]. Le charbon activé CMS a été oxydé avec HNO₃ à 100°C [90,91] pour obtenir le CMS-ox.

² Charbon activé décrit dans la référence [80].

³ Charbon activé [92].

⁴ Charbon activé largement utilisée dans nos laboratoires (il est nommé dans la littérature comme PC-92-2 ou PLW [93])

⁵ Fibre de carbone activée d'origine industrielle [17].

⁶ La série BV a été fabriqué selon les références : [94,73].

⁷ Charbon activé produit à partir de noyaux d'olives et oxydé avec du peroxydisulfate d'ammonium [29].

⁸ Fibre de carbone d'origine industriel. Résultats et fibres fournis par Mme. Sophie Wilmet du *Centre de Recherches sur la Physico-chimie des surfaces solides*, Mulhouse (France).

Tableau 27 : Enthalpies d'immersion à 293K dans le benzène, l'eau, le phénol concentré et dans une solution aqueuse de phénol 0.4M.

	$-\Delta_i H (\text{C}_6\text{H}_6)$ [J/g]	$-\Delta_i H (\text{H}_2\text{O})$ [J/g]	$-\Delta_i H (\text{ph. aqu.})$ [J/g]	$-\Delta_i H (\text{ph. conc.})$ [J/g]
DCG-5	150.5	47.35	93.03	
DCG-5-ox13	159.32	52.8	107.67	
CMS	92	27.5	73.3	112.2
CMS-ox				125.0
U-02			95.6	143.4
U-02-ox			95.6	
CNH-600-31	108.55	21.86	49.5	
F-02	168.0	47.0	87.6	177.6
PC-Ref	161.6	60.3	113.0	196.5
KF-1500	149.5	73.4	112	196.5
BV-46-ox	134.0	78.2	100.0	
AZ-46-24	113.0	95.0		84.26
SW-5A	168.83	48.5	147.29	171.73
SW-5A-ox	161.01	157.2	170.21	193.7

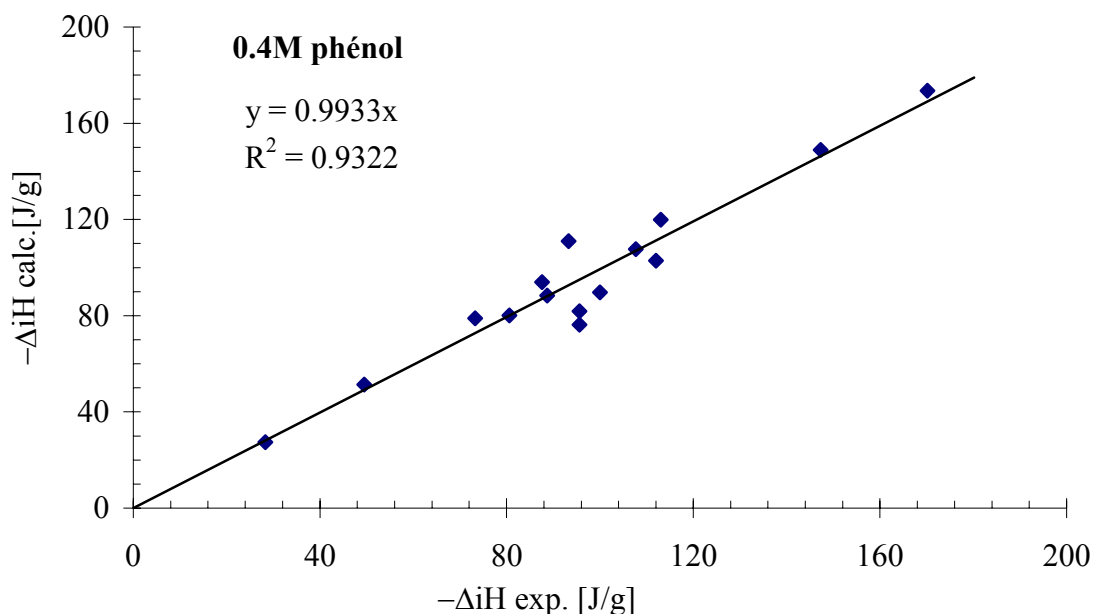


Figure 35 : Enthalpies d'immersion expérimentales des charbons activés et noirs de carbone du tableau (27) dans une solution aqueuse de phénol 0.4M et enthalpie calculée par l'équation 24.

La valeur $s = 70 \text{ m}^2$ par mmol d'oxygène de surface donnée par l'équation (26) est en bon accord avec 63 m^2 correspondants à une monocouche d'eau.

L'analyse de l'équation (26) montre que dans l'ensemble l'enthalpie d'immersion change modérément par rapport au significatif changement du contenu en oxygène. L'eau est adsorbée sur les sites oxygènes et ce phénomène correspond à une diminution de l'adsorption du phénol à la saturation, N_{am} . Concrètement, pour une surface moléculaire de $45 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ on obtient que la surface de 70 m^2 réduit l'adsorption de 0.258 mmol de phénol par mmol d'oxygène.

Une analyse de l'équation (26) montre que par un effet de compensation $h_i = \Delta_i H / S_{tot} \cong -0.110 \text{ J/m}^2 \pm 5-8 \%$, on peut se servir de la grandeur spécifique de -0.110 J/m^2 pour évaluer la surface effective d'un carbone microporeux ou non et d'oxydation variable. Considérons maintenant l'adsorption du phénol à partir de solutions aqueuses concentrées. Comme montré précédemment, les enthalpies

d'immersion dans une solution aqueuse de phénol concentrée et dans le benzène (tableau 26), reflètent un remplissage des micropores par le phénol.

Dans ce cas on peut postuler que :

1. L'eau restante est adsorbée préférentiellement par les sites oxygénés de la surface avec une interaction spécifique de 10 J/mmol d'oxygène de surface et ce mécanisme implique un ou deux molécules d'eau.
2. Le phénol est adsorbé dans le volume microporeux restant $W_0 - W$ (H_2O) ainsi que sur la surface externe, S_e .

L'enthalpie d'immersion spécifique des noirs de carbone (N-234-G, Hoechst, Viulcan 3-G [61]) dans la solution de phénol concentrée correspond à h_i (phen/25% H_2O) = $-0.131 \pm 5 \text{ Jm}^{-2}$. Cette valeur est nettement supérieure à celle de l'adsorption à partir des solutions diluées. Ce modèle conduit à l'équation (27) pour l'enthalpie d'immersion des charbons activés dans des solutions aqueuses concentrées en phénol.

$$\Delta iH(\text{phe}/25\%H_2O)(J \cdot g^{-1}) = c_1 E_0 \{W_0 - c_2 (18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})[O]\} + 10[O] + 0.131 S_e \quad (27)$$

où c_1 est le facteur $[\beta (1 + \alpha T) \sqrt{\pi} / 2 \text{ Vm}]$ trouvé dans le premier terme de l'équation 16 ; c_2 reflète le nombre de molécules d'eau fixées par atome d'oxygène, ou la correction du volume molaire de l'eau par rapport au liquide seul ($18 \text{ cm}^3 / \text{mole}$). Les deux derniers termes de l'équation (27) représentent l'interaction entre l'eau et les sites, et le recouvrement de la surface externe par le phénol.

La table 27 ainsi que la figure 36 montrent le bon accord entre l'enthalpie calculé par l'équation (27) et l'enthalpie expérimentale. La meilleure corrélation est obtenue pour les valeurs $c_1 = 0.0151$ et $c_2 = 1.80$. Ce dernier paramètre suggère que l'interaction spécifique implique au maximum 2 molécules d'eau par atome d'oxygène.

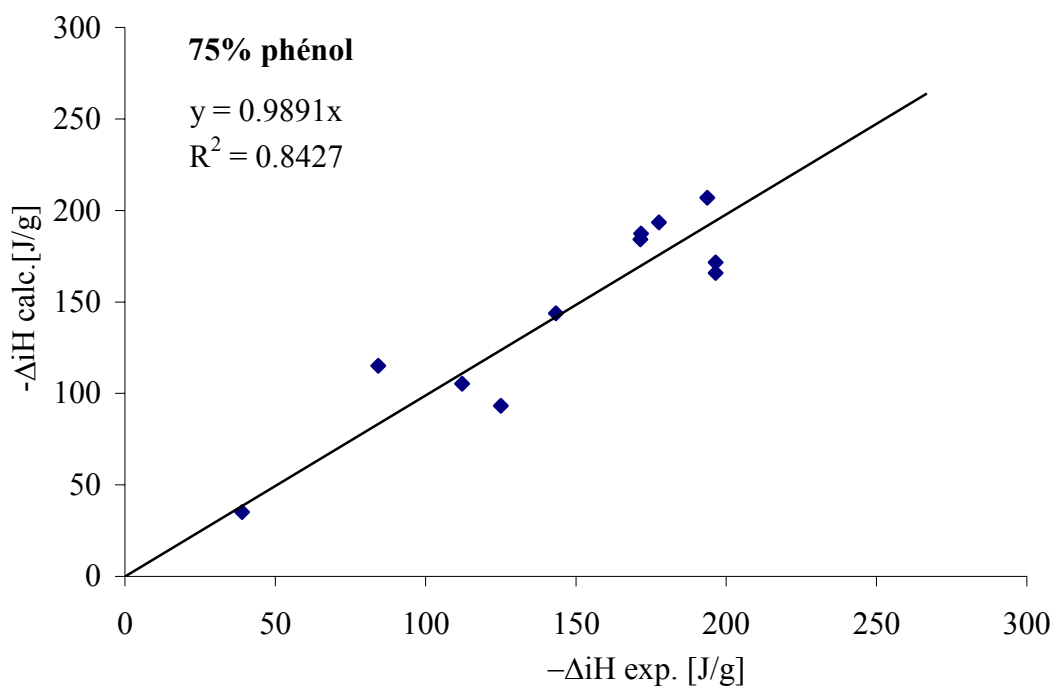


Figure 36 : Comparaison des valeurs calculées par l'équation (27) avec l'enthalpie d'immersion expérimentale à 293K des charbons activés et des noirs de carbone du tableau (27) dans une solution phénolique concentrée de phénol (75% pondéral dans l'eau).

Pour clore de manière cohérente cette approche, nous proposons, à partir des résultats des isothermes en solution aqueuses du phénol et des analyses par TPD, l'équation (28). Cette relation est illustrée dans la figure (37). Ces résultats seront présentés prochainement [38].

$$S_{total} (m^2 / mmol) = N_{am} \cdot 271 (m^2 / mmol) + [O] \cdot 70 (m^2 / g) \quad (28)$$

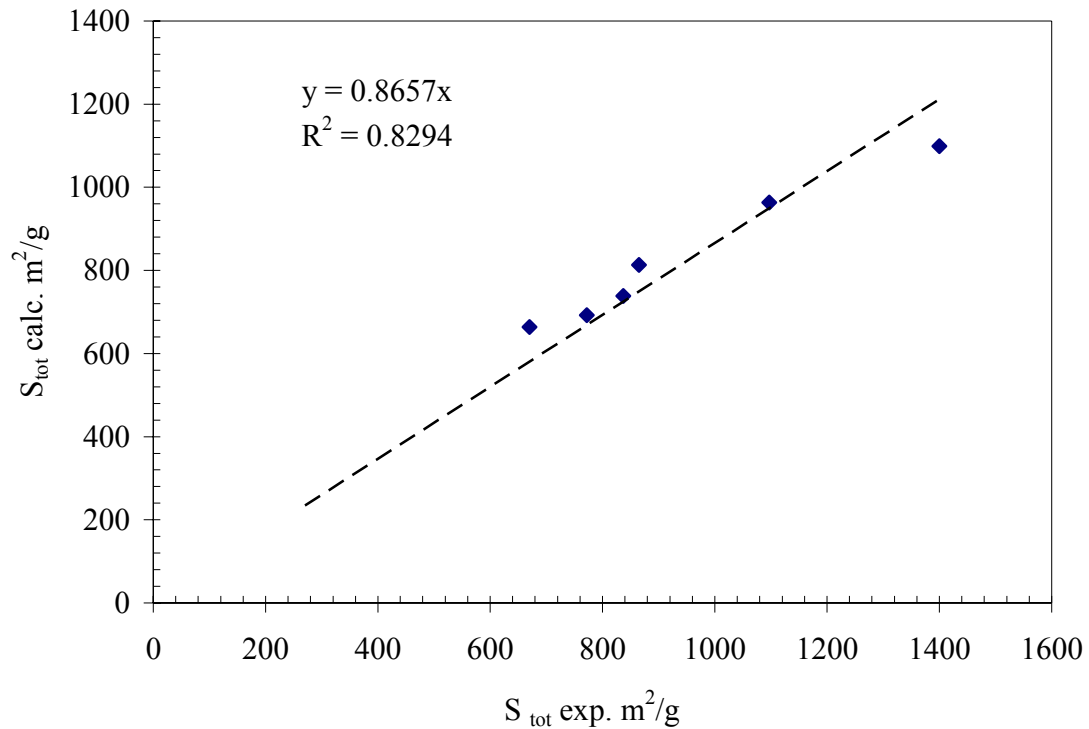


Figure 37 : Comparaison des valeurs de la surface totale calculée par l'équation (26) avec la surface totale obtenue expérimentalement à partir de l'isotherme à 293K. Les charbons activés utilisés sont BV-46-ox, CMS-ox, SWA-ox, F-02 et CNH-600-31-ox.

Les résultats présentés ici sont consistants avec les résultats obtenus par divers auteurs qui signalent la diminution de l'adsorption du phénol avec l'oxydation de la surface d'un charbon activé [89,37] ou noir de carbone [33,95 et 96] sans toutefois fournir une explication quantitative. Autrement dit, l'augmentation de l'affinité des charbons oxydés pour l'eau qui diminue la surface accessible au phénol.

La nouveauté présentée dans cette approche est basée sur :

- i.* La différenciation des mécanismes d'adsorption en fonction de la concentration du phénol dans la solution aqueuse.
- ii.* L'accord, très intéressant du point de vue thermodynamique, entre l'enthalpie d'immersion expérimentale, l'enthalpie d'immersion calculée et les résultats d'adsorption en phase vapeur et en solution aqueuse.

iii. Pour terminer, nous pouvons affirmer que cette étude, complémentaire à notre travail sur la carbonisation et l'activation, nous montrons que l'on peut réunir dans la même description les charbons activés et les noirs de carbone.

Conclusions Générales

5. CONCLUSIONS GENERALES.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude du processus de carbonisation et d'activation en utilisant divers matériaux d'origine végétale durs et mous.

La division des matériaux végétaux en durs et mous est aussi une division basée sur la composition et le comportement qui présentent dans leur transformation en charbon et en charbon activé. Les schémas des annexes 3 et 4 résume l'ensemble des expérience effectuées avec les deux filières.

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Etude de la transformation d'un matériau végétal en charbon.

- Les matériaux végétaux durs ont un contenu en cendres inférieur que ces des matériaux mous.
- Grâce à la technique de la TG nous observons que la courbe de thermogravimétrie différentielle en fonction de la température des matériaux durs suit une évolution similaire à celle de la cellulose tandis que pour les matériaux mous, la courbe est similaire à celle de l'hémicellulose. La lignine se décompose dans un large domaine de température pour les deux types de matériaux.

Etude de la pyrolyse des matériaux mous et durs.

- On développe une certaine microporosité dans les pyrolysats qui est maximale à une température donnée et particulière à chaque matériau.
- On trouve pour les pyrolysats un parallélisme entre les courbes de décomposition thermique de la TG de la cellulose et des matériaux végétaux durs et, entre la hémicellulose et les matériaux végétaux mous. En comparant les enthalpies d'immersion des pyrolysats des

matériaux durs avec celles du pyrolysat de la cellulose et entre les enthalpies des pyrolysats des matériaux mous et le pyrolysat de la hémicellulose.

- Les pyrolysats qui ont une microporosité accessible à CH_2Cl_2 présentent également un effet de « porte » (gate effect). Cet effet est plus prononcé dans les cas des pyrolysats des matériaux mous.
- Les pyrolysats des précurseurs durs conduisent à une microporosité plus fine, mais à un volume un peu plus élevé que pour les pyrolysats des précurseurs mous.
- Les précurseurs avec un contenu en cendres plus faible (durs) ont un volume microporeux plus élevé.
- En général les pyrolysats des matériaux mous présentent des enthalpies d'immersion dans l'eau plus élevées, un effet porte plus prononcé et un volume microporeux plus faible.

Etude de la préoxydation avant et après la pyrolyse pour les matériaux mous et durs.

- Les résultats obtenus indiquent que la préoxydation est plus intéressante avant la pyrolyse et surtout pour les précurseurs durs.
- En comparant la pyrolyse avec préoxydation préalable et sans préoxydation des précurseurs durs (noyau d'olive) nous obtenons les caractéristiques suivantes :
 - Une augmentation de l'enthalpie spécifique $h_i(\text{H}_2\text{O})$ [J/m^2] pour le pyrolysat préoxydé.
 - Une augmentation du rendement total du procédé avec préoxydation.
 - L'oxydation préalable du pyrolysat provenant du noyau d'olive entraîne une augmentation de la microporosité du pyrolysat, ainsi que de la surface externe S_e .

Etude de l'activation des pyrolysats provenant des matériaux mous et durs.

- Comparaison des activations des pyrolysats des noyaux d'olives réalisées en utilisant comment agent activant CO₂ (750°C) et H₂O/N₂ (900°C).
 - Les valeurs obtenues à partir des isothermes gravimétriques : W₀ [cm³/g], L₀ [nm] et S_e [m²/g] sont favorisées pour l'activation réalisée avec H₂O/N₂ à 900°C.
 - Pour les activats avec un taux d'activation supérieur à 20%, l'activation avec H₂O/N₂ produit un développement de la mésoporosité au détriment de la microporosité.
 - Nous constatons l'uniformité de l'enthalpie spécifique dans l'eau par rapport à la surface total pour tous les activats obtenus avec CO₂.

- Comparaison des activations des pyrolysats de la pulpe de pomme préparés à deux températures de pyrolyse différentes (400 et 750°C).
 - On constate que la pyrolyse obtenue à plus basse température requiert un temps d'activation plus court pour arriver au même degré d'activation.
 - Par contre la température de pyrolyse ne semble pas avoir d'influence sur l'évolution de W₀ [cm³/g] avec le burn-off.

- Différences entre les activats obtenus avec des pyrolysats provenant de matériaux durs et mous.

- La réactivité [%/h] est plus faible et plus hétérogène pour les pyrolysats des précurseurs durs.
- Les activats issus des précurseurs durs ont un volume microporeux W_0 légèrement supérieur pour un burn-off donné et supérieur à 20-25 %.
- La régression linéaire globale :
 $W_0 [\text{cm}^3/\text{g}] = 0.15 + 0.006 (\% \text{ burn-off})$ est applicable aux pyrolysats et activats provenant des précurseurs durs et mous de divers origines.
- Le volume extrapolé $W_0(0)$ est voisin de celui qui a été directement mesuré dans certains cas par CO_2 et CH_2Cl_2 (0.12-0.15 cm^3/g). Cette régression linéaire fait ressortir un comportement général pour les carbones d'origine végétale, qu'ils soient durs et mous.
- Les charbons activés ainsi que les pyrolysats des matériaux durs et mous s'intègrent au régime II du graphique général de L_0 en fonction de W_0 décrit précédemment [75].
- Le caractère hydrophobe des charbons activés, étudié par l'enthalpie spécifique dans l'eau, est supérieur pour les charbons provenant des précurseurs mous.

Cette différence est essentielle entre les deux familles de précurseurs et montre un effet de « mémoire » de leur nature chimique uniquement pour la surface (ce phénomène n'a pas lieu pour la structure poreuse des activats).

Dans la deuxième partie nous nous avons mis l'accent sur l'étude de la nature chimique de la surface de plusieurs charbons activés de différentes origines. Nous avons réalisée cette étude au moyen de

- L'analyse de l'oxydation de la surface en utilisant le peroxydisulfate d'ammonium.
- L'étude de l'adsorption du phénol dans des solutions aqueuses diluées et concentrées.

Etude de la nature chimique d'un charbon oxydé avec le peroxydisulfate d'ammonium.

- L'oxydation en phase liquide d'un charbon active avec $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ne modifie pas la structure poreuse mais entraîne une augmentation de l'enthalpie d'immersion spécifique de l'eau.
- Nous constatons, grâce à la préadsorption de n-nonane suivie de l'immersion dans l'eau, que l'oxydation a lieu de manière uniforme.
- L'oxydation par $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ est complète après de 4 jours environ.
- L'oxydation augmente considérablement et de manière sélective les nombre de sites acides carboxyliques.

Adsorption du phénol

Ce volet complémentaire de notre recherche joue un rôle important dans la détermination de la surface totale effective ($S_{\text{tot}} = S_{\text{mi}} + S_{\text{e}}$) de divers carbones. On peut ainsi déterminer avec une bonne précision S_{tot} sur la base d'une enthalpie spécifique d'environ -0.110 J/m^2 . De ce fait la détermination de $h_i(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_i\text{H}(\text{H}_2\text{O})/S_{\text{tot}}$ devient une grandeur également sûre qui peut être comparé aux résultats de la TPD.

En ce qui concerne l'adsorption du phénol en soi, nous proposons deux mécanismes.

- Adsorption du phénol en *solution aqueuse diluée* : L'interaction de l'eau avec les sites oxygénés à la surface est préférentielle à celle du phénol. Le phénol va se disposer sous la forme d'une monocouche sur la surface total, S_{tot} .
- Adsorption du phénol en *solution aqueuse concentrée* : L'interaction de l'eau avec les sites oxygénés est préférentielle et implique une ou deux molécules d'eau par site oxygéné. Ainsi le phénol occupe le volume microporeux restant $W_0 - W(H_2O)$ et forme une monocouche sur la surface externe, S_e .

Resumen et Abstract

6. Resumen

Los desechos industriales de origen industrial se han utilizado en la fabricación de carbones activos. Estos desechos industriales se han clasificado en duros y blandos.

Se han utilizado dos materiales de partida: el hueso de aceituna como precursor duro y la pulpa de manzana como precursor blando. Tomando como referencia la misma clasificación, los resultados obtenidos de estos dos materiales han sido luego comparados con los resultados de otros precursores de origen vegetal.

Se han realizado los análisis termogravimétricos y análisis elementales de los materiales de partida para obtener información acerca de la diferencia en la decomposición térmica.

La pirólisis ha sido estudiada en el caso del hueso de aceituna a cinco temperaturas diferentes: 400, 500, 600, 750 y 900°C y en el caso de la pulpa de manzana a dos temperaturas extremas: 400 y 750°C.

Se ha desarrollado una porosidad rudimentaria caracterizada por calorimetría de inmersión e isothermas gravimétricas. Los pirolizados presentan una accesibilidad de la molécula diclorometano y la existencia de constricciones a la entrada de poro. Estas constricciones hacen imposible la accesibilidad de moléculas de tamaño mas elevado, como por ejemplo, el benceno.

Se comprueba que en el caso del hueso de aceituna, el estudio de la preoxidación antes de la pirólisis es un proceso favorable en el aumento del rendimiento y del volumen microporoso en el pirolizado resultante.

El estudio de los activados ha sido realizado básicamente con las técnicas siguientes: calorimetría de inmersión, isothermas gravimétricas e isothermas en disolución acuosa y TPD (temperature programmed desorption). Se ha estudiado en el caso del hueso de aceituna los activados obtenidos a partir del

pirolizado a 600°C utilizando para la activación física a diferentes temperaturas y dióxido de carbono y agua. En el caso de la pulpa de manzana los activados han sido realizados únicamente con dióxido de carbono a 750°C a partir de los dos pirolizados (de 400 y de 750°C).

Diferentes activados han sido obtenidos para ambos precursores con grados de activación entre 20 y 75%.

Se comprueba que los activados de diferentes orígenes vegetales siguen una evolución similar del volumen microporoso respecto al grado de activación. Todos ellos son clasificados en el dominio II definido (ref.) en la literatura. El carácter hidrófobo es menor en el caso de los carbones activos provenientes de precursores de origen vegetal blando.

La naturaleza química de un carbón activo ha sido estudiada gracias a la realización de un proceso de oxidación en fase líquida utilizando el peroxidisulfato de amonio. Se observa la formación de grupos funcionales carboxílicos y la no variación del estado de oxidación a partir del 5° o 6° día de contacto del carbón activo con el oxidante.

El estudio de la adsorción de fenol en disolución acuosa ha sido efectuado como estudio complementario que aporta información sobre el estado químico en relación con la caracterización de la superficie. En una disolución acuosa el agua es preferencialmente adsorbida en los sitios oxigenados. En disolución acuosa diluida el fenol se dispone en forma de monocapa sobre la superficie restante, en cambio, en disolución concentrada el fenol rellena el volumen microporoso. Gracias a que el fenol es adsorbido en una disolución acuosa diluida en forma de monocapa es posible calcular la superficie total.

Abstract

Activated carbons have been prepared from industrial natural products wastes. These industrial products wastes are classified into soft wastes and hard wastes.

Two by-products were used as a reference: olive stones, as a hard material, and apple pulp, as a soft material. Following the same classification, the results obtained were also compared with those obtained from other by-products.

The thermogravimetric and ultimate analyses are made to the original materials in order to obtain information about the differences in thermal decomposition.

The carbonization of olive stones has been studied at five different temperatures: 400, 500, 600, 750 and 900°C. As for apple pulp two extreme temperatures: 400 and 750°C were used.

A rudimentary microporosity developed in chars was studied by calorimetric immersions and gravimetric isotherms. Chars have shown accessibility to dichloro methane and the existence of constrictions in the entry of the pores, which prevent the accessibility to other bigger molecules.

In the case of olive stones the use of preoxidation process favors an increase in yield and microporous volume in the resulting char.

The study of the obtained activated carbons has been basically made by calorimetric immersions, gravimetric and aqueous solutions isotherms and TPD (temperature programmed desorption). In the case of olive stones, the physical activation of their chars obtained at 600°C, by the carbon dioxide and steam was studied at various temperatures. The physical activation of the apple pulps, obtained at 400 and 750°C, was performed by carbon dioxide at 750°C.

Several active carbons were obtained for both kind of precursors with burn-offs between 20 and 75%.

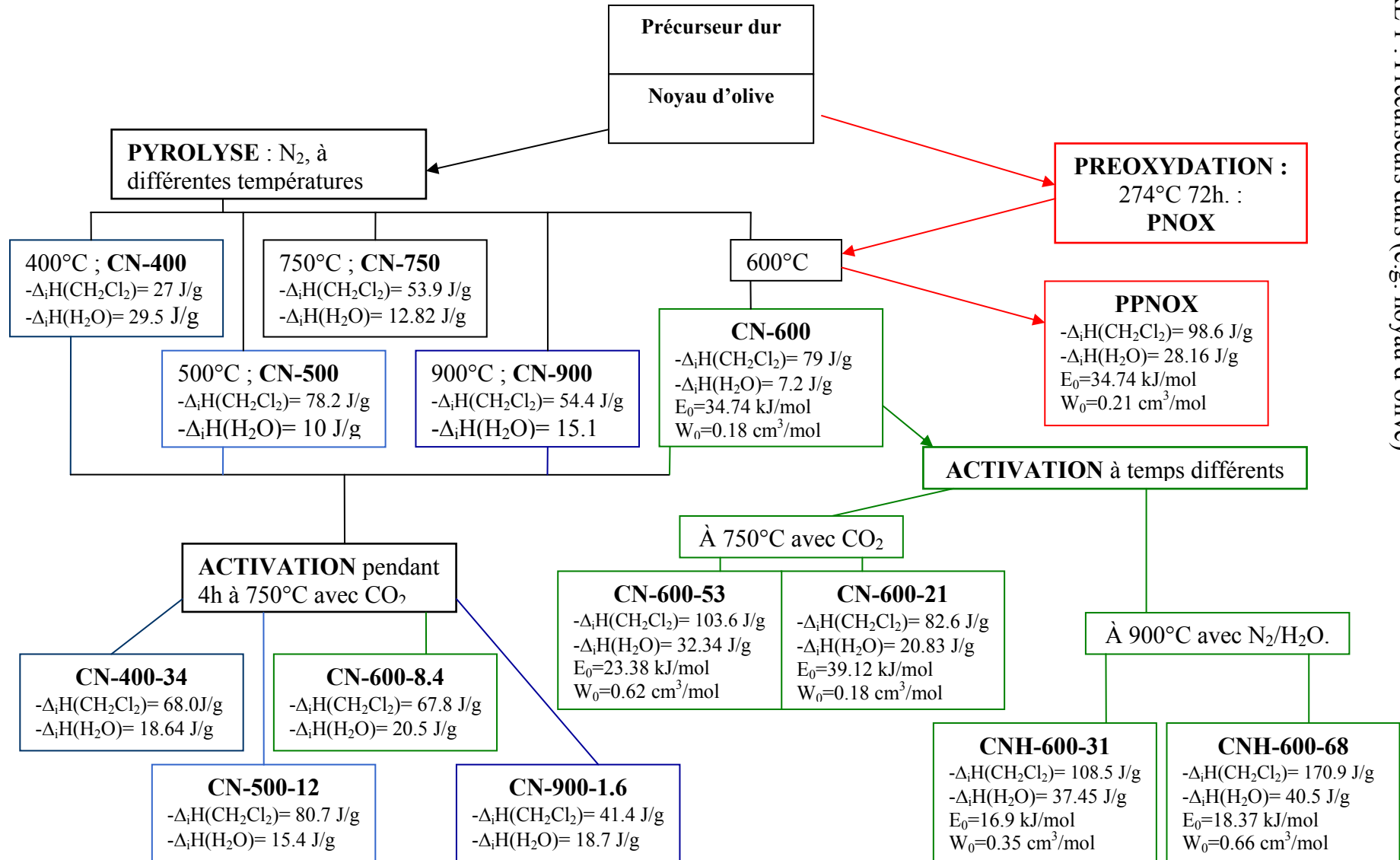
Active carbons of different natural origins have shown the same increase of microporous volume regarding the degree of burn-off. All the active carbons and chars are included within the behavior classified as type II (ref). The hydrophobic character of active carbons from soft natural products is lower than that of active carbons from hard natural precursors.

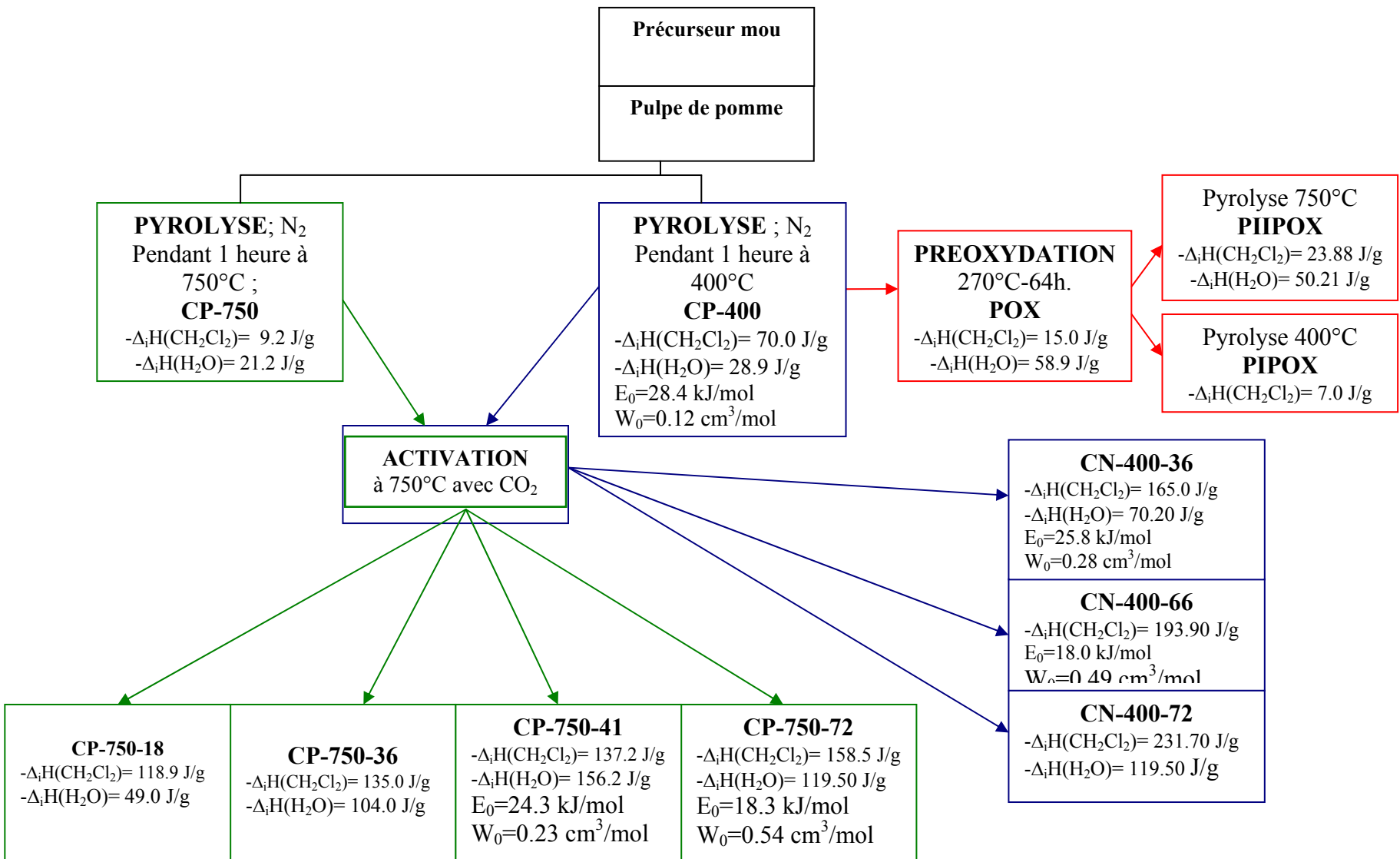
The chemical surface properties of active carbons were studied by means of an oxidation treatment in the liquid phase using ammonium peroxydisulphide. Selective formation of carboxylic functional groups was observed and there was no change in the oxidation state after 5th or 6th day of immersion of carbon in an oxidative solution.

Adsorption of phenol aqueous solution has been studied as a complementary work in order to obtain information about the chemical state and surface characterization. It is assumed that water of aqueous solution is preferentially adsorbed on the oxygen sites. In a diluted phenol aqueous solution the phenol is adsorbed as a monolayer on the surface remaining after water adsorption, however in concentrated solution, the phenol fills the fraction of the micropore volume not occupied by water. The fact that phenol is adsorbed as a monolayer in a diluted solution provides a reasonable assessment of the total surface.

Annexes

7. Annexes:





ANNEXE 2 : Précurseurs mous (e.g. pulpe de pomme)

ANNEXE 3 : Enthalpies d'immersion des charbons activés préparés à partir du noyau d'olive.

Charbon		Enthalpies d'immersion $\Delta_i H$ (J/g) pour différents adsorbats		
		CH ₂ Cl ₂	H ₂ O	C ₆ H ₆
Activation CO ₂ à 750°C	CN-600-750-11	66.65	20.33	30.04
	CN-600-750-13	75.10	21.47	55.44
	CN-600-750-21	82.61	20.83	77.30
	CN-600-750-28.8	96.85	23.04	83.60
	CN-600-750-53	103.60	32.34	95.00
Activation H ₂ O à 900°C	CNH-600-900-17	81.81	33.05	66.34
	CNH-600-900-31	108.55	37.45	
	CNH-600-900-51	102.77	28.70	44.63
	CNH-600-900-68	170.90	40.50	169.12

ANNEXE 4 : Enthalpies d'immersion pour les charbons activés élaborés à partir de la pulpe de pomme activés avec CO₂ à 750°C.

Charbon		Enthalpies d'immersion $\Delta_i H$ (J/g) pour différents adsorbats			
		CH ₂ Cl ₂	H ₂ O	C ₆ H ₆	CCl ₄
Pyrolyse à 400°C	CP-400-750-36	165.00	70.20	152.60	143.10
	CP-400-750-64	176.73			
	CP-400-750-66	193.90		167.63	
	CP-400-750-72	231.70	119.50		241.20
Pyrolyse à 750°C	CP-750-750-18	118.96	49.00		10.20
	CP-750-750-36	135.00	104.00		122.00
	CP-750-750-41	137.20	156.20		125.10
	CP-750-750-72	158.50	119.70		120.50

ANNEXE 5 :**Liste des symboles utilisés et définition**

A	Potentiel d'adsorption selon Polanyi
C_{eq}	Concentration à l'équilibre.
C_s	Concentration de saturation.
E_0	Energie caractéristique d'adsorption
G	Energie libre de Gibbs
h_i	Enthalpie d'immersion spécifique d'une surface non-poreuse
ΔH_i	Enthalpie d'immersion
I	Intensité du courant électrique
k	Constante de vitesse
K	Constante d'équilibre
L	Largeur moyenne d'un micropore en forme de fente
m	masse
M	Masse molaire
n	Exposant variable de l'équation DA.
N_a	Quantité adsorbée par un solide
N_{a0}	Quantité limite pouvant être adsorbée par un solide
p	Pression partielle
P	Pression
P_s ou P_0	Pression de saturation d'un gaz
R	Constante des gaz parfaits
S	Entropie
S_1, S_2 et S_3	Parois secondaires d'une cellule végétale
S_e	Surface externe d'un solide
S_{mi}	Surface microporeuse d'un solide
S_{tot}	Somme de la surface microporeuse et externe d'un solide
T	Température absolue
$\%T$	Transmittance
V	Volume
V_m	Volume molaire

W_0 Volume microporeux d'un solide

Lettres grecques

α Coefficient d'expansion thermique

β Coefficient d'affinité d'un adsorbat

Γ Fonction *gamma*

Θ Taux de remplissage des micropores d'un solide

μ Potentiel chimique

Nomenclature des différents charbons activés obtenus dans ce travail.

Nomenclature pour les pyrolysats et charbons activés issus du noyau d'olive et la pulpe de pomme.

Pyrolysats :

Noyau d'olive.

CN suivi de la température en °C de pyrolyse. CN-600 : pyrolysats du noyau d'olive pyrolysé à 600°C.

Pulpe de pomme.

CP suivi de la température en °C de pyrolyse. CP-400 : pyrolysats de la pulpe de pomme pyrolysé à 400°C.

Charbons activés :

Noyau d'olive.

CN suivi de H s'il a été activé avec la vapeur d'eau, de la température de pyrolyse et du taux d'activation.

CNH-600-31 : Le noyau d'olive a été pyrolysé à 600°C, activé avec la vapeur d'eau pour obtenir un taux d'activation du 31%.

Pulpe de pomme.

CP suivi de la température de pyrolyse et du taux d'activation.

CP-750-68 : La pulpe de pomme a été pyrolysé à 750°C, activé avec le dioxyde de carbone pour obtenir un taux d'activation du 68%.

Bibliographie

8. Bibliographie

- (1) Laila B. Khalil. *Adsorption Sci. and Technol.*, Vol.17, No 9, (1999).
- (2) K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
- (3) F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. *Carbon* 23, 1 (1985) 19-24.
- (4) D.M. Mackay, P.V. Roberts. *Carbon* 20, 2 (1982) 95-104
- (5) *Molecular Cell Biology*, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D. Baltimore. 1990, Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company.
- (6) M.M. Tang and Roger Bacon. *Carbon* 2 (1964) 211-20.
- (7) E. Soltes and T. Elder. *Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass*. CRC press, Boca Raton, FL, 1981.
- (8) C.E. Byrne and D.C. Nagle. *Carbon* 35, N°2 (1997) 267-273.
- (9) E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli. *Ads. Sci. & Tech.* Vol.19, 8, (2001) 645-53.

- (10) R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli. *Active Carbon*. New York: Dekker, (1988).
- (11) T.Wigmans. *Carbon* 27, 1 (1989) 13-22
- (12) P.L. Walker, Jr., F. Rusinko, and L.G. Austin. *Advan Catal.* 11, (1959), 133.
- (13) F. Rodriguez Reinoso and A. Linares Solano. *Chemistry and physics of carbon*. Volume 21, 1. Edited by Peter A. Thrower. Marcel and Dekker, INC. New York and Basel.
- (14) International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.*, 57 (1985), 603.
- (15) B.R. Puri. *Chemistry and Physics of Carbon*, Edited by Philip L. Walker Jr.; volume 6, chapter 3.
- (16) C.A. Leon y Leon , J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic. *Carbon* 30, 5 (1992), 797-811.

- (17) M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin. *Carbon* 37 (1999), 1215-1221
- (18) Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla. *Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances; volume 27; 4; 227-405; Marcel Dekker, Inc. 2000 ;New York, Basel.*
- (19) Yoshinobu Otake and G. Jenkins. *Carbon* 31, 1 (1993), 109-121.
- (20) H.P. Boehm. *Third international conference on carbon black – Mulhouse (F),October 2000; 25-26.*
- (21) F. Stoeckli, M.V. Lopez-Ramon, C. Moreno-Castilla. *Langmuir*, Vol. 17, N° 11(2001), 3301-3306.
- (22) T. Alvarez, A.B. Fuentes, J.J. Pis, J.B. Parra, J. Pajares and R. Menendez. *Fuel* 73, 8 (1994), 1358-1364.
- (23) J.B. Parra, J.J. Pis, J.C. de Sousa, J.A. Pajares and R.C. Bansal. *Carbon* 34, 6 (1996), 783-787.
- (24) C.Moreno Castilla, M.A. Ferro Garcia, J.P. Joly, I. Bautista Toledo, F. Carrasco Marin, J. Rivera Utrilla. *Langmuir* 11(1995), 4386-92.

- (25) M. M. Dubinin, *Q. Rev. Chem. Soc.* 9, 101 (1955).
- (26) F. Stoeckli. *Adsorption Science and Technology* 10 (1993).
- (27) F. Stoeckli. *Carbon* 36, 4 (1998) 363-368.
- (28) F. Stoeckli, A. Lavanchy, D. Hugi-Cleary. *Fundamentals of adsorption*, 6 (1998), 24-28.
- (29) F. Carrasco Marin, Abdelaziz Mueden, T.A. Centeno, F. Stoeckli, C. Moreno Castilla. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 12 (1997), 2211-2215.
- (30) IN PRESS. F. Stoeckli. 2002.
- (31) D.M. Weskaia, A. Guerrero-Ruiz, A. Santianes, V. Muñoz. *Carbon* 37, (1999) 1065-74.
- (32) F. Stoeckli and D. Hugi-Cleary. *Russian Chem. Bull., International edition* 50, 2060-2063.
- (33) Takeo Asakawa, Keizo Ogino, Kiyoshi Yamabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58 (1985), 2009-2014.

- (34) R.W Coughlin. and F.S. Ezra. *Environ. Sci. Technol.* 2 (1968), 291-298.
- (35) J.S. Mattson, H.B. Mark, M.D. Malbin, W.J. Jr Weber, J.C Crittenden, *J.Colloid Interface Sci.* 31 (1969), 116.
- (36) O.P. Mahajan., A.Youssef, P.L. Walker, *Sep. Sci. Technol.* 15 (1980), 1733.
- (37) James E. Kilduff and C. Judson King. *Ind Eng. Chem. Res.* 36 (1997), 1603-1613.
- (38) Article Langmuir en préparation.
- (39) K. Gergova, N. Petrov, and S. Eser. *Carbon* (1994), Vol 32, N° 4, 693-702.
- (40) R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F.Stoeckli *Active Carbon*. New York: Dekker, 1988:119.
- (41) F. Stoeckli, D. Hugi-Cleary, T.A. Centeno. *Journal of European Ceramic Soc.* 18 (1998), 1177-85.

- (42) F. Stoeckli, D. Huguenin. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88(5), (1992), 737-40.
- (43) J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfão. *Carbon* 37 (1999), 1379-1389.
- (44) M.A. Ferro Garcia, J. Utrera Hidalgo, C. Moreno Castilla, *Carbon* 31 (1993), 857.
- (45) J. Rivera Utrilla, M.A. Ferro Garcia, C. Moreno Castilla, J.P. Joly. *Carbon* 32 (1994), 743.
- (46) Fred Shafizadeh and Peter P.S. Chin. *American Chemical Society: Cellulose, Paper, and Textile division. Collection: ACS symposium series* (1977), 57-81.
- (47) C.E. Byrne and D.C. Nagle. *Carbon* 35, 2 (1997), 259-266.
- (48) Laila B. Khalil. *Adsorption Science & Technology* 17, 9 (1999), 729.
- (49) J.C.D. Brand, G. Eglinton *Applications of spectroscopy to organic chemistry*, London: Oldbourne Press, 1965.

- (50) V. Gomez Serrano, F. Piriz Almeida, C.J. Duran Valle , J. Pastor Villegas. *Carbon* 37 (1999), 1517-1528.
- (51) Jerzy Zawadzki, *Chemistry and physics of carbon*. Vol 21, Ed. by P.A. Thrower, 147.
- (52) M.S. Akhter, J.R. Keifer, A.R. Chughtai, D.M. Smith. *Carbon* 23 (1985), 589.
- (53) P. Vinke, M. van der Eijk, M. Verbree, A.F. Voskamp, H. van Bekkum, *Carbon* (1994) 32, 675.
- (54) S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Swiatkowski. *Carbon* 35, 12 (1997) 1799-1810.
- (55) N.H. Bikales and L. Segal. *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- (56) A. Denirbas. *Energy Conversion and Management* 42 (2001) 1229-1238.
- (57) F. Stoeckli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary and A. Slasli, *Carbon* 38 (2000), 939.

- (58) F. Stoeckli, T. A. Centeno, J.P. Donnet, N. Pusset and E. Papirer. *Fuel* 74, 11 (1995), 1582-88.
- (59) V. Jaquet. « *Preparation et caractérisation de charbons actifs issus de la Damassine* », Travail de diplôme, Université de Neuchâtel, Neuchâtel 2002.
- (60) F. Stoeckli, and A. Lavanchy, *Carbon* 38 (2000), 475-94.
- (61) Teresa A. Centeno and Fritz Stoeckli, *Carbon* 32, 8 (1994), 1463-67
- (62) Teresa A. Centeno and Fritz Stoeckli, *Carbon* 33, 5 (1995), 581-86.
- (63) T. Alvarez Centeno, « *Influencia de las condiciones de oxidación y pirólisis del carbón sobre el desarrollo textural de los carbonizados* ».Thèse de doctotat, Universidad de Oviedo (Espagne).
- (64) F. Rodriguez Reinoso, M. Molina Sabio, M.T. Gonzalez. *Carbon* 33, 1 (1995), 15-23.
- (65) M.N. Alaya, M.A. Hourieh, A.M. Youssef, F. El-Sejarah. *Ads. Science and Technology* 18, 1(2000).

- (66) F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonson, J.M.D. Tascon . *Carbon* 39 (2001), 1111.
- (67) V. Meis, « *Etude de Charbons Actifs provenant de la tourbe d'Irlande* ». Travail de diplôme, Université de Neuchâtel (Suisse), 1990.
- (68) C. Masoni, « *Contribution à l'étude de l'activation de certains charbons d'origine végétal* ». Travail de diplôme, Université de Neuchâtel (Suisse), 1989.
- (69) M.Victoria Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno castilla, F. Carrasco Marin. *Carbon* 38 (2000)825-29.
- (70) Stoeckli, F. and Lavanchy, A. *Carbon* 38 (2000), 939.
- (71) Stoeckli F., Ballerini L., *Fuel* 70 (1991), 557.
- (72) Mackay DM, Roberts PV, *Carbon* 20 (1982), 105.
- (73) Wan Mohd Asri Wan Daud, Wan Shabuddin Wan Ali, Mohd Zaki Sulaiman. *Carbon* 38 (2000), 1925-32.

- (74) M.A. Rodriguez Valero, M. Martinez-Escadell, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez reinoso. *Carbon* 39 (2001) 287-294.
- (75) F. Stoeckli, E. Daguerre, A. Guillot. *Carbon* 37 (1999) 2075-77.
- (76) F. Stoeckli, A. Guillot, A.M. Slassi, D. Hugi-Cleary. *Carbon* 40 (2002) 383-388.
- (77) M. Polovina, Babic, B. Kaluderovic, A. Dekanski. *Carbon* 35, 8 (1997) 1047-52.
- (78) T.B. Badosz, J. Jagiello, J.A. Schwarz. *Anal. Chem.* 6 (1992), 891-95.
- (79) D. Wintgens, « *Description de l'adsorption mixte, par les charbons nanoporeux, de vapeurs correspondant à des liquides miscibles et immiscibles* ». Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (Suisse), 1999.
- (80) F. Stoeckli, Didier Huguenin and Alain Laederach. *Chimia* 47 (1993) 211-12.
- (81) P. Rebstein, « *Contribution à l'étude de l'adsorption et de la desorption de vapeurs organiques par les Charbons actifs en régime de pressions variables* ». Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (Suisse), 1992.

- (82) F Stoeckli, D. Huguenin and P. Rebstein. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (8) (1991), 1233-36.
- (83) D. Huguenin, « *Caractérisation des charbons actifs par des techniques d'adsorption et de calorimétrie d'immersion* ». Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (Suisse), 1992.
- (84) Stoeckli F., *Carbon* 40 (2002), 969-71.
- (85) Boehm HP. In : Eley D, Pines H, Weisz PB, Editors. *Advances in catalysis*. New York: Academic Press, 1966:179
- (86) J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfão. *Carbon* 37 (1999), 1379-1389.
- (87) D. Hugi-Cleary, M.V. Lopez Ramon et E. Fernandez. British Carbon Group Workshop. Carbon Adsorbents: Porosity, surface chemistry & use. 10-11 April (2002).
- (88) S.S. Barton, M.J.B. Evans et J.A.F. MacDonald. *Polish J. Chem.* 71 (1997), 651-56.

- (89) F. Stoeckli, *Adsorption Science and Technology* 10 (1993), 3-16.
- (90) *Influencia de la oxidacion con HNO₃ de carbones activos sobre la adsorcion de hexano, metanol y agua.* F. Stoeckli, T.A. Centeno, D. Wintgens. Congreso Carbon, Granada, (Espagne) 1994.
- (91) F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach et T. A. Centeno. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 24 (1994), 3689.
- (92) L. Ballerini, D. Huguenin, P. Rebstein F. Stoeckli. *J. Chim. Phys.* (87) (1990), 1709-14.
- (93) F. Stoeckli, *Carbon* 40 (2002) 955-971.
- (94) Carlos Moreno Castilla, M.V. Lopez Ramon, F. Carrasco Marin. *Carbon* 39 (2001) 1995-01.
- (95) Takeo Asakawa et Keizo Ogino. *Journal of colloid and interface Science* 102, 2 (1984), 348-355.
- (96) Zoltan Kirali et Imre Dekany. *Langmuir* 12 (1996), 423-430.