

République algérienne démocratique et populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Kasdi Merbah Ouargla

Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie des Procédés



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat 3^{ème} cycle

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie des procédés des Matériaux

Par :

Bachir SAID

Élaboration des nanostructures en couches minces à base de Zn-FeLDHs

Membres du Jury :

ACHI Fethi	Professeur	Président	U. Ouargla
BACHA Oussama	Maître de Conférences « A »	Rapporteur	U. Ouargla
SELLOUM Djamel	Professeur	Examineur	U. Sétif 1
GUETTAF TEMAM Elhachmi	Maître de Conférences « A »	Examineur	U. Biskra
ZIGHMI Souad	Maître de Conférences « A »	Examineur	U. Ouargla
BENABDESSELAM Soulef	Professeur	Examineur	U. Ouargla

Soutenue publiquement le 18/ 04/ 2024

Table des matières

Remerciment

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale..... 1

CHAPITRE I

I .1 Historique sur le biocharbon activé dérivé de noyaux des dattes 5

I.1.1 Origine et préparation du biocharbon activé dérivé de noyaux des dattes 10

I.1.2 Préparation du charbon activé 10

I.1.3 Pyrolyse (ou Carbonisation) 10

I.1.4 Activation 10

I .2 Propriétés de charbon activé 11

I.2.1 Chimie de surface du charbon activé..... 11

I .3 Applications des biocharbons activés 13

I .4 Biocharbon activé comme un matériau d'électrode pour les supercondensateurs ... 15

I.4.1 Supercondensateurs 16

I.4.2 Intérêt des supercondensateurs 21

I.4.3 Évaluation des performances des supercondensateurs 23

I.4.4 Analyses technico-économiques des supercondensateurs 24

I.4.5 Construction d'un supercondensateur 25

I.4.6 Types des supercondensateurs..... 26

I .5 Biocharbon activé comme une matière d'adsorption 30

I.5.1 Adsorption 31

I.5.2 Bref historique 31

I.5.3 Classification de l'adsorption..... 32

I.5.4 Factures influençant sur le phénomène d'adsorption 33

I.5.5 Isotherme d'adsorption..... 35

I.5.6 Modèles des isothermes d'adsorption 37

CHAPITRE II

II .1 Préparation de biocharbon activé..... 49

II.1.1 Dispositif expérimental..... 51

II .2 Techniques et méthodes de caractérisations..... 51

II.2.1 Techniques physico-chimiques 51

II.2.1.1 Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)..... 51

II.2.1.2 Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible (UV-VIS)..... 53

II.2.1.3 Diffraction des rayons X..... 53

II.2.1.4 Microscopie électronique à balayage..... 54

II.2.1.5 Spectroscopie à dispersion d'énergie.....	55
II.2.2 Techniques électrochimiques.....	56
II.2.2.1 Cyclage galvanostatique.....	56
II.2.2.2 Voltamétrie cyclique.....	57
II.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	58
CHAPITRE III	
III .1 Préparation des électrodes à base de biocharbon activé.....	62
III .2 Caractéristiques de biocharbon activé.....	62
III .2.1 Analyse FT-IR.....	62
III .2.2 Caractérisation structural par DRX.....	64
III .2.3 Caractérisation morphologique MEB/EDS.....	65
III .3 Application de biocharbon activé comme une électrode pour les supercondensateurs.....	67
III .3.1 Caractérisations électrochimiques.....	67
III.3.1.1 Voltamétrie cyclique (VC).....	67
III.3.1.2 Capacités spécifiques.....	68
III.3.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	70
III.3.1.4 Charge-décharge galvanostatique (GCD).....	73
III.3.1.5 Graphique de Ragon.....	76
CHAPIRE IV	
IV .2 Courbe d'étalonnage des nitrates.....	85
IV .3 Cinétique d'adsorption des nitrates.....	86
IV .3.1 Effet de pH sur l'adsorption des nitrates.....	89
IV .3.2 Effet de température sur l'adsorption des nitrates.....	91
IV .4 Caractérisation morphologique par MEB/EDS.....	92
IV .5 Isothermes d'adsorption.....	94
IV .5.1 Modèle isotherme de Freundlich.....	94
IV .5.2 Modèle isotherme de Langmuir.....	95
Conclusion Générale.....	103
Résumé	

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire des Dynamique Interaction et Réactivité de systèmes (DIRS) de l'université KASDI Merbah d'Ouargla sous la direction de monsieur le Dr. BACHA Oussama.

En premier lieu, je tiens tout d'abord à remercier le Dr. BACHA Oussama, mon directeur de thèse, pour m'avoir encadré. J'adresse également mes sincères remerciements au professeur HENNI Abdellah pour tous les efforts et les conseils qu'il m'a fournis durant la réalisation de ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements aux membres du jury de cette thèse : Pr. ACHI Fethi, Pr. SELLOUM Djamel, Dr. GUETTAF TEMAM Elhachmi, Dr. ZIGHMI Souad et Pr. BEN ABDESSELAM Soulef, pour leurs remarques et suggestions concernant certaines modifications qui contribueront à enrichir et à améliorer le contenu de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à monsieur le Pr. ZERROUKI Djamel, directeur du laboratoire des Dynamique Interaction et réactivité des systèmes (DIRS) de l'université KASDI Merbah d'Ouargla, et à monsieur le Dr. Hakim BELKHALFA, directeur du plateau technique des analyses physiques et chimiques d'Ouargla pour toute l'aide et les conseils qu'ils m'ont apportés.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à monsieur RAHMANI Youcef, chef du service des analyses au sein du plateau technique des analyses physiques et chimiques d'Ouargla, pour son précieux soutien lors de la réalisation de ce travail.

Je remercie aussi monsieur BOULEHBAL Hani, madame RAMDANI Soumaïa pour leur contribution aux analyses MEB + EDS, ainsi que TIDJANI Iman et BERKAN Omar pour leur collaboration aux analyses physicochimiques au sein du plateau technique des analyses physiques et chimiques d'Ouargla. En outre, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers monsieur l'ingénieur GADJA Omar pour son expertise dans les analyses DRX au

laboratoire de géologie saharienne, ainsi qu'à monsieur le Pr. HACINI MESSAOUD, directeur du laboratoire de géologie saharienne.

J'adresse également mes remerciements à AYACHI OMAR Asma pour l'aide qu'elle m'a apportée pendant que j'effectuais ce travail.

Je n'oublierai pas de remercier le Pr. KHALFAOUI Fathi, directeur du laboratoire des rayonnements, des plasmas et de la physique des surfaces, et le Pr. GHERIANI Rachid et le Pr. SLIMANI Idris pour la pyrolyse de biomasse par four tubulaire.

Je remercie aussi mes collègues, le Dr. FENNICHE Fares et le Dr. AOUF Djaber pour l'aide qu'ils m'ont apportée pendant que j'effectuais ce travail.

Je remercie aussi MAHAMED Hadj Mahfoud, ancien directeur de laboratoire de biogéochimie des milieux désertiques, et NEMER Chahra et CHERIFI Firdous pour les analyses FT-IR.

Merci à toutes et à tous

SAID Bachir

Liste des abréviations

BCA	Biocharbon activé
CBCA	Composite de biocarbon activé
Fe-Zn LDHs	Zn-Fe Layered Double Hydroxides
EDLC	electrochemical double layer capacitor
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
UV-VIS	Ultraviolet-Visible
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie
VC	Voltamétrie cyclique
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
CDG	Charge-Décharge galvanostatique
W/kg ou $W.kg^{-1}$	Watt / kilogramme (Unité de la puissance spécifique)
Wh/kg ou $Wh.kg^{-1}$	wattheure / kilogramme (Unité de l'énergie spécifique)
f	Fréquence
Hz	Hertz : Unité international de fréquence
$F.g^{-1}$ Ou F/g	Farad / gramme : Unité de la capacité spécifique
A/g Ou $A.g^{-1}$	Ampère / gramme : Unité de la densité de courant
BET	Brunauer, Emmett et Teller
TPD	Temperature Programmed Desorption

Listes des figures

Chapitre I

Figure I. 1	Présentation schématique de la structure des pores et des groupes fonctionnels de surface du charbon activé.	13
Figure I. 2	Schématisme des quelques applications principales de charbon activé	14
Figure I. 3	Schema descriptif d'un supercondensateur.	17
Figure I. 4	Graphique de Ragone compare différents systèmes énergétiques	22
Figure I. 5	Divers supercondensateurs commercialisés par Maxwell Technologies.	23
Figure I. 6	Une illustration des principaux facteurs affectant l'évaluation des supercondensateurs	24
Figure I. 7	Marché mondial des supercondensateurs	25
Figure I. 8	Représentation schématique des types de supercondensateurs : (a) type EDLC ; (b) Type de pseudocondensateur; (c) type de supercondensateur hybride.	27
Figure I. 9	Les principaux éléments constituant le supercondensateur.	28
Figure I. 10	Mécanisme d'adsorption des composés organiques volatils sur différents pores	30
Figure I. 11	Processus d'adsorption	31
Figure I. 12	Mécanismes d'adsorption physique et chimique	32
Figure I. 13	Classification IUPAC des isothermes d'adsorption	36

Chapitre II

Figure II. 1	Schéma présente les étapes de la préparation du charbon actif.	50
Figure II. 2	Cellule électrochimique à trois électrodes	51
Figure II. 3	Champ des fréquences infrarouge	52
Figure II. 4	Principe de fonctionnement d'une FTIR	52
Figure II. 5	Représentation schématique du spectromètre UV-VIS à double faisceau	53
Figure II. 6	Représentation schématique du principe de fonctionnement de DRX	54
Figure II. 7	Principe de fonctionnement schématique d'un microscope électronique à balayage.	55
Figure II. 8	Disposition schématique de spectromètre XRF à dispersion d'énergie	56
Figure II. 9	Exemples typiques de profils de potentiel obtenus à partir de cyclage galvanostatique en configuration cellulaire à trois électrodes.	57
Figure II. 10	Représentation schématique de la configuration de mesure de la voltamétrie cyclique.	57
Figure II. 11	Schéma de principe du montage expérimental pour la spectroscopie d'impédance électrochimique.	58

Chapitre III

Figure III. 1	Spectre FTIR du BCA.	63
Figure III. 2	Diffraction des rayons X du BCA.	64
Figure III. 3	Images MEB de BCA.	65
Figure III. 4	Spectre EDS de BCA.	66

Figure III. 5	Voltamogrammes cycliques de l'électrode BCA à différentes vitesses de balayage dans une solution aqueuse de 1M H ₂ SO ₄ .	67
Figure III. 6	Capacité spécifique estimée à partir des voltamogrammes cycliques de l'électrode de BCA enregistrés à différentes vitesses de balayage dans une solution aqueuse de 1M H ₂ SO ₄ .	69
Figure III. 7	(a) Spectre de spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode BCA. (b) La capacité réelle en fonction de la fréquence d'impédance. (c) La capacité imaginaire en fonction de la fréquence d'impédance.	71
Figure III. 8	Charge et décharge galvaniques à différentes densités de courant.	74
Figure III. 9	La capacité de décharge à différentes densités de courant.	75
Figure III. 10	Les performances de cyclage à 1Ag-1 des électrodes BCA.	76
Figure III. 11	Graphique de Ragone pour le supercondensateur utilisant l'électrode de BCA.	77

Chapitre IV

Figure IV. 1:	Courbe d'étalonnage des nitrates à une longueur d'onde de 214 nm.	86
Figure IV. 2:	La variation de la concentration de nitrates et de la capacité d'adsorption en fonction de temps d'adsorption par a) BCA et b) CBCA.	88
Figure IV. 3:	Pourcentage d'élimination des nitrates en fonction de temps a) avec BCA, b) avec CBCA.	89
Figure IV. 4:	Effet de pH de solution sur a) la capacité d'adsorption, b) sur le pourcentage d'élimination des nitrates par BCA et CBCA.	90
Figure IV. 5:	Effet de la température sur a) la capacité et b) le rendement d'adsorption des nitrates par CBCA.	91
Figure IV. 6:	Images MEB de CBCA (a) avant l'adsorption, (b) après adsorption de nitrates.	93
Figure IV. 7:	Spectres EDS de CBCA.	94
Figure IV. 8:	a) Modélisation d'isotherme de l'adsorption de nitrate sur BCA par l'équation de Freundlich (pH=9, Température= 298 K). b) Modélisation d'isotherme de l'adsorption de nitrate sur CBCA par l'équation de Freundlich (pH=9, Température= 298 K).	95
Figure IV. 9:	a) Modélisation d'isotherme de l'adsorption de nitrate sur BCA par l'équation de Langmuir (pH=9, Température= 298 K). b) Modélisation d'isotherme de l'adsorption de nitrate sur CBCA par l'équation de Langmuir (pH=9, Température= 298 K).	96

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1	Comparaison des supercondensateurs à double couche électrochimique, du pseudocondensateur et du condensateur hybride	26
Tableau I. 2	Comparaison entre les propriétés de physisorption et chimisorption	33
Tableau I. 3	Classification IUPAC des isothermes d'adsorption	36

Chapitre III

Tableau III. 1	Comparaison de la capacité spécifique (Csc) des électrodes de quelques biomasses.	70
Tableau III. 2	Énergies spécifiques des supercondensateurs à base de charbon activé pour quelques travaux par rapport à ce travail.	78

Chapitre IV

Tableau IV. 1.	Paramètres d'isotherme d'adsorption des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de nitrate et sur BCA et CBCA à 25°C.	97
Tableau IV. 2.	Comparaison des capacités d'adsorption du nitrate sur adsorbants préparés dans ce travail avec d'autres adsorbants reportés sur les littératures.	97

Introduction générale

Introduction générale

Le charbon actif est un matériau poreux qui se caractérise par un ensemble de propriétés chimiques, physiques et électrochimiques qui en font un matériau multi-applications dans de nombreux domaines, tels que le stockage d'énergie (supercondensateurs), le traitement des eaux usées (adsorption des polluants organiques et minéraux), la catalyse chimique et la purification de produits industriels.

Le charbon actif est couramment utilisé comme un adsorbant polyvalent dans divers domaines, tels que la purification de l'eau, de l'air et de nombreux produits chimiques et naturels. Il est également largement employé pour l'adsorption et l'élimination des polluants des phases gazeuses et liquides. Récemment, le biocharbon a suscité un vif intérêt en raison de son rôle prometteur dans la résolution de nombreux problèmes de gestion environnementale¹.

Les procédés de fabrication du charbon actif sont à la fois économiquement moins coûteux et bénéfiques pour l'environnement. En effet, ils contribuent à la lutte contre la pollution de l'environnement en utilisant des déchets de biomasse pour la préparation du charbon actif^{2,3}.

Avec l'augmentation de la consommation et de la demande mondiale d'énergie, parallèlement à l'augmentation de la pollution de l'environnement résultant, par exemple, de l'utilisation de combustibles fossiles, de diverses industries et de l'utilisation excessive d'engrais agricoles, qui génèrent toutes des substances polluantes qui nuisent à divers écosystèmes.

Il est devenu nécessaire de recourir à des énergies alternatives, propres et respectueuses de l'environnement, comme le stockage de l'électricité dans les supercondensateurs appelés aussi les ultracondensateurs.

Par rapport aux batteries et condensateurs traditionnels, les supercondensateurs ont de bonnes performances dans les opérations de charge-décharge et une haute densité énergétique. selon les matériaux utilisés : oxyde métallique, polymère conducteur ou charbon⁴⁻⁷, les supercondensateurs sont divisés en trois catégories. Les supercondensateurs sont classés en trois catégories en fonction des matériaux utilisés : oxyde métallique, polymère conducteur ou charbon. Cependant, l'utilisation de sources

métalliques dans la fabrication de supercondensateurs est économiquement coûteuse, et les supercondensateurs à base d'oxyde ne sont pas stables, limitant ainsi leurs applications. Des recherches ont été menées sur l'utilisation de matériaux tels que le charbon actif comme matériau d'électrode pour les supercondensateurs⁸.

Sachant que les supercondensateurs à base de charbon sont moins coûteux économiquement et plus stables au cours du temps. De plus, les supercondensateurs à base de charbon offrent également une résistance interne plus faible, ce qui leur permet de fournir une puissance plus élevée lors des opérations de charge-décharge. Cela les rend particulièrement adaptés aux applications nécessitant des pics de puissance rapides, tels que les véhicules électriques et les systèmes de stockage d'énergie. En outre, les supercondensateurs à base de charbon sont également plus respectueux de l'environnement, car ils ne contiennent pas de métaux lourds nocifs. Grâce à ces avantages, les supercondensateurs à base de charbon sont de plus en plus utilisés dans divers domaines de l'industrie et de la technologie.

De ce point de vue, notre travail représente une étude expérimentale et analytique concernant la préparation et la caractérisation du biocharbon activé dérivé de noyaux de dattes locales de la wilaya d'Ouargla, en Algérie. Le matériau préparé dans cette étude sera utilisé dans deux domaines d'applications : d'une part, l'incorporation du BCA en tant qu'électrode dans un supercondensateur, et d'autre part, l'utilisation du CBA et du CBCA dans le processus d'adsorption des nitrates présents dans l'eau contaminée.

Cette étude offre une approche innovante pour la valorisation des déchets agricoles, en transformant les noyaux de dattes en un matériau polyvalent et économiquement avantageux. Ce biocharbon activé est ensuite utilisé dans deux applications distinctes. Tout d'abord, il est appliqué dans le domaine de l'énergie, en particulier pour le stockage de l'énergie électrochimique dans des supercondensateurs. Les électrodes préparées à partir de ce charbon activé ont démontré d'excellentes performances électrochimiques, ce qui en fait un matériau prometteur pour cette application. Ensuite, le biocharbon activé est utilisé dans le traitement des eaux usées, où un composé Zn-Fe LDH préparé avec ce charbon actif s'est avéré être un matériau d'adsorption efficace pour éliminer les ions nitrate des eaux polluées.

Ce travail est divisé en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique de divers concepts généraux sur le charbon activé, les supercondensateurs et l'adsorption.

Dans le deuxième chapitre, le bio-charbon activé (BCA) d'origine végétale a été préparé à partir des noyaux de dattes selon un protocole spécifique. On se concentre sur les différentes étapes de préparation du bio-charbon activé, ainsi que sur les caractéristiques physiques, chimiques et électrochimiques de ce matériau.

Le troisième chapitre de cette thèse de doctorat est basé sur l'utilisation du biocharbon activé comme électrode pour les supercondensateurs. Ce chapitre présente également une discussion détaillée des résultats obtenus, en mettant en évidence les performances du biocharbon activé en tant que matériau d'électrode pour les supercondensateurs.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du processus de l'adsorption et de l'élimination des nitrates de l'eau polluée à l'aide de BCA et CBCA. Il est porté aussi sur l'analyse et la compréhension du processus d'adsorption des nitrates en utilisant les modèles des isothermes de Freundlich et de Langmuir.

Finalement, une conclusion générale a été résumée les résultats obtenus et les perspectives envisagées.

Références

1. <https://www.lecharbonactif.com/en/post/tout-savoir-sur-le-charbon-et-sa-fabrication-et-ses-utilisations>.
2. Activated Carbon - an overview | ScienceDirect Topics. <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/activated-carbon>.
3. Tchakala, I., Bawa, L. M., Djaneye-Boundjou, G., Doni, K. S. & Nambo, P. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* **6**, 461–478 (2012).
4. Deka, S. *Dalton Trans.* **52**, 839–856 (2023).
5. Smaisim, G. F. *et al. BioNanoScience* **13**, 219–248 (2023).
6. Gaikwad, N., Gadekar, P., Kandasubramanian, B. & Kaka, F. *J. Energy Storage* **58**, 106337 (2023).
7. Chen, Y. *et al. Polymer* **270**, 125796 (2023).
8. <http://archives.univ-biskra.dz/bitstream/123456789/21786/1/Djaghet%20Fatma.pdf>

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1 Historique sur le biocharbon activé dérivé de noyaux des dattes

Comme d'autres déchets agricoles, les noyaux de dattes ont été utilisés comme biomasse à faible coût pour la préparation de biocharbon activé dans un grand nombre d'études au cours des dernières années, y compris jusqu'à cette année. De nombreux chercheurs se sont intéressés à ce charbon activé en raison de ses excellentes propriétés et de ses diverses applications. Ces résumés proviennent d'un ensemble d'études scientifiques sur ce biochar menées entre 2015 et 2023, avec une étude prise en exemple chaque année.

Ces études portaient sur l'application de ce biocharbon activé en tant que matériau d'adsorption dans certaines recherches et comme catalyseur dans d'autres. En examinant les études sur les applications de ce biocharbon, nous avons noté que la majorité se concentrait sur son utilisation en tant que matériau adsorbant.

En 2015, K.S.K .Reddy et al ont publié une recherche¹ sur la préparation de biocharbon poreux dérivé de noyaux de dattes utilisant l'acide phosphorique comme agent activateur. Les méthodes expérimentales mentionnées dans la littérature ont été choisies avec quelques modifications afin de simplifier le processus.

Le processus a été optimisé en utilisant la méthodologie de surface de réponse courante, qui adopte le plan de Box-Behnken. L'objectif était de maximiser la surface spécifique du charbon poreux selon la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) et la capacité d'adsorption du bleu de méthylène (MB). Les variables du processus comprenaient la température d'activation, le taux d'imprégnation IR et le temps d'activation.

Les propriétés de composition ont été évaluées à l'aide d'isothermes d'adsorption d'azote et de la microscopie électronique à balayage, tandis que la capacité d'adsorption a été estimée à l'aide de l'adsorption du (MB).

Les conditions expérimentales optimisées ont été identifiées avec une température d'activation de 500 °C, un taux d'imprégnation IR de 3,1, et un temps d'activation de 71,4 minutes. Le biocharbon poreux résultant a une surface spécifique de 846,7 m².g⁻¹ et une capacité d'adsorption MB de 445,7 mg/g.

Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été testés, et la capacité maximale d'adsorption monocouche du MB a été estimée à 345 mg/g. Cette valeur est comparable à la

plus élevée signalée dans la littérature pour le MB, démontrant l'aptitude du biocharbon poreux à l'adsorption de composés macromoléculaires.

En 2016, Ahmed J. Muthanna a publié une étude²offrant un aperçu des différentes techniques appliquées jusqu'à cette année-là pour convertir les noyaux de dattes en biocharbon absorbant. L'effet de la température, du temps, du taux d'imprégnation et du type d'activateur sur les propriétés des pores et la productivité du carbone a été examiné.

Selon les données recueillies dans son étude, les surfaces des biocharbons de dattes varient de 490 à 1282 m²/g, et la productivité varie de 17 à 47 %, les valeurs les plus élevées étant obtenues par activation chimique.

L'utilisation de ce biocharbon dans l'adsorption de polluants organiques et inorganiques a également été examinée. Cet adsorbant à faible coût a démontré des capacités d'adsorption maximales de 612,1, 359,1, 238,1 et 1 594,0 mg/g pour les colorants, les phénols, les pesticides et les métaux lourds, offrant ainsi une solution aux problèmes environnementaux.

En 2017, Zainab Mahdi et al. ont publié une étude³sur les propriétés d'adsorption du biocharbon dérivé des noyaux de dattes pour éliminer les ions Ni^{2+} des solutions aqueuses. Deux biochars ont été préparés par pyrolyse lente des noyaux de dattes pendant 3 heures à 450 °C (DSB450) et 550 °C (DSB550). L'adsorption de Ni^{2+} a été réalisée au moyen d'expériences par lots à température ambiante. Ensuite, les effets de la température de pyrolyse, du temps de contact, de la concentration initiale de l'ion métallique et du pH de la solution ont été étudiés.

Les résultats ont montré que le biocharbon (DSB550) avait une capacité d'adsorption plus élevée pour le Ni^{2+} à partir d'une solution aqueuse par rapport au biocharbon (DSB450). L'efficacité d'adsorption des ions Ni^{2+} était influencée par le pH, et l'adsorption maximale était à pH = 6,0. Pour décrire les isothermes d'adsorption, les résultats ont été analysés à l'aide des isothermes de Langmuir et Freundlich.

Les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre, et de diffusion intraparticulaire ont été utilisés pour modéliser la cinétique et le mécanisme d'adsorption. Les résultats ont montré que les cinétiques d'adsorption de ces biocharbons sont bien décrites par le modèle de pseudo-second ordre avec $R^2 = 0,99$. Cette recherche souligne que le biocharbon est un matériau approprié pour absorber les ions Ni^{2+} d'une solution aqueuse.

En 2018, Adetola E. Ogungbenro et al.⁴ ont publié une étude portant sur un biocharbon activé fabriqué à partir des noyaux de dattes, utilisé comme adsorbant du dioxyde de carbone. Ce biocharbon a été préparé par activation physique, comprenant une carbonisation au four suivie d'une activation sous une atmosphère de dioxyde de carbone dans une plage de température de 600 à 900 °C.

La capacité d'adsorption de ce biocharbon activé a été évaluée à travers diverses caractérisations, notamment l'analyse thermique et élémentaire, les mesures de surface et de porosité, l'analyse des spectres infrarouges et la microscopie électronique à balayage. Les températures d'adsorption ont également été mesurées à l'aide d'un calorimètre à microréaction. Cette étude a révélé que la température optimale pour la pyrolyse des noyaux de dattes est de 800 °C avec un temps d'activation d'1 heure.

Les échantillons activés ont montré une plus grande porosité et une capacité d'adsorption de CO₂ plus élevée à température ambiante, atteignant une capacité d'adsorption de 141,14 mg de CO₂/g de biocharbon activé pour les biomasses pyrolysées à 800 °C et activées à 900 °C. Ceci était significativement supérieur aux échantillons commerciaux de charbon actif, qui affichaient une capacité d'adsorption de 96,21 mg de CO₂/g de charbon actif.

En 2019, R. Senthilkumar et al. ont publié une recherche⁵ sur le traitement des colorants réactifs des solutions polluées par l'adsorption sur biocharbon préparé à partir de noyaux de dattes. Ce biocharbon, produit à 350 °C par pyrolyse, a présenté une capacité d'adsorption réactive du noir 5 (REB5) 2,7 fois supérieure à celle des noyaux de dattes vierges. La surface du biocharbon a été caractérisée par FT-IR et MEB. La capacité maximale d'adsorption de REB5, déterminée par le modèle de Langmuir, s'est avérée être de 113,4 mg/g.

La cinétique d'adsorption a été étudiée plus précisément par le modèle de pseudo-premier ordre que par le modèle de pseudo-second ordre. L'étude thermodynamique a indiqué que l'adsorption de REB5 était un processus spontané, réalisable et endothermique.

En 2020, H. Hammani et al. ont publié une étude⁶ sur l'utilisation des noyaux de dattes comme biomasse pour la préparation de biohuile et de biocharbon à l'aide d'un réacteur à lit fixe. Le processus de pyrolyse a été réalisé en faisant varier trois paramètres : la température

(400-600 °C), la vitesse de chauffage (10-50 °C/min), et la taille des particules (0,5 à 1,5 mm).

La modélisation et l'optimisation des paramètres ont été réalisées à l'aide du plan expérimental Box – Behnken. La valeur maximale de la fonction de désirabilité a été obtenue à une température de pyrolyse de 500 °C, une vitesse de chauffage de 10 °C/min, et une taille de particule de 1,5 mm. Dans ces conditions, la biohuile et le biocharbon produits ont été caractérisés avec différentes techniques d'analyses, notamment l'analyse élémentaire, la composition chimique, la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire du proton, la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse, et la microscopie électronique à balayage.

Les résultats montrent que la biohuile peut être utilisée comme biocarburant en raison de sa teneur élevée en composés d'hydrocarbures aliphatiques. Il a également été prouvé que le biocharbon préparé à partir des noyaux de dattes contient une teneur élevée en carbone.

En 2021, G. Bharath et al. ont publié une étude⁷ sur l'utilisation de biocharbon activé hautement poreux dérivé de noyaux de dattes et de nanocomposites MoS₂ pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique. Cette recherche a présenté un catalyseur économique composé de nanofeuilles de MoS₂ et de biocharbon activé dérivé de noyaux de dattes (f-DSAC) pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique (FA). Les propriétés de ces catalyseurs MoS₂/f-DSAC ont été étudiées à l'aide de techniques d'analyse telles que la FE-MEB, le DRX, le Raman, le FT-IR, le BET et le CO₂-TPD.

Initialement, le bicarbonate (HCO₃⁻) a été converti avec succès en acide formique avec un rendement élevé de 88 % à 200 °C pendant 180 minutes sous une atmosphère de H₂ à 10 bars. Une voie de réaction possible pour convertir le HCO₃⁻ en acide formique a été postulée. Le catalyseur a démontré une activité élevée et une longue stabilité sur cinq cycles consécutifs.

Le catalyseur MoO₂/f-DSAC a également été utilisé pour convertir le CO₂ gazeux en acide formique à 200 °C sous 20 bars (CO₂/H₂ = 1:1) sur une période de 15 heures. Le catalyseur TOF a montré une grande capacité de 510 h⁻¹ avec une faible énergie d'activation de 12 kJ/mol, améliorant ainsi le taux de conversion catalytique du CO₂ en acide formique. En conclusion, cette étude présente le système nanohybride MoS₂/f-DSAC comme un catalyseur non noble efficace pour convertir le dioxyde de carbone en carburant.

En 2022, Muhammad Ashraf Sabri et al. ont publié une recherche⁸ sur la synthèse de nanoparticules de molybdène et de cobalt décorées de biocharbon activé dérivé de noyaux de datte pour l'hydrogénation électrochimique et l'oxydation simultanée du furfural dans les carburants.

Dans cette étude, des nanoparticules de molybdène et de cobalt présentes sur du biocharbon activé dérivé de graines de dattes dopées à l'azote (N-MoCo/C) ont été utilisées comme électrocatalyseur bifonctionnel, permettant une hydrogénation électrochimique (ECH) et une oxydation électrochimique (ECO) simultanées du furfural.

Un catalyseur N-MoCo/C avec différents rapports Mo/Co a été préparé sur du biocharbon activé dérivé de noyaux de dattes saturées en azote, et sa caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX). La voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées pour déterminer la surface électrochimique active, la résistance des électrodes, et l'activité électrocatalytique du furfural via ECO et ECH.

Des catalyseurs N-MoCo/C avec différents rapports Mo:Co ont également été utilisés pour ajuster l'ECH et l'ECO du furfural. Le rapport Mo:Co de 3:1 dans N-MoCo/C a entraîné la conversion la plus efficace du furfural en acide furoïque via ECO et en alcool furfural via ECH. La méthode de la surface de réponse (RSM) et le plan composite central (CCD) ont été employés pour étudier la transformation électrochimique du furfural.

En 2023, Soumen Mandal et al. ont publié une recherche⁹ sur l'utilisation de noyaux de dattes pour stabiliser la forme des matériaux à changement de phase (PCM) dans le cadre d'applications efficaces de stockage d'énergie thermique. Les noyaux de dattes (DS) ont été réduits en poudre et pyrolysés en un biocharbon très poreux, présentant une morphologie canalaire distincte et une surface BET de 187,07 m²/g.

Les PCM ont été préparés en utilisant de l'acide caprique (CA) dans la formation de biocharbon (DSB). Le CA a été incorporé dans des proportions de 2:1 et 3:1 dans le DSB, et la stabilité thermique ainsi que les performances des composites de biocharbons activés DSCA ont été évaluées pour des applications adéquates.

Un rapport de 3:1 entre CA et DSB a été identifié comme optimal pour le niveau le plus élevé d'incorporation de CA dans le DSB. Des enthalpies thermiques élevées de charge et de décharge de 72,4 et 71,76 J/g ont été obtenues respectivement pour les échantillons

DSCA 1 à 3, avec une efficacité d'emballage de 100 %, soit 43,79 % et 43,96 %, respectivement.

Pendant les transitions de phase, les échantillons DSCA ont démontré une excellente résistance aux fuites ainsi que des capacités de charge et de décharge thermiques identiques. Cette performance remarquable est attribuable à la tension superficielle, à l'action capillaire, au confinement spatial, et à la fonctionnalisation de surface offerte par le biocharbon poreux.

En conclusion, les études examinées présentent une série de recherches sur l'utilisation innovante des noyaux de dattes dans la production de biocharbon et de matériaux à changement de phase pour diverses applications, notamment l'adsorption, le stockage d'énergie thermique, et la catalyse électrochimique.

I.1.1 Origine et préparation du biocharbon activé dérivé de noyaux des dattes

Le palmier dattier est considéré comme l'un des arbres fruitiers les plus importants de la famille des *Arecaceae*, que l'on trouve dans les régions désertiques d'Afrique du Nord et du Moyen-Orient¹⁰.

I.1.2 Préparation du charbon activé

La préparation du charbon activé peut s'effectuer soit par activation physique, soit par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, une seule étape de pyrolyse est combinée à une activation chimique. En revanche, pour l'activation physique, le processus comprend deux étapes : d'abord, une pyrolyse, puis une activation physique.

I.1.3 Pyrolyse (ou Carbonisation)

L'opération au cours de laquelle une matière est soumise à de hautes températures, généralement sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation, est appelée pyrolyse. Ce processus thermique permet la décomposition chimique de la matière, résultant souvent en la formation de produits gazeux et de résidus solides, et il est largement utilisé dans divers domaines industriels pour la transformation de matières premières en produits spécifiques.

I.1.4 Activation

L'activation physique consiste à modifier un charbon par gazéification, généralement réalisée à des températures comprises entre 700 et 1100 °C, en présence de gaz oxydants appropriés tels que la vapeur d'eau, le CO₂, l'air, ou des mélanges de ces gaz. Pendant la gazéification, l'atmosphère oxydante augmente significativement les volumes des pores et la surface du matériau en contrôlant la réaction de « brûlage » du carbone et en éliminant les produits de pyrolyse volatils¹¹.

L'activation chimique est généralement réalisée à des températures légèrement inférieures (400–700 °C) et implique l'utilisation d'agents déshydratants tels que l'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'hydroxyde de potassium. Le lavage du charbon après l'activation est généralement nécessaire pour éliminer les réactifs résiduels ainsi que tout résidu inorganique, parfois appelé cendres¹¹.

I.2 Propriétés de charbon activé

Parmi les propriétés physiques et chimiques cruciales, on compte les nombres et la distribution granulométrique des pores, la densité apparente, le pH, la surface spécifique, l'indice d'iode, le carbone fixe, ainsi que la teneur en humidité¹².

I.2.1 Chimie de surface du charbon activé

Les caractéristiques chimiques des charbons activés sont liées à la présence d'atomes dans la structure carbonée qui ne sont pas du carbone, tels que O, N, H, S et P. Le type et le taux d'abondance de ces éléments proviennent soit de la nature du matériau de départ, soit sont introduits au cours du processus d'activation^{13,14}. Les groupes fonctionnels en surface et les électrons délocalisés dans la structure carbonée déterminent la nature acide ou basique de la surface du charbon activé¹⁵. En fonction du type de groupe présent, les surfaces du charbon actif peuvent être classées en surfaces basiques et surfaces acides.

Le charbon activé basique est caractérisé par sa basicité, qui peut être attribuée aux électrons résonnants des cycles carbonés aromatiques ainsi qu'aux fonctionnalités basiques de surface, telles que les groupes contenant de l'azote, capables de se lier aux protons. De plus, certaines fonctionnalités oxygénées comme les cétones, les pyrones et les chromènes peuvent également transformer le charbon activé en une forme basique. Le charbon activé basique

interagit généralement avec les molécules acides par le biais d'interactions dipôle-dipôle, de liaisons covalentes et de liaisons hydrogène¹⁶.

Le charbon activé basique se caractérise par sa basicité, attribuée aux électrons résonnants des cycles carbonés aromatiques, ainsi qu'aux fonctionnalités basiques de surface, telles que les groupes contenant de l'azote, capables de se lier aux protons. De plus, certaines fonctionnalités oxygénées, comme les cétones, les pyrones et les chromènes, peuvent également conférer au charbon activé une forme basique. Typiquement, le charbon activé basique interagit avec les molécules acides par le biais d'interactions dipôle-dipôle, de liaisons covalentes et de liaisons hydrogène^{17,18}.

Les acides carboxyliques, les lactones et les groupes phénoliques sont classés comme sources d'acidité de surface. Le charbon activé acquiert ces fonctionnalités oxygénées par l'oxydation des gaz et des oxydants aqueux^{18,19}. Pour le traitement en phase gazeuse, l'oxygène, l'air, la vapeur et le dioxyde de carbone peuvent être utilisés. Au cours de ces processus, les oxydations à basse température entraînent le développement de groupements acides forts. Cependant, les oxydations à haute température créent des groupes d'acides faibles¹⁰.

Par rapport à la phase gazeuse, des traitements d'oxydation en phase liquide peuvent être utilisés pour introduire une grande quantité d'oxygène dans les fragments de carbone. Un mélange d'acide nitrique et d'acide carboxylique présente des propriétés oxydantes puissantes, permettant ainsi d'introduire des fonctionnalités importantes telles que les groupes hydroxyle carboxylique, phénolique et lactone à la surface du charbon activé²⁰.

Les résultats confirment que l'oxydation du charbon activé en phase gazeuse s'est améliorée principalement en raison de l'abondance des groupes (-OH) et des carbonyles présents à sa surface. Cependant, l'oxydation en phase liquide permet d'intégrer une quantité significative d'oxygène, se présentant sous forme de composés carboxyliques et de groupes hydroxyles phénoliques à la surface du charbon activé. De plus, cela se produit à des températures relativement beaucoup plus basses par rapport à l'oxydation en phase gazeuse¹⁶.

La figure ci-dessous offre une représentation visuelle de la structure poreuse du charbon actif, mettant en évidence les divers groupes fonctionnels présents à sa surface. Ces groupes fonctionnels jouent un rôle crucial dans les propriétés physico-chimiques du matériau, influençant son comportement dans des applications telles que l'adsorption, la

catalyse, et d'autres processus industriels. L'observation de la structure poreuse permet de mieux comprendre la capacité du charbon actif à interagir avec diverses substances, renforçant ainsi son utilité dans une variété de domaines.

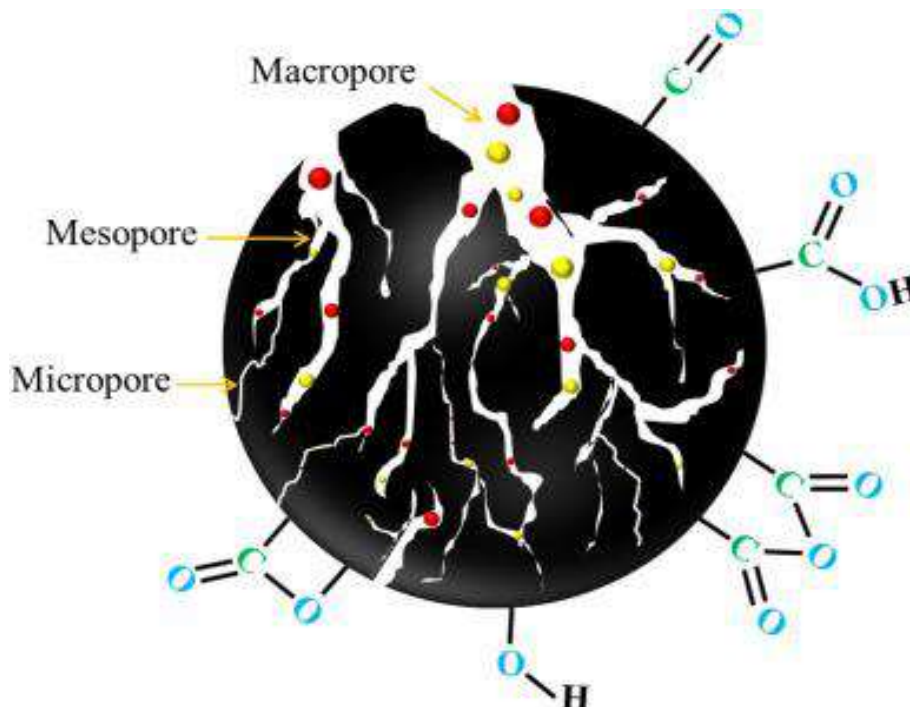


Figure I. 1: Présentation schématique de la structure des pores et des groupes fonctionnels de surface du charbon actif.²¹

Sur la figure I.1, il est manifeste que le charbon actif présente une surface richement dotée de divers groupes fonctionnels chimiques. Ces groupes fonctionnels, des composants spécifiques de la structure du charbon actif, confèrent à sa surface des propriétés distinctives. Parmi ces groupes, on observe une présence significative de groupes hydroxyle (-OH), de groupes carbonyle, et d'autres fonctionnalités chimiques. Ces caractéristiques fonctionnelles jouent un rôle déterminant dans les interactions du charbon actif avec divers composés, influençant ainsi ses propriétés d'adsorption et d'oxydation. Ainsi, la diversité des groupes fonctionnels en surface fait du charbon actif un matériau exceptionnellement réactif et polyvalent, adapté à une gamme variée d'applications industrielles et environnementales.

I.3 Applications des biocharbons activés

Le charbon activé est un matériau extrêmement polyvalent, ce qui lui confère une large gamme d'applications dans divers domaines. Parmi celles-ci, on peut citer :

- En l'automobile, la cartouche aide à contrôler l'émission de la vapeur d'essence.²²
- Traitement de l'eau potable et des eaux usées.
- Il est utilisé comme filtre d'épuration de l'air²².
- Purification de produits industriels (élimination des colorants et des impuretés de produits bruts).
- La synthèse chimique et le craquage catalytique impliquent l'utilisation du charbon actif, soit en tant que catalyseur lui-même, soit en tant que support pour des catalyseurs à base de métaux précieux..)
- En tant que matériau d'électrode dans les supercondensateurs, ceux-ci reposent sur du charbon activé ou du biocharbon activé dérivé de diverses biomasses d'origines végétales ou animales, servant ainsi de matériaux électroactifs pour le stockage de l'énergie électrochimique

La figure ci-dessous met en évidence quelques-unes des principales applications du charbon activé et du biochar activé. Ces applications variées témoignent de la polyvalence de ces matériaux dans divers domaines tels que la purification de l'eau, la filtration de l'air le traitement des déchets, et bien d'autres applications industrielles et environnementales.

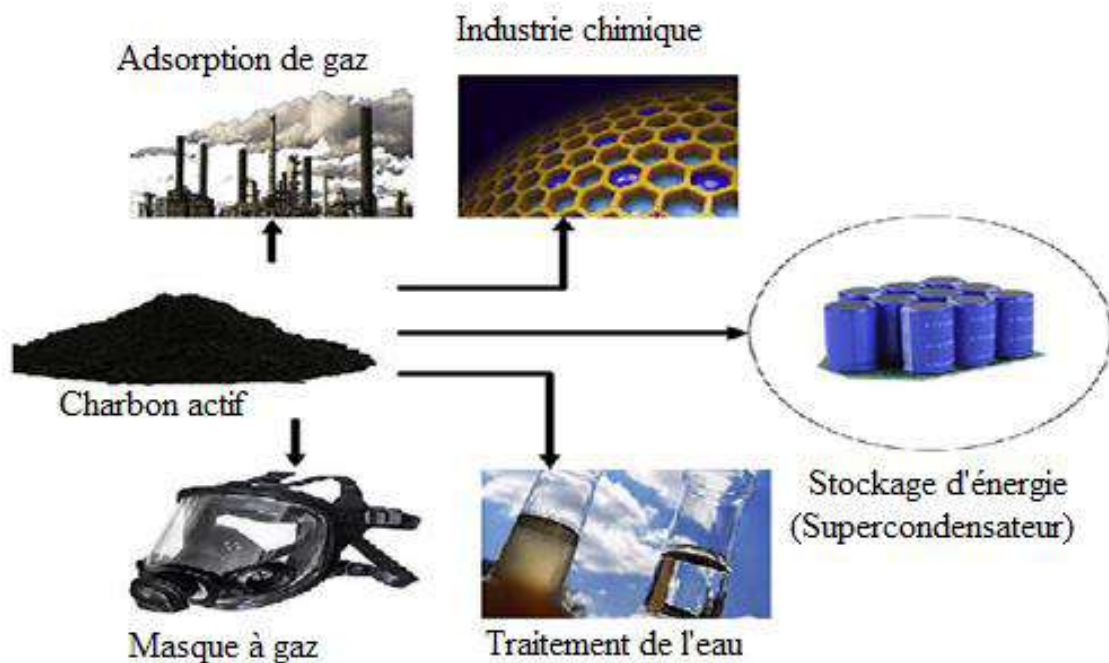


Figure I. 2: Schématisation desquelques applications principales de charbon activé.²³

Cette figure illustre une diversité d'applications du charbon activé et du biocharbon activé, soulignant ainsi l'importance exceptionnelle de ce matériau. Les multiples utilisations démontrées dans cette représentation mettent en évidence la polyvalence et la valeur stratégique de ces formes de charbon activé. Parmi les applications présentées, on peut observer leur utilisation dans des domaines tels que l'adsorption de polluants, la purification de l'eau, la filtration de l'air et d'autres applications industrielles et environnementales. Ces différentes applications témoignent de la contribution significative du charbon activé et du biocharbon activé dans la résolution de divers problèmes liés à la purification de l'environnement et à d'autres besoins industriels essentiels.

I.4 Biocharbon activé comme un matériau d'électrode pour les supercondensateurs

De nombreuses études se sont concentrées sur la préparation de biocharbon activé dérivé de noyaux de dattes, selon différentes méthodes, ainsi que sur son utilisation en tant que matériau d'électrode dans les supercondensateurs. Nous allons ici passer en revue certaines de ces études qui ont été rapportées dans la littérature au cours des dernières années.

Rekha Goswami Shrestha et al.²⁴ ont préparé du biocharbon nanoporeux activé dérivé de noyaux de dattes en utilisant une activation chimique par KOH, suivie d'une carbonisation à haute température. Ils ont observé que le biocharbon nanoporeux activé ainsi obtenu présente une excellente porosité, avec une surface spécifique très élevée de 2383,2 m²/g et une grande taille de pores (1,76 cm³/g).

Ce charbon activé a démontré une excellente capacité de stockage des charges électriques, le qualifiant ainsi d'aptitude à être utilisé comme matériau d'électrode pour les supercondensateurs. Dans une cellule à trois électrodes, ce biocharbon a exhibé une capacité élevée de 386 F.g⁻¹ à une densité de courant de 1 A.g⁻¹, avec une remarquable rétention de 63 % à une densité de courant élevée de 50 A/g. La stabilité cyclique est également excellente avec un taux de conservation de 98 % après 10 000 cycles charge/décharge.

Abubakar Dahiru Shuaibu et al.²⁵ ont préparé un électrolyte organique gel en utilisant de l'alcool polyvinylique (PVA)-H₂SO₄ et de l'antraquinone (PVA-H₂SO₄-AQ) par une méthode simple de coulée en solution. Cet électrolyte a été utilisé pour fabriquer un supercondensateur symétrique (SSC) avec du biocharbon activé dérivé des noyaux de dattes (DSAC), présentant une surface spécifique BET élevée de 1612 m²/g.

Le DSAC a été préparé par une pyrolyse simple, suivie d'une activation chimique avec KOH. Le SSC a démontré une capacité spécifique élevée de 126,5 F/g à 0,5 A/g, ainsi qu'une densité énergétique élevée de 17,5 Wh/kg à une densité de puissance de 250 W/kg, avec une capacité de rétention de 87 % après 1 000 cycles. Cette étude a indiqué que l'ajout d'antraquinone à l'électrolyte améliorerait considérablement la performance du supercondensateur par rapport à l'utilisation d'électrolytes PVA-H₂SO₄ ou H₂SO₄ (1M).

Prashant Dubey et al.²⁶ ont utilisé des nanofibres activées avec KOH et CO₂ pour préparer des électrodes de biocharbon à partir de noyaux de dattes. Ces électrodes, caractérisées par des pores liés et une excellente connectivité, ont présenté de bonnes performances électrochimiques.

Rakhmawati Farma et al.²⁷ ont préparé du biocharbon activé à partir des noyaux de dattes pour son application dans un supercondensateur symétrique. Ils ont utilisé le KOH et le CO₂ comme agents activateurs, avec une température variant entre 700°C et 800°C. Sur la base de leurs résultats, une température de 750°C a été déterminée comme étant optimale pour la préparation de biocharbon activé à partir des noyaux de dattes.

I.4.1 Supercondensateurs

Un condensateur est un composant électrique fondamental composé de deux électrodes séparées par un isolant polarisable ou diélectrique. Lorsqu'une différence de potentiel, notée V , est appliquée, des charges positives et négatives s'accumulent sur l'une ou l'autre des électrodes. En revanche, un supercondensateur a la capacité de stocker beaucoup plus de charge et donc d'énergie qu'un condensateur. Par conséquent, le condensateur est principalement utilisé dans des applications électroniques où de petites quantités d'énergie sont impliquées (Figure I.3).

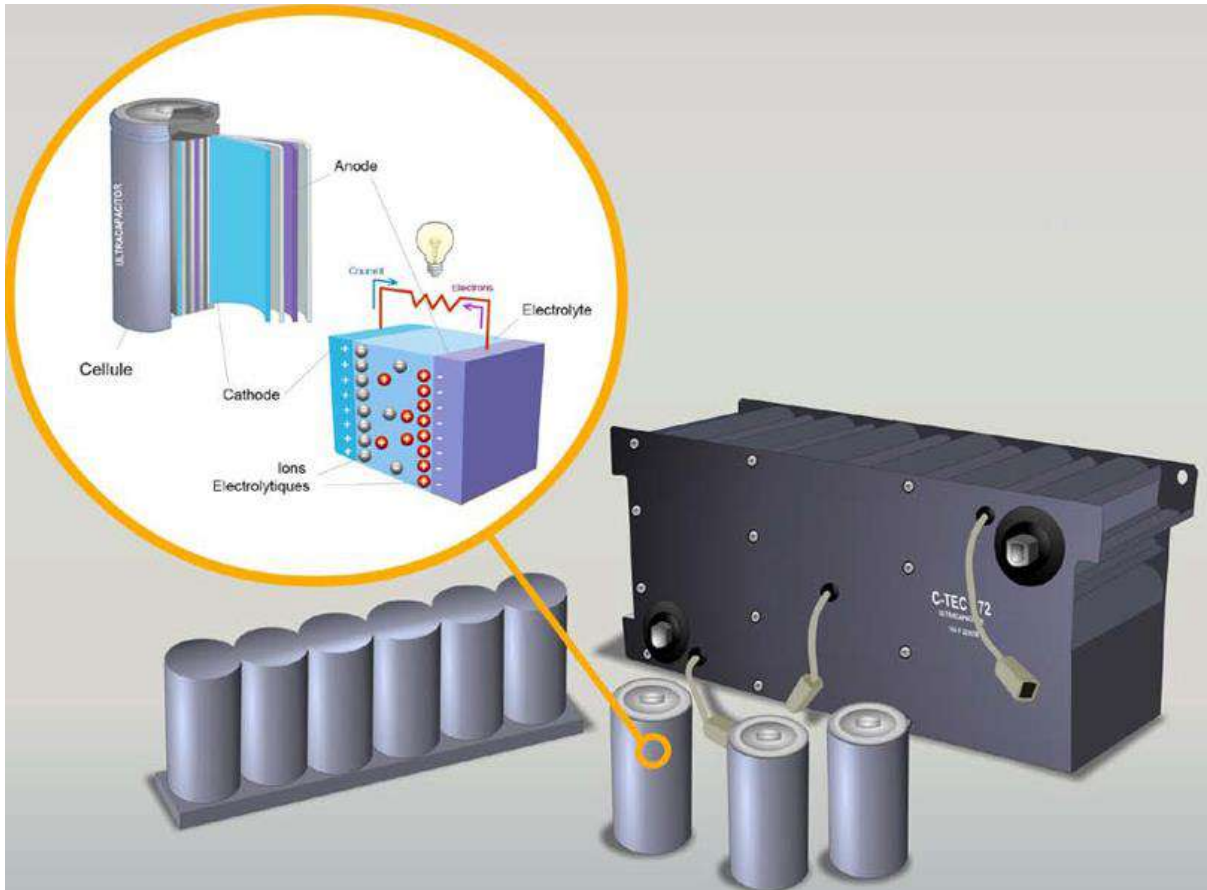


Figure I. 3: *Schema descriptif d'un supercondensateur.*

I.4.1.1 Contexte historique aux supercondensateurs

Les supercondensateurs ont attiré une grande attention ces dernières années en raison de leurs propriétés uniques et prometteuses. Nous passons ci-dessous en revue quelques recherches sur les supercondensateurs entre 2015 et 2023.

En 2015, Zenan Yu et al ont publié un article de revue²⁸ sur les développements récents dans la conception de matériaux d'électrodes nanostructurés pour supercondensateurs basés sur différentes dimensions allant de (0D) à (3D) ont été décrits. L'influence des nanostructures sur les propriétés des supercondensateurs, notamment la capacité spécifique, et la stabilité du cycle, est mise en évidence, ce qui peut servir de ligne directrice pour la conception d'électrodes de supercondensateur pour la nouvelle génération.

En 2016, Qingqing Ke et John Wang ont publié une revue²⁹ dans laquelle un résumé des développements récents dans les matériaux à base de graphène pour les électrodes de supercondensateurs, en fonction de la complexité de leur structure globale, c'est-à-dire zéro dimensionnelle (0D) (par exemple, points et particules de graphène autonomes), et

unidimensionnels (1D) (par exemple, fibres et structures de type fil), bidimensionnels (2D) (comme le graphène et les films nanocomposites à base de graphène) et tridimensionnels (3D) (comme les mousses de graphène et l'hydrogel à base de nanocomposites).

En 2017, Qiufeng Meng et al ont publié une revue³⁰ résumant les progrès récents de la recherche sur les polymères conducteurs (y compris le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANi) et le polythiophène (PTh)), l'électrode composite binaire à base de polymère conducteur et l'électrode composite ternaire à base de polymère conducteur pour supercondensateurs. Enfin, ils donnent un bref aperçu des tendances de développement des supercondensateurs à base de polymère conducteur dans le futur.

En 2018, Michael P. Down et al ont publié un travail sur la fabrication de dispositifs à supercondensateurs en oxyde de graphène³¹. Dans ce travail, un dispositif supercondensateur à base d'oxyde de graphène (GO) a été fabriqué et caractérisé. Cet dispositif est fabriqué à l'aide d'une technique de sérigraphie simple, fournissant un dispositif à supercondensateur hautement reproductible et symétrique. Les propriétés capacitives de ces dispositifs ont été surveillées à la fois dans des électrolytes aqueux et dans des liquides ioniques à température ambiante. Ces dispositifs ont montré une amélioration des performances capacitives, passant de 0,82 F/g affiché par un écran graphique à un niveau compétitif de 423 F/g, soit une multiplication par 500. Ce supercondensateur présente également une grande puissance spécifique de 13,9 kW/kg et une énergie spécifique de 11,6 Wh/kg. Ce travail démontre que GO, avant d'être converti en graphène, est lui-même un matériau supercondensateur doté d'excellentes performances.

En 2019, Sumaiyah Najib et Emre Erdem ont publié une mini revue³² qui résume les développements récents dans les technologies de conception de supercondensateurs utilisant différents matériaux d'électrode et méthodes de fabrication. Des supercondensateurs EDLC/hybrides/pseudo de pointe sont également décrits. Cette revue s'est concentrée sur les oxydes métalliques, en particulier le ZnO, utilisés comme matériaux d'électrode. À la fin de la revue, les perspectives futures de la recherche sur les supercondensateurs ont été discutées.

En 2020, Jian Yin et al ont publié une revue sur les stratégies de synthèse des charbons poreux pour les applications de supercondensateurs³³. Cette revue se concentre sur les mécanismes de formation de pores dans les procédés traditionnels de carbonisation-activation, les procédés d'activation émergents, les procédés modèles, les procédés auto-modèles et les nouveaux procédés émergents pour la préparation de charbons poreux pour

les supercondensateurs. Les développements récents dans les stratégies de synthèse du charbon poreux sont également passés en revue. Des perspectives futures pour les stratégies de synthèse des charbons poreux sont également proposées.

En 2021, Yanmin Wang et al ont publié une revue³⁴ qui résume les matériaux d'électrode pour le supercondensateur flexible, les différentes stratégies pour l'amélioration des performances électrochimiques, la préparation d'électrodes flexibles sur divers substrats, les nouveaux électrolytes à l'état solide, les ressources naturelles pour chaque composant du supercondensateur flexible, l'assemblage du dispositif et les perspectives futures.

En 2022, Narasimhaa Naidu Loganathan et al ont publié une revue³⁵ sur les matériaux polymères pour le développement de supercondensateurs. Cette revue aborde le rôle important que jouent les polymères dans le développement de supercondensateurs. Il explique la conception et la classification des composants des supercondensateurs. Il traite des polymères conducteurs et de la différence entre les polymères synthétiques et les biopolymères. Une analyse de matériaux polymères couramment étudiés est présentée. A la fin de la revue, une synthèse des résultats est présentée, ainsi que les enjeux attendus et les perspectives futures.

En 2023, Kabir O. Oyedotun et al ont publié une revue³⁶ sur l'avancement dans le développement des supercondensateurs. Dans cette revue, ils ont mis en évidence les informations historiques concernant l'évolution des supercondensateurs et son application dans le stockage d'énergie. Un compte rendu détaillé des matériaux d'électrode/électrolytes, des méthodes, des conceptions et des diverses applications du dispositif est discuté. Les principales caractéristiques du système de stockage d'énergie, telles que la capacité, la température de fonctionnement, l'énergie spécifique et le potentiel de fonctionnement, le mécanisme de stockage, la durée de vie du cyclage, l'autodécharge, la composition des matériaux d'électrode, sont également brièvement discutées. Les défis et les modèles de développement des supercondensateurs sont résumés.

I.4.1.2 Stockage d'énergie dans les supercondensateurs

Il en existe différents types de stockages de l'énergie: Stockage d'énergie électrochimique et batterie, stockage d'énergie thermique, stockage d'énergie thermochimique, stockage d'énergie à volant, stockage énergétique de l'air pressé, stockage énergétique pompé, stockage d'énergie magnétique, stockage d'énergie chimique et hydrogène.³⁷

I.4.1.3 Stockage électrochimique d'énergie dans les supercondensateurs

Le concept de la double couche électrique a été découvert par le physicien allemand Hermann von Helmholtz en 1853³⁸. En 1890, C. Pollak a observé qu'une couche d'oxyde sur une anode en aluminium restait stable dans une solution neutre ou alcaline, et a par conséquent obtenu un brevet en 1897 pour un condensateur en aluminium à électrolyte borax³⁹. En 1957, la General Electric Company a obtenu le premier brevet pour un condensateur électrochimique basé sur la capacité de la structure de double couche⁴⁰. Ce condensateur était constitué d'électrodes en carbone poreux utilisant le mécanisme de capacité à double couche pour se charger. À ce moment-là, la Standard Oil Company (SOHIO) de Cleveland, Ohio, a breveté un dispositif stockant de l'énergie dans l'interface à double couche. SOHIO a reconnu que cette "double couche" à l'interface se comportait comme un condensateur de capacité spécifique élevée⁴¹. En 1970, SOHIO a déposé un brevet pour un condensateur en forme de disque utilisant une pâte de carbone trempée dans un électrolyte. En 1971, NCA a obtenu une licence pour la technologie de SOHIO⁴². Les premiers condensateurs à double couche commercialement réussis, connus sous le nom de "supercondensateurs", ont été lancés par NEC. Dans les années 1980, plusieurs entreprises ont commencé à produire des condensateurs électrochimiques. Le condensateur en or a été développé par Matsushita Electric Industrial Co., également connu sous le nom de Panasonic dans le monde occidental. PRI a développé le premier condensateur à double couche haute. Le "condensateur PRI Ultra", élaboré à partir de 1982, incorporait des électrodes en oxydes de métaux et était destiné à des applications militaires telles que les armes laser et les systèmes de guidage de missiles⁴³. En 1992, Maxwell Technologies a repris le développement de PRI et a fabriqué des supercondensateurs connus sous le nom de "Boost Caps". Ces recherches continues ont abouti aux supercondensateurs hautes performances disponibles⁴⁴.

I.4.1.4 Capacité totale et capacité spécifique d'un supercondensateur

La capacité totale C_T d'un supercondensateurs est une réflexion de la charge électrique ΔQ stockée sous une variation de tension donnée ΔV ⁴⁵:

$$C_T = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (1)$$

Il est préférable de spécifier la capacité totale de stockage de charge des supercondensateurs. De plus, la capacité intrinsèque spécifique C_S est définie pour mesurer,

de préférence, la capacité de stockage de charge des matériaux des supercondensateurs⁴⁵. La capacité spécifique est obtenue en utilisant la formule⁴⁶:

$$C_s = \frac{q}{2\Delta V m} (2)$$

Avec m représente la masse de matière active dans une électrode de travail.

I.4.1.5 Energie et puissance spécifiques

L'énergie spécifique et la puissance spécifique sont les caractéristiques principales d'un supercondensateur¹¹. L'énergie spécifique, en $Wh.kg^{-1}$, est donnée par la relation suivante⁴⁷ :

$$E = \frac{1}{2} C_s \cdot \Delta V^2 (3)$$

La puissance spécifique, en W/kg , est donnée par l'équation suivante⁴⁷ :

$$P = \frac{E}{\Delta t} (4)$$

I.4.1.6 Cycle de vie d'un supercondensateur

La stabilité des supercondensateurs dépend grandement de facteurs tels que le cycle de vie. Théoriquement, les supercondensateurs devraient fonctionner sans vieillir pendant une durée infinie, car les principaux composants des supercondensateurs tels que l'électrode à carbone activé et le milieu électrolytique sont électrochimiquement inertes. En pratique, on a observé que les caractéristiques des supercondensateurs se dégradent sensiblement avec le temps. Cette détérioration se produit pendant l'utilisation, principalement en raison de la diminution de la capacité totale et de l'augmentation de la résistance équivalente en série (ESR). Même s'il n'est pas infini, le cycle de vie d'un supercondensateur est beaucoup plus long que celui des autres dispositifs de stockage d'énergie disponibles⁴⁸.

I.4.2 Intérêt des supercondensateurs

Le graphique de Ragone montre une comparaison entre divers dispositifs d'énergie en termes de puissance spécifique et d'énergie spécifique (Fig. I.4). C'explique que les piles à combustible sont des systèmes à haute énergie; alors que les supercondensateurs sont des systèmes à haute puissance. Les Piles ont des capacités intermédiaires de puissance et

d'énergie. Il existe un certain chevauchement dans la densité d'énergie et la densité de puissance des piles à combustible et des supercondensateurs avec batteries.⁴⁹

La figure suivante montre le graphique de Ragon pour différents systèmes énergétiques.

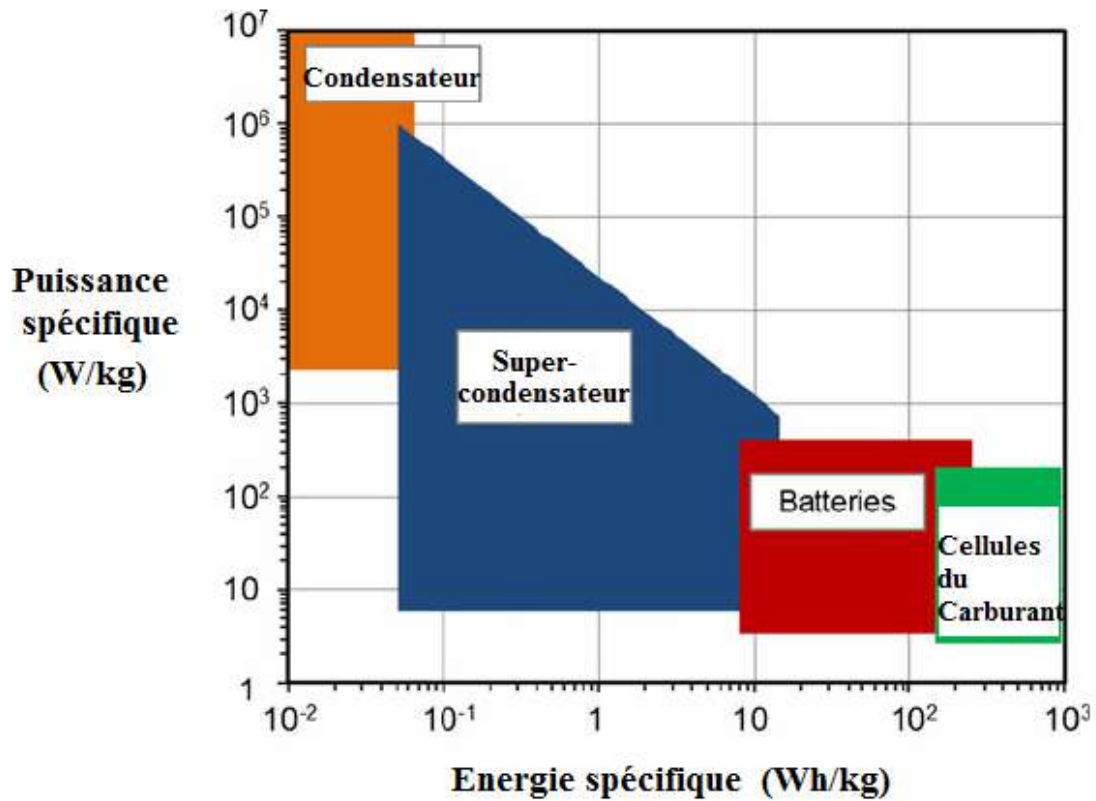


Figure I. 4: Graphique de Ragone compare différents systèmes énergétiques⁵⁰.

Le graphique Ragone présenté dans la figure ci-dessus nous permet de comparer l'efficacité énergétique de différents systèmes de stockage et de conversion d'énergie.

La figure suivante représente quelques supercondensateurs produits par Maxwell Technologies.



Figure I. 5: Divers supercondensateurs commercialisés par Maxwell Technologies.⁵¹

I.4.3 Évaluation des performances des supercondensateurs

Pour évaluer les performances des supercondensateurs, trois paramètres essentiels, capacité de la cellule (totale) C_T , tension de fonctionnement V_0 , et résistance équivalente de série (RES), sont souvent utilisés pour évaluer leur énergie et la performance de puissance, et sont généralement suffisants pour les produits commerciaux où les matériaux, la fabrication et la conception des cellules sont tous fixes. Cependant, dans le domaine de la recherche continue de nouveaux matériaux, de procédés de fabrication plus avancés et de nouvelles conceptions de cellules, des facteurs supplémentaires deviennent indispensables. Il y a un groupe très grand des facteurs importants nécessaires pour dessiner une image complète sur les supercondensateurs⁴⁵. Les différents facteurs d'influence sont présentés à la figure I.6.

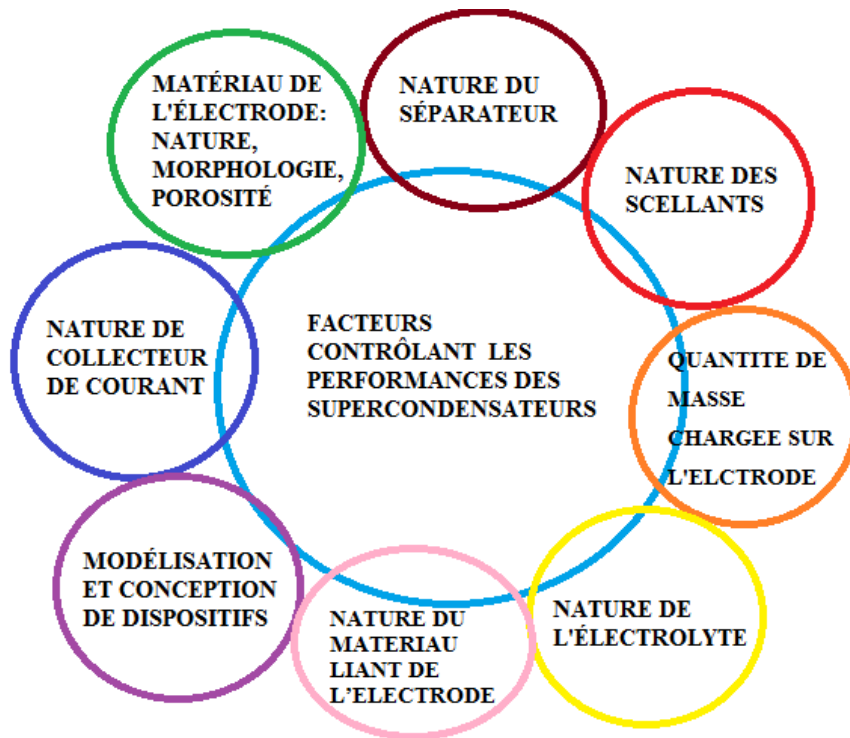


Figure I. 6: Une illustration des principaux facteurs affectant l'évaluation des supercondensateurs⁵².

I.4.4 Analyses technico-économiques des supercondensateurs

Comme l'utilisation des supercondensateurs dans les secteurs de l'énergie et des transports a augmenté, la durée de vie, la fiabilité des performances et le coût sont devenus des paramètres importants⁵³. Après une période stable, le marché des supercondensateurs est maintenant entré dans une période continue de croissance vigoureuse.⁵⁴

Les applications traditionnelles des supercondensateurs sont l'alimentation à court terme pour les rafales de communications du système mondial pour mobile (GSM) et les flashes à haute luminosité dans les téléphones portables, les systèmes hybrides batterie-SC pour les alimentations sans interruption (UPS) et les amplificateurs de qualité de l'alimentation, l'automobile. systèmes pour les applications d'alternateur intégré, les outils électriques et les systèmes d'onduleurs à très haute puissance et à courte autonomie sans batteries⁵⁵.

La figure suivante montre l'état du marché mondial des supercondensateurs entre 2014 et 2025.

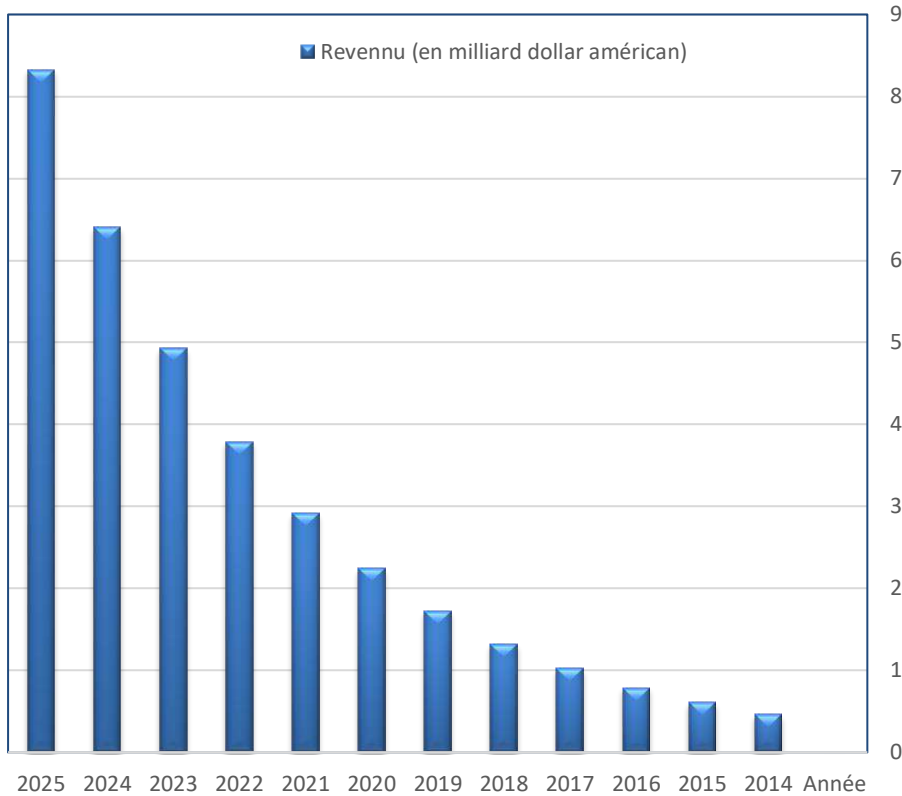


Figure I. 7: Marché mondial des supercondensateurs⁵⁶.

D'après la figure précédente, nous avons constaté que les revenus des supercondensateurs augmentent au fil des années.

I.4.5 Construction d'un supercondensateur

Dans les supercondensateurs, le stockage d'énergie repose sur la charge et la décharge à l'interface des électrodes. Le principe du stockage est quasiment similaire à celui d'un condensateur classique. La principale propriété d'un supercondensateur est la libération rapide et le stockage de l'énergie. Les supercondensateurs ont des électrodes poreuses avec une grande surface, ce qui entraîne une grande capacité spécifique⁵⁷. Par conséquent, pour fabriquer un supercondensateur avec de bonnes performances énergétiques, les paramètres suivants doivent être pris en compte⁵⁸:

- Augmentation de la capacité électrique en contrôlant la surface spécifique et le volume des pores.
- Nature de l'électrolyte.

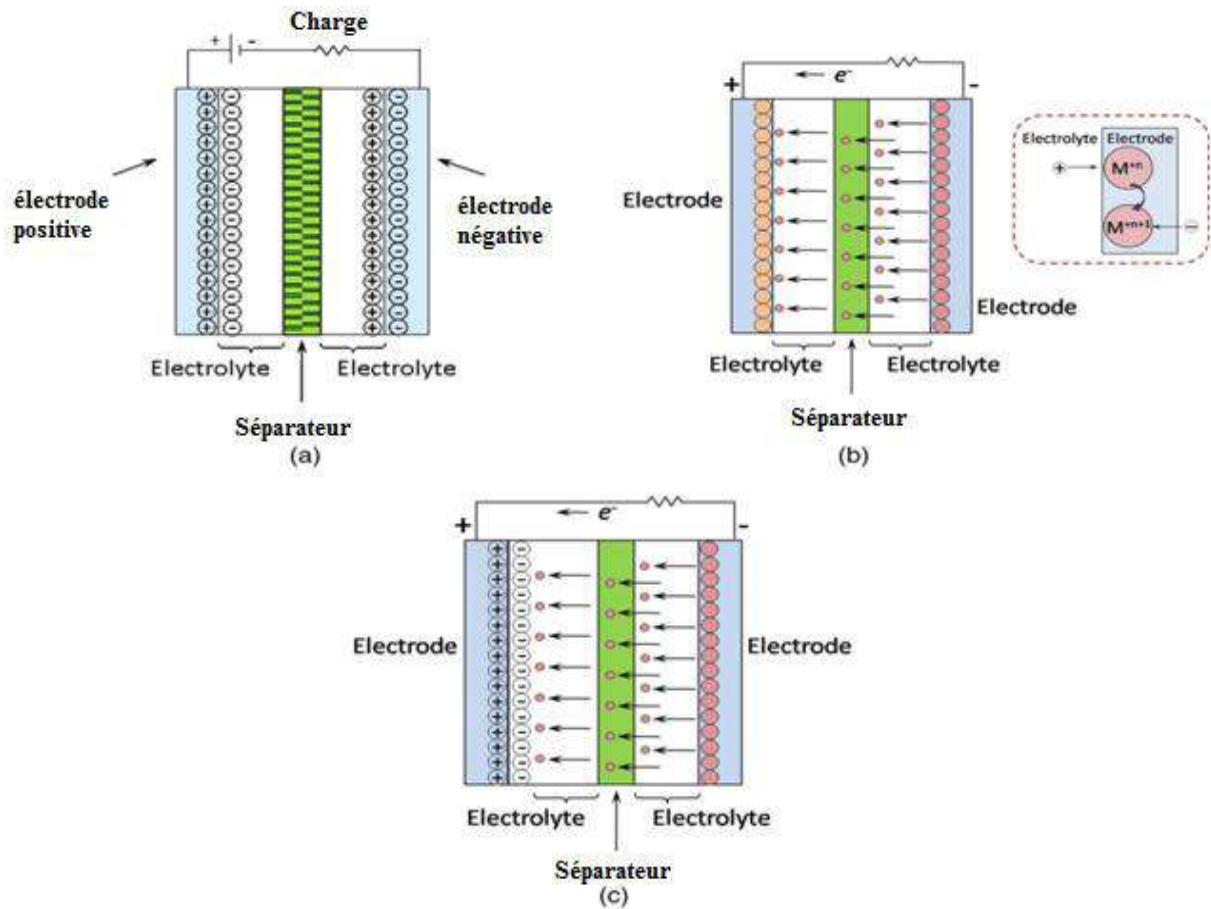
I.4.6 Types des supercondensateurs

Le principe de travail du supercondensateur est basé sur le stockage énergétique et la distribution ionique provenant de l'électrolyte aux électrodes. Sur cette base, les supercondensateurs sont classés en trois classes: Les supercondensateurs à double couche électrochimique, les pseudocondensateurs et les supercondensateurs hybrides⁵⁹. Le tableau suivant montre une comparaison des différents types de supercondensateurs.

Tableau I. 1: Comparaison des supercondensateurs à double couche électrochimique, du pseudocondensateur et du condensateur hybride ⁶⁰.

Les supercondensateurs à double couche électrochimique	Les supercondensateurs pseudocapacitifs	Les supercondensateurs hybrides
<p>Le carbone est utilisé comme matériau d'électrode.</p> <p>Le mécanisme de stockage de charge se fait par formation de double couche électrochimique (processus non faradique).</p> <p>Faible énergie spécifique, bon taux de capacité, bonne stabilité cyclique, faible capacité spécifique.</p>	<p>Oxydes métalliques polymères conducteurs sont utilisés comme matériau d'électrode.</p> <p>La charge est stockée par les réactions redox (processus faradique).</p> <p>Capacité spécifique élevée, énergie spécifique élevée, puissance spécifique élevée, faible taux de capabilité.</p>	<p>Une combinaison de carbone et d'oxydes métalliques / polymères conducteurs est utilisé comme matériau d'électrode.</p> <p>La charge est stockée à la fois par des processus faradiques et non faradiques.</p> <p>énergie spécifique élevée, puissance spécifique élevée, bonne cyclabilité, le composite polymère/carbone coût modéré et stabilité modérée, les condensateurs Li/Carbone sont de coût élevé.</p>

La figure ci-dessous illustre les divers types de supercondensateurs, mettant en évidence la variété de conceptions et de technologies utilisées dans ces dispositifs énergétiques. Ces supercondensateurs, également appelés condensateurs à double couche électrique (EDLC), condensateurs pseudocapacitifs, et autres variantes, jouent un rôle essentiel dans le stockage d'énergie électrique avec des applications variées, allant des dispositifs électroniques portables aux véhicules électriques et aux systèmes de stockage d'énergie renouvelable.



La figure ci-dessus montre le mécanisme de stockage d'énergie dans chaque type de supercondensateur.

I.4.6.1 Supercondensateurs à double couches électrochimiques (EDLC)

Nous détaillons dans cette partie les principaux éléments constituant le supercondensateur, illustrés dans la figure ci-après, à savoir les électrodes, l'électrolyte, le séparateur et le collecteur de courant.

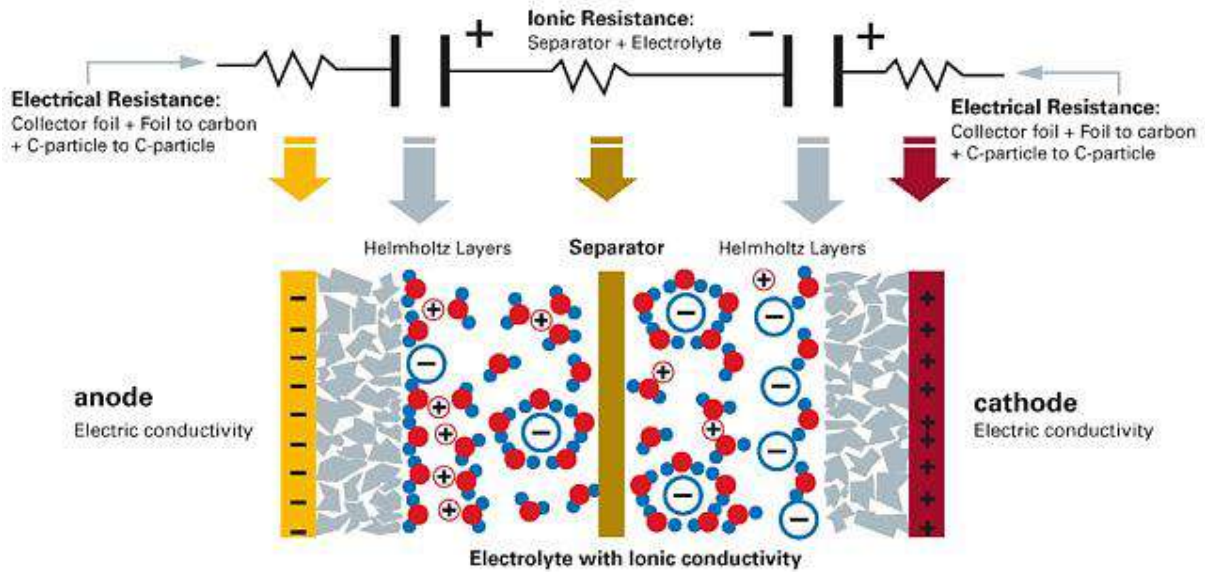


Figure I. 9: Les principaux éléments constituant le supercondensateur.

a) L'électrode

Les électrodes sont les constituants fondamentaux des supercondensateurs électrochimiques et donc des propriétés différentes les matériaux électro-actifs utilisés dans la fabrication des électrodes jouent un rôle remarquable impactant sur les densités d'énergie et de puissance et la performance capacitive de l'appareil final⁶². Le choix des matériaux d'électrode et leur fabrication jouent un rôle très important dans l'amélioration des performances capacitives des supercondensateurs⁶³. Principalement, les matériaux carbonés sont utilisés comme matériau d'électrode pour les EDLC en raison de leurs propriétés améliorées telles qu'une surface spécifique élevée, un faible coût, le respect de l'environnement et leurs méthodes de synthèse faciles⁵⁹. Les caractéristiques physico-chimiques du matériau à base de carbone dépendent de la taille des pores qui est environ inférieure à 1 nm⁶⁴.

b) L'électrolyte

L'électrolyte joue un rôle important dans le fonctionnement d'un supercondensateur. La concentration de l'électrolyte doit être élevée pour éviter les problèmes d'épuisement lors d'une charge d'un supercondensateur, en particulier pour un électrolyte organique ("effet de famine d'électrolyte")⁶⁵. L'électrolyte est le seul média qui facilite le mouvement d'ions entre les électrodes de cathode et d'anode pendant les processus charge/décharge dans un condensateur électrochimique. La diffusion d'électrolyte dans la structure poreuse de

l'électrode est un facteur important affectant la performance et en particulier la densité de puissance de la cellule. La mouillabilité de l'électrode poreuse par électrolyte affecte également la capacité de charge élevée de la cellule depuis un mouillage incomplet conduit à une augmentation de la résistance de contact électrode-électrolyte, handicapant la charge et la décharge à courant élevé⁶⁶. La densité d'énergie d'un condensateur électrochimique peut également être affectée par la nature de son électrolyte, puisque le voltage de fonctionnement de la cellule est déterminée par le potentiel de claquage de l'électrolyte adopté⁶⁷. Lorsque l'électrolyte est comparativement plus petit que l'électrode de plus grande surface, les performances sont supposées diminuer. Les concentrations de l'électrolyte plus de 0,2 fois sont généralement suffisantes⁶⁸. Par conséquent, le type d'électrolyte adopté conformément aux caractéristiques de surface de l'électrode de carbone est un facteur clé affectant la performance globale de la cellule⁶⁹. Les principales propriétés auxquelles il faut prêter attention pour les électrolytes sont la conductivité et le coefficient de température, qui déterminent essentiellement la résistance équivalente de la série (RES) d'un supercondensateur. Les autres conditions sont un très grand intervalle de voltage électrique, une excellente stabilité électrochimique et une très grande concentration ionique. Le rayon de l'ion de solvation est très petit, la viscosité, volatilité, la toxicité et le coût sont faibles, avec une très grande pureté⁷⁰. Les capacités spécifiques pour les électrodes de charbon activé dans les électrolytes aqueux (entre 100 et 300 F /g) sont plus élevées qu'en solution organique (<150 F/ g), puisque la taille des ions pour l'électrode organique est plus grande élevée⁷¹. Un électrolyte idéal doit avoir des propriétés telles que large fenêtre de potentiel, faible résistivité, faible viscosité, ininflammabilité, haute stabilité électrochimique et affabilité environnementale⁶⁹.

c) Le séparateur

Le séparateur joue un rôle important dans l'énergie des supercondensateurs, car il sépare deux électrodes de charge opposée et favorise le mouvement des ions à travers les pores. Le séparateur sera mouillé d'électrolyte, le choix du séparateur doit donc être conforme à l'électrolyte utilisé. Même si le séparateur permet le passage des ions, il s'agit d'un isolateur sans conductivité électrique⁶⁸.

d) Le collecteur de courant

Un collecteur de courant est un substrat ou une électrode de travail sur laquelle les matériaux d'électrode sont enduits. Les principaux rôles joués par le collecteur de courant dans un supercondensateur sont :

- I) La collection du courant électrique ainsi que la facilitation de la conduction de courant de l'électrode aux sources d'alimentation ou aux équipements électriques et
- II) Fournir un support mécanique à l'électrode⁷².

I.5 Biocharbon activé comme une matière d'adsorption

Le charbon activé est le matériau d'adsorption le plus largement appliqué en raison de ses excellentes propriétés physiques et chimiques, telles qu'une grande surface spécifique, une abondance de groupes fonctionnels, une stabilité chimique, une résistance mécanique élevée et une résistance aux acides et aux alcalis⁷³. La plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent du charbon activé⁷⁴⁻⁷⁶. Le charbon activé est une forme amorphe de charbon dans laquelle un degré élevé de porosité a été développé au cours de la fabrication. C'est cette porosité qui régit la manière dont le charbon activé remplit son rôle purificateur, car la très grande surface offre de nombreux sites sur lesquels l'adsorption des molécules d'impuretés peut avoir lieu⁷⁷.

La figure ci-dessous illustre le mécanisme d'adsorption de divers polluants organiques volatils dans différents types de pores du charbon activé.

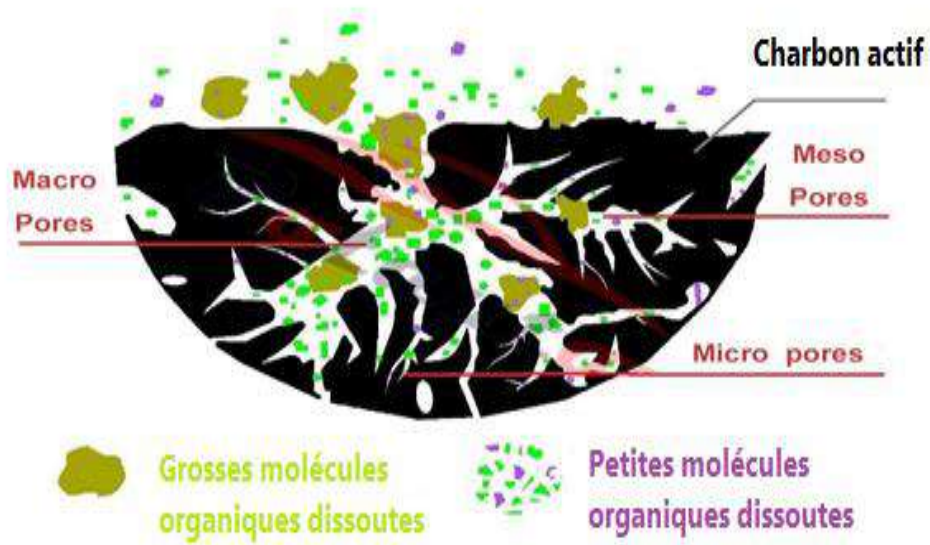
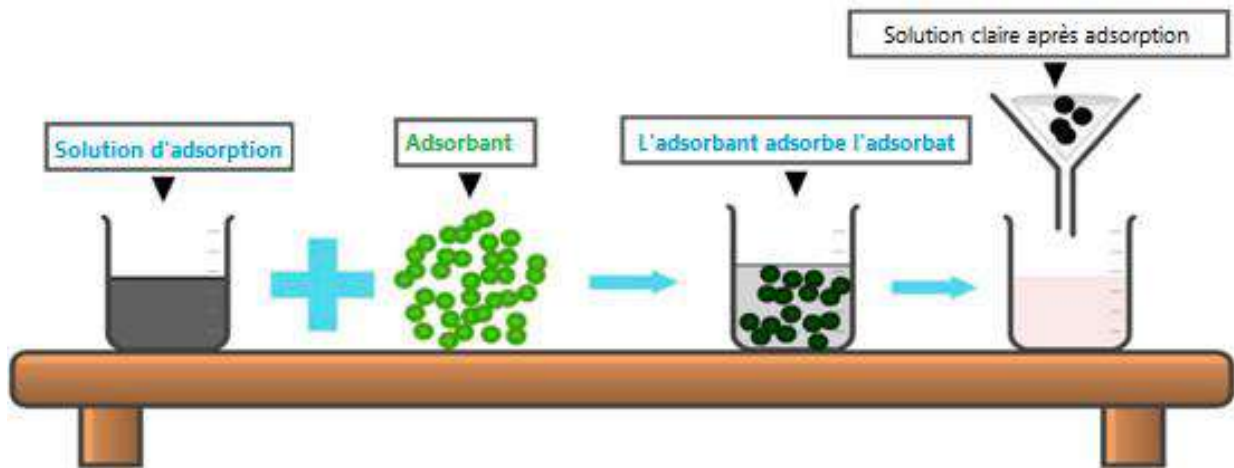


Figure I. 10: Mécanisme d'adsorption des composés organiques volatils sur différents pores⁷⁸.

I.5.1 Adsorption

I.5.1.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est le mécanisme par lequel une molécule ou un ion présent dans une phase gazeuse ou liquide reste sur une surface solide. Ici la molécule ou l'ion est un adsorbant et le solide utilisé pour l'adsorption est appelé adsorbant⁷⁹. Assez occasionnellement liquide utilisé comme adsorbant. L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel seule la surface de l'adsorbant est concernée et l'adsorbant ne doit pas pénétrer à l'intérieur de la structure de l'adsorbant. La figure I.8 illustre l'opération d'adsorption. Le mécanisme inverse, à savoir le détachement d'une molécule de la surface de l'adsorbant est appelée désorption⁸⁰. La figure ci-dessous montre le processus d'adsorption en solution.

Figure I. 11: Processus d'adsorption⁸¹.

I.5.2 Bref historique

Le processus d'adsorption a été observé en 1773 et 1777 par Scheele et Fontana, respectivement⁸² lors de l'adsorption des gaz par le charbon de bois. Cela a été suivi par Lowitz en 1785 lorsque le charbon de bois a été utilisé pour la décoloration de la solution d'acide tartrique. Le terme adsorption a été inventé par du Bois-Reymond et introduit dans la littérature par Kayser^{82,83}. Plus tard, l'adsorption a trouvé son application dans des industries comme la raffinerie de sucre et la chromatographie.

L'adsorption est aussi la base de la chromatographie développée par Mikhail Semyonovich Tsvet (Dqbrowski 2001). De plus, la science des surfaces a produit des lauréats du prix Nobel comme Irving Langmuir en 1932 et Gerhard Ertl en 2007.

I.5.3 Classification del'adsorption

L'adsorption peut être classée en 2 types en fonction de la façon dont l'adsorbat adsorbe à la surface de l'adsorbant. Ils sont adsorption physique et adsorption chimique. L'adsorption physique est également connue sous le nom de physisorption, où l'adsorbat se lie à la surface de l'adsorbant due à des forces faibles comme l'attraction électrostatique et les forces de Van Der Waals, et l'adsorption chimique est également définie comme chimisorption, sous laquelle l'adsorbat est lié à la surface de l'adsorbant grâce à de fortes liaisons covalentes. La chimisorption est plus lente que la physisorption et normalement une monocouche est générée à la surface de l'adsorbant, alors que la physisorption, normalement multicouche, est générée à la surface de l'adsorbant⁸⁴.

La figure ci-dessous montre le mécanisme d'adsorption physique et d'adsorption chimique.

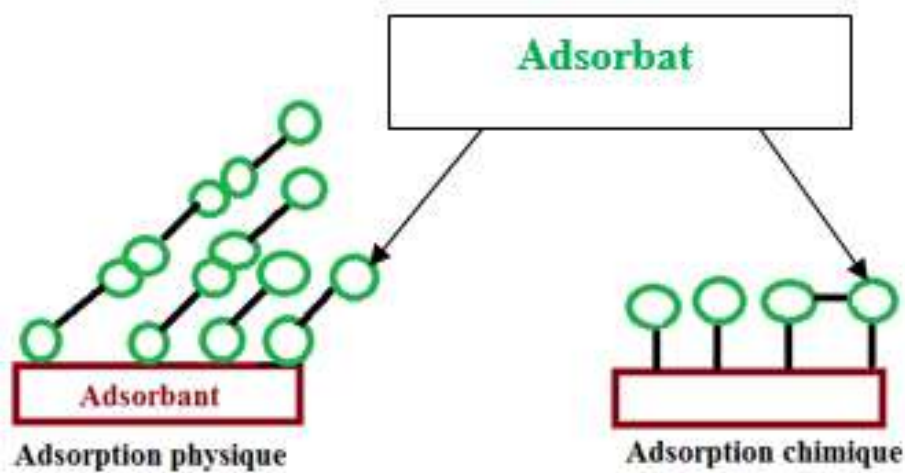


Figure I. 12: Mécanismes d'adsorption physique et chimique⁸⁵.

Le tableau suivant montre une comparaison entre divers paramètres pour l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I. 2: Comparaison entre les propriétés de physisorption et chimisorption⁸⁶.

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Energie d'adsorption	Quelque kj/mol	Quelque dizaine de kj/mol
Type de liaison	Van Der Waals	Covalente
Spécificité	Opération non spécifique	Opération spécifique
Température	basse	Tres grand
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Type des couches	monocouche ou multicouches	monocouche

I.5.4 Factures influençant sur le phénomène d'adsorption

Paramètres qui influencent le mécanisme d'adsorption inclure : i) la surface de l'adsorbant ; (ii) la nature de l'adsorbat ; (iii) concentration initiale d'adsorbat ; (iv) pH de la solution ; (v) Température; (vi) dosage des adsorbants ; (vii) temps de contact ; (viii) Rivaliser entre divers solutés; et (ix) la pression⁸⁷⁻⁸⁹.

a) Surface d'adsorbant

L'adsorption est un phénomène superficiel, il est donc directement proportionnel à une surface spécifique, qui peut être connue comme la surface libre totale pour l'adsorption. Le matériau est donc extrêmement fin et poreux donne une plus grande quantité d'adsorption par unité de masse d'un adsorbant. C'est-à-dire que la surface de l'adsorbant est plus élevée, alors le degré d'adsorption est également élevé⁸¹.

b) Nature de l'adsorbat

La solubilité de l'adsorbant a un effet très important sur le degré d'adsorption et la vitesse d'adsorption. Si l'adsorbat est complètement soluble dans le solvant alors l'affinité de soluté avec le solvant est élevée⁹⁰. D'où l'étendue et la vitesse d'adsorption de cet adsorbat sont moindres. Par conséquent, il est possible de suggérer une relation inversement proportionnelle entre le degré d'adsorption de l'adsorbat et sa solubilité dans le soluté⁹¹.

c) Concentration initiale de l'adsorbat

La concentration initiale d'adsorbat dans la solution crée la force motrice (le gradient de concentration) pour le transfert massique entre la solution et l'adsorbant⁹². Le rapport du nombre de molécules de soluté à la surface d'adsorbant est faible, après un certain temps le processus d'adsorption devient indépendant de la concentration initiale du soluté⁹³. Cependant, à des concentrations élevées, le rapport devient élevé, c'est-à-dire les sites d'adsorption inutilisés pour l'adsorbat diminuent et la capacité d'adsorption dépend de la concentration initiale⁹⁴. Par conséquent, comme la concentration initiale augmente alors il y aura une diminution de la capacité d'adsorption, mais les changements sont assez petits⁸³⁻⁸⁵.

d) pH de la solution

Le pH d'une solution affecte le degré d'adsorption. Les ions H^+ et OH^- sont très fortement adsorbés, ce qui influence le processus d'adsorption en dissociant les groupes fonctionnels sur les sites actifs de la surface adsorbante, résultant en un déplacement de la cinétique de réaction et des propriétés d'équilibre^{95,96}. La plupart des polluants sont chargés négativement, et généralement les carbones peuvent donner plus de bio-sorption avec l'augmentation de l'acidité de la solution. Il est généralement rapporté que l'adsorbant adsorbe les anions favorisés à un pH inférieur attribué à l'existence d'ions H^+ , où il serait responsable de l'adsorption des cations due à l'action des ions OH^- à un pH plus élevé^{94,97}. Un pH bas

induit une augmentation de force ionique H^+ dans le processus, et en collectant les ions H^+ , la surface des sorbants poursuit une charge positive. Que la surface adsorbant est chargée positivement à faible pH, un attractif des formes électrostatiques entre les charges positives adsorbent les molécules et la molécule anionique, résultant en un processus de sorption complet. Augmentation des sites négatifs avec l'augmentation du pH du processus, tandis que la quantité de sites de charge positive diminue. En raison des forces répulsives, un site de couche de charges négatives sur les sorbants ne supporte pas vraiment l'adsorption des molécules anioniques⁸⁹.

e) **Température**

La température est un paramètre crucial dans les réactions d'adsorption. Selon la théorie de l'adsorption, l'adsorption diminue avec l'augmentation de la température et les molécules adsorbées plus tôt sur une surface ont tendance à se désorber de la surface à des températures élevées⁹⁸.

f) **Dosage des adsorbants**

en particulier, l'impact du dosage des adsorbants est le facteur le plus important à prendre en considération, puisqu'il définit le degré d'adsorption et calcule la dépense d'adsorbant pour chaque unité de solutions à traiter⁹⁹. Lorsque la dose d'adsorbant augmente en maintenant tous les autres paramètres à valeur constante, d'abord l'efficacité de l'adsorption augmente, atteint un pic puis commence à décliner¹⁰⁰.

g) **Temps de contact**

En particulier, l'efficacité d'adsorption s'améliore avec des heures de contact accrues. La quantité d'adsorbat adsorbé dans la surface adsorbante augmente rapidement au stade initial, et puis à un certain stade l'opération s'arrête et atteint une valeur constante⁹⁴.

Rivaliser entre divers solutés: pour les polluants dans les eaux usées, le traitement serait généralement une combinaison de divers contaminants au lieu d'un seul soluté. De telles interactions de composants peuvent conjointement favoriser ou entraver l'efficacité de l'adsorption. Il est possible de déterminer les performances d'adsorption d'une solution multi-solutés en corrélant le modèle d'adsorption avec des solutions de soluté unique. Ces corrélations ne pourraient être créées que si les conditions initiales en un seul et les systèmes

multi-solutés sont les mêmes. Cependant, les données sur l'adsorption compétitive des molécules avec l'adsorbant sont relativement basses⁸².

Pression: La pression est directement liée au degré d'adsorption, si la pression de l'adsorbat augmente, l'adsorption augmente. Ici, il y a deux cas. À basse pression, l'adsorption augmente rapidement avec une pression croissante mais à une pression plus élevée proche de pression de vapeur l'adsorption commence à atteindre une valeur limitante ¹⁰¹.

I.5.5 Isotherme d'adsorption

L'isotherme de tout système d'adsorption est une équation qui relie la quantité d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant et la concentration ou la pression partielle à température constante¹⁰².

Brunauer et al. (1940) ont noté que même si les isothermes étaient différentes pour tous les sorbants et sorbates étudiés, des formes communes d'isothermes ont été observées. Six types d'isothermes sont généralement utilisés comme base de classification, et ceux-ci sont illustrés à la figure I.13.

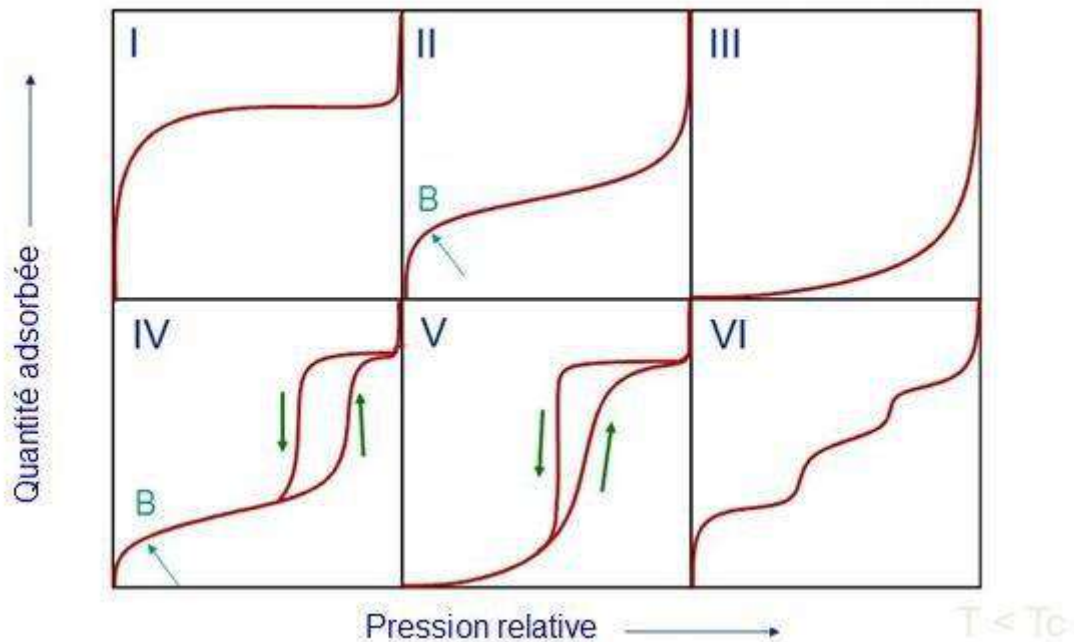


Figure I. 13: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption¹⁰³.

On remarque sur la figure ci-dessus une nette différence entre les différents types d'isothermes.

Les isothermes réversibles de type I sont caractéristiques des solides microporeux comme on le voit par exemple dans les charbons actifs ou les zéolites. L'adsorption atteint une valeur limite lorsque p/p_0 , tend vers 1, indiquant que l'adsorption dépend de l'accessibilité du volume des micropores plutôt que de la superficie. Les systèmes typiques incluent l'azote sur charbon à -183°C et de nombreux colorants sur charbon actif à 20°C .

Les isothermes de type II sont communes aux solides non poreux ou macroporeux. Ils indiquent une adsorption monocouche-multicouche sans restriction, telle que la sorption de azote sur catalyseurs de fer à -195°C .

Les isothermes de type III sont rares et sont généralement associées à l'adsorption de vapeur d'eau. Généralement dans ce type d'adsorption, les interactions adsorbant-adsorbant sont faibles par rapport aux interactions adsorbant-adsorbant. Un exemple est le brome sur gel de silice à 79°C .

Les isothermes de type IV sont reconnues par une boucle d'hystérésis. Ce type d'adsorption est fréquemment observé avec de nombreux adsorbants industriels mésoporeux. L'adsorption du n-décane sur vycor a été utilisée pour étudier l'hystérésis isotherme.

Le type V est lié à l'isotherme de type III et est très rare. Isothermes de type VI sont vus avec une surface non poreuse uniforme et représentent pas à pas une adsorption multicouche¹⁰⁴.

I.5.6 Modèles des isothermes d'adsorption

I.5.6.1 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est utilisé pour représenter le phénomène d'adsorption non linéaire (Freundlich, 1906). C'est l'une des isothermes les plus utilisées en adsorption. Les formes non linéaires et linéaires du modèle de Freundlich sont données par les équations:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e^{1/n} \quad (6)$$

Où K_F ($L^{1/n} \cdot mg^{1-1/n} \cdot g^{-1}$) et n sont des constantes, C_e ($mg \cdot L^{-1}$) est la concentration à l'équilibre. q_e ($mg \cdot g^{-1}$) est la capacité d'adsorption à l'équilibre.

Le modèle de Freundlich a été considéré comme une équation empirique sans signification physique. Dans de nombreux articles publiés, l'isotherme de Freundlich a été appliquée à représenter l'adsorption multicouche sur des surfaces hétérogènes^{105,106}.

I.5.6.2 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir la plus couramment appliquée a été relevée pour représenter l'adsorption gaz-solide (Langmuir, 1916; 1918). Les modèles de Langmuir non linéaires et linéaires se présentent comme suit:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (8)$$

Où K_L ($L \cdot mg^{-1}$) est le rapport du taux d'adsorption et du taux de désorption, q_m ($mg \cdot g^{-1}$) est la capacité maximale d'adsorption estimée par le modèle de Langmuir.

Quelques adsorbants à coût abordable ont émergé comme des alternatives prometteuses dans le domaine de la purification de l'air et de l'eau, offrant une solution économique tout en maintenant des performances efficaces, on peut citer :

- Sous-produits agricoles et semences
- Déchets industriels
- Résidus/déchets végétaux
- Zéolites
- Matériaux nanoporeux
- Résines organiques
- Acier Carbone
- Lignite, tourbe, charbons
- Hydroxyde/hydrotalcite
- Minéraux et oxydes argileux (Bauxite, Oxyde de titane (IV), Oxyde d'aluminium).
- Billes d'alginate-goethite

- Bioadsorbants (Algues, Champignons, Bactéries :*Zoogloea ramigeraramigera*¹⁰⁷, *Bacillus* sp¹⁰⁸).

Références

1. Reddy, K. S. K., Al Shoaibi, A. & Srinivasakannan, C. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **12**, 959–966 (2015).
2. Ahmed, M. J. *Process Safety and Environmental Protection* **102**, 168–182 (2016).
3. Mahdi, Z., Hanandeh, A. E. & Yu, Q. *MATEC Web Conf.* **120**, 05005 (2017).
4. Ogungbenro, A. E., Quang, D. V., Al-Ali, K. A., Vega, L. F. & Abu-Zahra, M. R. M. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6**, 4245–4252 (2018).
5. Senthilkumar, R., Reddy Prasad, D. M., Govindarajan, L., Saravanakumar, K. & Naveen Prasad, B. S. *Separation Science and Technology* **54**, 2351–2360 (2019).
6. Hammani, H., Achaby, M. E., Harfi, K. E., Mhammedi, M. A. E. & Aboulkas, A. *OComptes Rendus. Chimie* **23**, 589–606 (2020).
7. Bharath, G. *et al. Journal of Hazardous Materials* **409**, 124980 (2021).
8. Sabri, M. A. *et al. Fuel Processing Technology* **238**, 107525 (2022).
9. Mandal, S., Ishak, S., Adnin, R. J., Lee, D.-E. & Park, T. *Journal of Energy Storage* **68**, 107739 (2023).
10. Ahmed, M. J. & Theydan, S. K. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **84**, 39–45 (2012).
11. Pandolfo, A. G. & Hollenkamp, A. F. *Journal of Power Sources* **157**, 11–27 (2006).
13. Snoeyink, V. L. & Weber, W. J. *Environ. Sci. Technol.* **1**, 228–234 (1967).
14. El-Sayed, Y. & Bandosz, T. J. *Journal of Colloid and Interface Science* **273**, 64–72 (2004).
15. László, K. & Szűcs, A. *Carbon* **39**, 1945–1953 (2001).
16. Sharma, G. *et al. Adsorption Science & Technology* **2022**, e4184809 (2022).
17. Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A. & Shamiri, A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **89**, 143–151 (2010).
18. Boehm, H. P. *Carbon* **32**, 759–769 (1994).
19. McGuire, M. J. & Suffet, I. H. *Journal of Environmental Engineering* **110**, 629–645 (1984).
20. Otake, Y. & Jenkins, R. G. *Carbon* **31**, 109–121 (1993).
21. Sultana, M., Rownok, M. H., Sabrin, M., Rahaman, M. H. & Alam, S. M. N. *Cleaner Engineering and Technology* **6**, 100382 (2022).
22. Sadashiv Bubanale, M Shivashankar, *IJERT V6*, IJERTV6IS060277 (2017).
23. Ayinla, R. T. *et al. Journal of Cleaner Production* **229**, 1427–1442 (2019).
24. Shrestha, R. G. *et al. BCSJ* **95**, 1060–1067 (2022).
25. Dahiru Shuaibu, A., Saeed Alzahrani, A. & Aziz, Md. A. *Asian Journal of Organic Chemistry* **12**, e202300050 (2023).
26. Dubey, P., Maheshwari, P. H., Mansi, Shrivastav, V. & Sundriyal, S. *Journal of Energy Storage* **58**, 106441 (2023).
27. Farma, R., Indriani, A. & Apriyani, I. *J Mater Sci: Mater Electron* **34**, 81 (2023).
28. Yu, Z., Tetard, L., Zhai, L. & Thomas, J. *Energy & Environmental Science* **8**, 702–730 (2015).
29. Ke, Q. & Wang, J. *Journal of Materiomics* **2**, 37–54 (2016).
30. Meng, Q., Cai, K., Chen, Y. & Chen, L. *Nano Energy* **36**, 268–285 (2017).
31. Down, M. P., Rowley-Neale, S. J., Smith, G. C. & Banks, C. E. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 707–714 (2018).
32. Najib, S. & Erdem, E. *Nanoscale Advances* **1**, 2817–2827 (2019).
33. Yin, J., Zhang, W., Alhebshi, N. A., Salah, N. & Alshareef, H. N. *Small Methods* **4**, 1900853 (2020).
34. Wang, Y., Wu, X., Han, Y. & Li, T. *Journal of Energy Storage* **42**, 103053 (2021).

35. Loganathan, N. N. *et al. Journal of Energy Storage* **49**, 104149 (2022).
36. Oyedotun, K. O. *et al. J. Electron. Mater.* **52**, 96–129 (2023).
37. Koochi-Fayegh, S. & Rosen, M. A. *Journal of Energy Storage* **27**, 101047 (2020).
38. Helmholtz, H. *Annalen der Physik* **165**, 353–377 (1853).
39. Yassine, M. & Fabris, D. *Energies* **10**, 1340 (2017).
40. Becker, H. I. (1957).
41. Rightmire, R. A. (1966).
42. Endo, M., Takeda, T., Kim, Y. J., Koshiba, K. & Ishii, K. Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons. **1**, (2001).
43. Bullard, G. L., Sierra-Alcazar, H. B., Lee, H. L. & Morris, J. L. *IEEE Transactions on Magnetics* **25**, 102–106 (1989).
44. Kim, B. K., Sy, S., Yu, A. & Zhang, J. in *Handbook of Clean Energy Systems* 1–25 (John Wiley & Sons, Ltd, 2015). doi:10.1002/9781118991978.hces112.
45. Zhang, S. & Pan, N. *Advanced Energy Materials* **5**, 1401401 (2015).
46. Yin, J. *et al. Electrochimica Acta* **201**, 96–105 (2016).
47. Ajay, K. M. *et al. Inorganic Chemistry Communications* **127**, 108523 (2021).
49. Winter, M. & Brodd, R. J. *Chem. Rev.* **104**, 4245–4270 (2004).
50. Meng, C., Gall, O. & Irazoqui, P. *Biomedical microdevices* **15**, 973–983 (2013).
51. UCAP Power™. *Maxwell Technologies* <https://maxwell.com/>.
52. Majumdar, D., Mandal, M. & Bhattacharya, S. K. *emergent mater.* **3**, 347–367 (2020).
53. Liu, S., Wei, L. & Wang, H. *Applied Energy* **278**, 115436 (2020).
55. Kularatna, N. *IEEE Power Electronics Magazine* **3**, 45–59 (2016).
56. IDTechEx: Independent Market Intelligence on Emerging Technologies. *IDTechEx* <https://www.idtechex.com/>.
57. Mone, P., Deore, S., Balgude, S. & Pandit, V. *Materials Today: Proceedings* **53**, 130–133 (2022).
58. Lokhande, P. E., Chavan, U. S. & Pandey, A. *Electrochem. Energ. Rev.* **3**, 155–186 (2020).
60. Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M. & Wu, N. *Nanoscale* **5**, 72–88 (2013).
61. Vangari, M., Pryor, T. & Jiang, L. *Journal of Energy Engineering* **139**, 72–79 (2013).
62. Chen, S.-M., Ramachandran, R., Mani, V. & Ramiah, S. *International journal of electrochemical science* (2014).
64. Pell, W. G. & Conway, B. E. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **500**, 121–133 (2001).
65. Mirzaeian, M. *et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **519**, 223–230 (2017).
66. Jeon, H. *et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **45**, 105–110 (2017).
67. Kötz, R. & Carlen, M. *Electrochimica Acta* **45**, 2483–2498 (2000).
68. Wang, G., Zhang, L. & Zhang, J. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 797–828 (2012).
69. Lai, L. *et al. ACS Nano* **6**, 5941–5951 (2012).
70. Zhang, L. L. & Zhao, X. S. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2520–2531 (2009).
71. Ali, A. *et al. Progress in Natural Science: Materials International* **23**, 524–531 (2013).
72. Saikia, B. K. *et al. Fuel* **282**, 118796 (2020).
73. Rakić, V., Rac, V., Krmar, M., Otman, O. & Auroux, A. *Journal of Hazardous Materials* **282**, 141–149 (2015).
74. McKay, G. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **32**, 759–772 (1982).
75. Chern, J.-M. & Huang, S.-N. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 253–257 (1998).
76. Wu, F., Tseng, R. & Juang, R. P. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **34**, 1753–1775 (1999).
77. Sanghi, R. & Bhattacharya, B. *Coloration Technology* **118**, 256–269 (2002).

78. Li, X. *et al.* *Separation and Purification Technology* **235**, 116213 (2020).
79. Han, D. *et al.* *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **135**, (2021).
80. Artioli, Y. *Encyclopedia of Ecology, Five-Volume Set* 60–65 (2008) doi:10.1016/B978-008045405-4.00252-4.
81. Rathi, B. S. & Kumar, P. S. *Environmental Pollution* **280**, 116995 (2021).
82. West, J. R. *ACS Publications* <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed022p398> (1945) doi:10.1021/ed022p398.
83. Patel, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Appl Water Sci* **9**, 45 (2019).
84. Kecili, R. & Hussain, C. M. in *Nanomaterials in Chromatography* 89–115 (2018). doi:10.1016/b978-0-12-812792-6.00004-2.
85. Omar, S., Muhamad, M. S., Te Chuan, L., Hadibarata, T. & Teh, Z. C. *Water Air Soil Pollut* **230**, 275 (2019).
86. Mackay, D. M. & Roberts, P. V. *Carbon* **20**, 87–94 (1982).
87. Netzer, A. *Water Research* **18**, 927–933 (1984).
88. Bendjabeur, S., Zouaghi, R., Kaabeche, O. N. H. & Sehili, T. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **15**, (2017).
89. Chuang, C. L. *et al.* *Chemosphere* **61**, 478–483 (2005).
90. S., S. & P., S. K. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **60**, 418–430 (2018).
91. Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V. & Lofrano, G. (ed. Lofrano, G.) 15–37 (Springer Netherlands, Dordrecht, 2012). doi:10.1007/978-94-007-3916-1_2.
92. Senthil Kumar, P. *et al.* *Chemical Engineering Communications* **201**, 1526–1547 (2014).
93. Tharaneedhar, V., Senthil Kumar, P., Saravanan, A., Ravikumar, C. & Jaikumar, V. *Sustainable Materials and Technologies* **11**, 1–11 (2017).
94. Foo, K. Y. & Hameed, B. H. A. *Desalination and Water Treatment* **19**, 255–274 (2010).
95. Senthamarai, C. *et al.* *Environmental Progress & Sustainable Energy* **32**, 624–632 (2013).
96. Neeraj, G., Krishnan, S., Senthil Kumar, P., Shriaishvarya, K. R. & Vinoth Kumar, V. *Journal of Molecular Liquids* **214**, 335–346 (2016).
97. Saravanan, A. *et al.* *Industrial Crops and Products* **153**, 112613 (2020).
98. Horsfall Jnr, M. & Spiff, A. I. *Electronic Journal of Biotechnology* **8**, 43–50 (2005).
99. Yaashikaa, P. R., Senthil Kumar, P., Varjani, S. J. & Saravanan, A. *Bioresource Technology* **292**, 122030 (2019).
100. Padmavathy, K. S., Madhu, G. & Haseena, P. V. *Procedia Technology* **24**, 585–594 (2016).
101. Massoudi, R. & King, A. D. Jr. *J. Phys. Chem.* **78**, 2262–2266 (1974).
102. Limousin, G. *et al.* *Applied Geochemistry* **22**, 249–275 (2007).
103. Donohue, M. D. & Aranovich, G. L. *Advances in Colloid and Interface Science* **76–77**, 137–152 (1998).
104. Allen, S. J., Whitten, L. & Mckay, G. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* **6**, 231–261 (1998).
105. Zaheer, Z., AL-Asfar, A. & Aazam, E. S. *Journal of Molecular Liquids* **283**, 287–298 (2019).
106. Wang, C. *et al.* *Agricultural Water Management* **180**, 205–211 (2017).
107. Nourbakhsh, M. *et al.* *Process Biochemistry* **29**, 1–5 (1994).
108. Nurbaş Nourbakhsh, M., Kiliçarslan, S., İlhan, S. & Ozdag, H. *Chemical Engineering Journal* **85**, 351–355 (2002).

Chapitre II. Dispositifs et techniques expérimentaux

II.1 Préparation de biocharbon activé

Dans le cadre de cette étude, un bio-charbon activé (BCA) d'origine végétale a été préparé à partir des noyaux de dattes selon un protocole spécifique. On se concentre sur les différentes étapes de préparation du bio-charbon activé, ainsi que sur les caractéristiques physiques, chimiques et électrochimiques de ce matériau.

Le bio-charbon activé d'origine végétale dérivé des noyaux de dattes a été préparé selon le protocole suivant :

a) Préparation de biomasse

La biomasse a été collectée dans une forêt locale à la périphérie de la ville d'Ouargla. Tout d'abord, elle a été bien lavée à l'eau du robinet puis à l'eau distillée pour éliminer toutes les impuretés. Cette biomasse a ensuite été chauffée au four pendant 1 jour à 100°C. Puis les noyaux de dattes ont été broyés en particules d'une épaisseur de 2 mm. Enfin, la biomasse préparée a été conservée dans un sac en plastique propre et hermétique.

b) Activation chimique de biomasse

La biomasse a été activée avec une solution de KOH (3M), où le ratio était de 17,5 ml de solution basique pour 1 g de biomasse. Ensuite, elles sont placées dans un appareil à ultrasons **Elma Elmasonic P**, pendant 30 minutes à 30 °C. Enfin, le mélange réactionnel a été placé dans un autoclave et placé dans une étuve à 150°C pendant 6 heures (traitement hydrothermique).

c) Neutralisation de mélange réactionnel

On neutralise le mélange réactionnel issu du traitement précédent par ajout d'acide HCl (6%) par un volume égal au volume de solution basique avec un bon mélange. Ensuite, nous versons le mélange liquide résultant.

d) Lavage de biomasse activée

Ensuite, nous lavons la biomasse activée d'abord avec de l'eau distillée et une seconde fois avec une solution d'éthanol (50%) à l'aide d'une centrifugeuse ROTINA 380R HETTICH. Puis, après s'être débarrassé à chaque fois du liquide résultant, on lave la biomasse activée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à constater l'absence de décoloration de l'eau résultant du lavage.

e) Séchage de biomasse activée

La biomasse activée a été séchée dans une étuve (**memmert**) à une température de 100°C pendant 12 h.

f) Carbonisation (Pyrolyse)

Après la préparation de notre échantillon, nous les avons carbonisés à l'aide d'un four tubulaire (**Nabertherm GmbH**) en présence d'azote à une température de 550 °C, la vitesse de chauffage est fixée à 10°C/min pendant deux heures.

Après avoir créé nos échantillons, à l'aide d'un four tubulaire (Nabertherm GmbH) en présence d'azote à une température de 550°C et pendant deux heures, la vitesse de chauffe est maintenue à 10°C/min. Le schéma suivant résume les différentes étapes de la préparation du biocharbon activé.

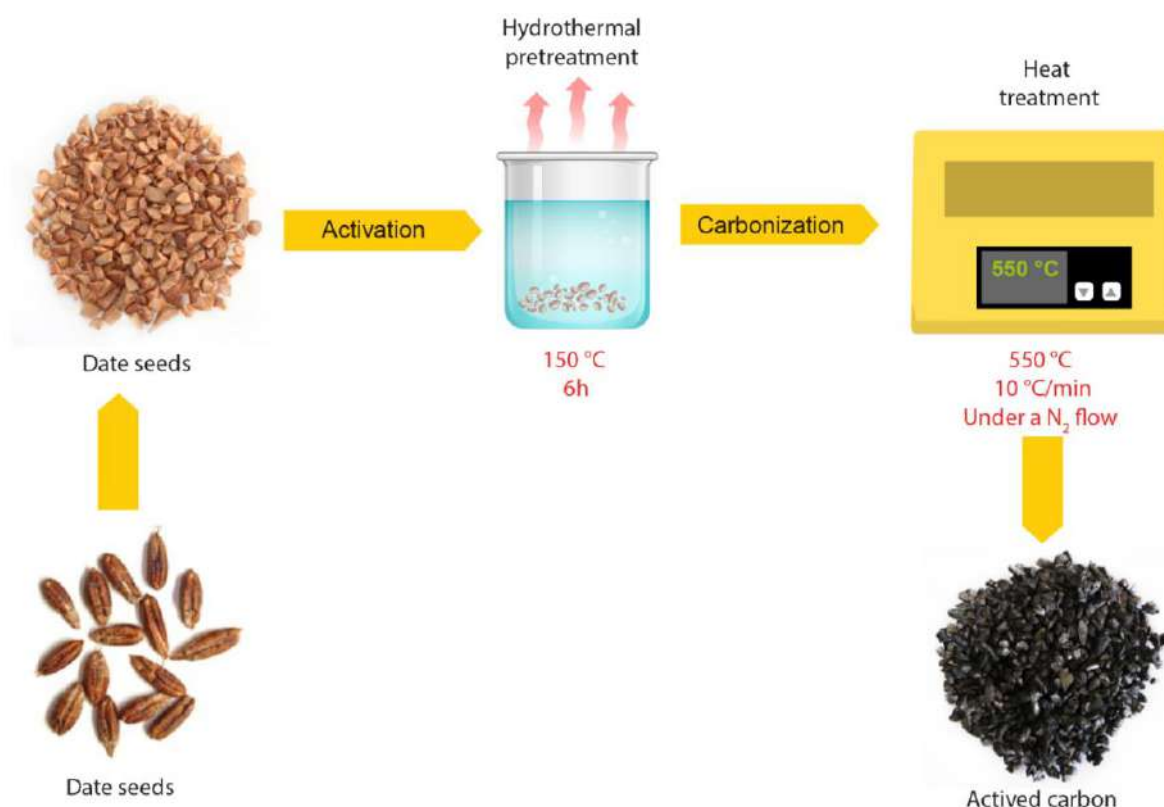


Figure II. 1: Schéma présente les étapes de la préparation du biocharbon activé.

II.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est une cellule électrochimique à trois électrodes(fig.II.2):

- Une électrode de travail de biocharbon activé(BCA),
- Une contre-électrode en platine,
- Une électrode de référence au sulfate mercurieux saturé ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$).

Les expériences électrochimiques fonctionnant avec un potentiostat/galvanostat contrôlé par ordinateur (Autolab PGSTAT 302N).

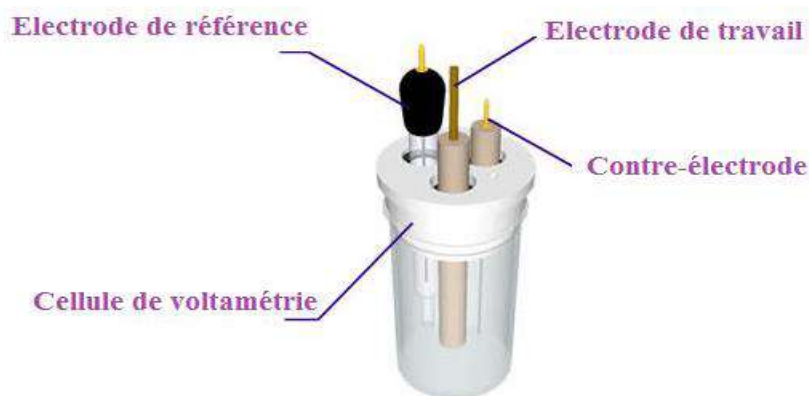


Figure II.2: Cellule électrochimique à trois électrodes¹.

II .2 Techniques et méthodes de caractérisations

II.2.1 Techniques physico-chimiques

II.2.1.1 Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique révèle les groupes fonctionnels chimiques présents à la surface de l'échantillon étudié selon les types de vibrations qui se produisent sur les liaisons chimiques de ces groupes, puisque chaque liaison a une réponse vibrationnelle distincte lors de l'absorption du rayonnement infrarouge.

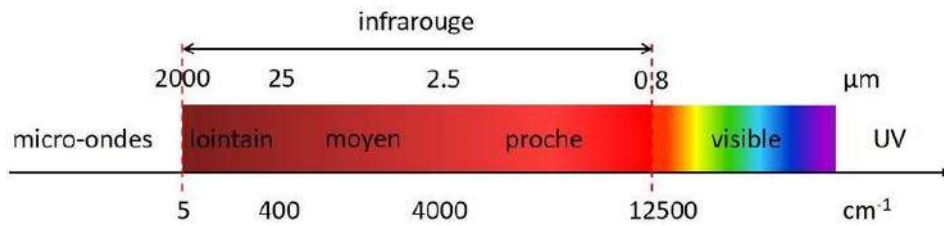


Figure II.3: Champ des fréquences infrarouge².

a) Principe de travail FTIR

Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est l'un des instruments basés sur la spectroscopie infrarouge. C'est le type le plus moderne et préféré aux autres spectromètres dispersifs. C'est en raison de sa haute précision, de sa vitesse, de sa sensibilité améliorée, de sa facilité d'utilisation et de la non-destruction de l'échantillon. Le fonctionnement de la spectroscopie infrarouge repose sur l'utilisation des vibrations atomiques des molécules pour absorber uniquement des fréquences et des niveaux d'énergie particuliers dans le rayonnement infrarouge. Un schéma fonctionnel du processus de travail FTIR est illustré à la Figure. II.4. Le spectromètre FTIR utilise un interféromètre pour mesurer l'énergie qui est transmise à l'échantillon. Le rayonnement infrarouge provenant du corps noir parvient à l'interféromètre où se réalise la modulation spectrale des signaux.

Le signal d'interférogramme résultant est propagé ou réfléchi à partir de la surface de l'échantillon, où des longueurs d'onde d'énergie spécifiques sont absorbées. Le faisceau traverse enfin le détecteur avant d'être envoyé à l'ordinateur de traitement pour effectuer la transformation de Fourier des signaux d'énergie³.

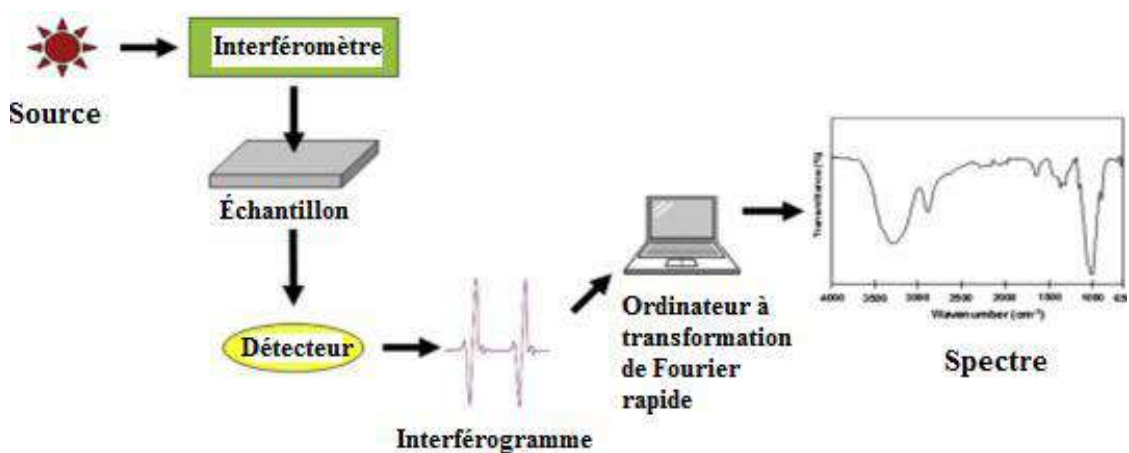


Figure II.4: Principe de fonctionnement d'une FTIR³

L'échantillon a été passé sous la forme d'une poudre fine avec une épaisseur granuleuse de 150 μm utilisant **Agilent Technologies Spectromètre FT-IR Cary 660**.

II.2.1.2 Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible (UV-VIS)

La spectroscopie UV-Vis est une technique analytique qui permet de déterminer la quantité de longueurs d'onde discrètes de lumière UV ou visible sont absorbées ou transmises à travers l'échantillon par rapport à une référence ou à un échantillon blanc.

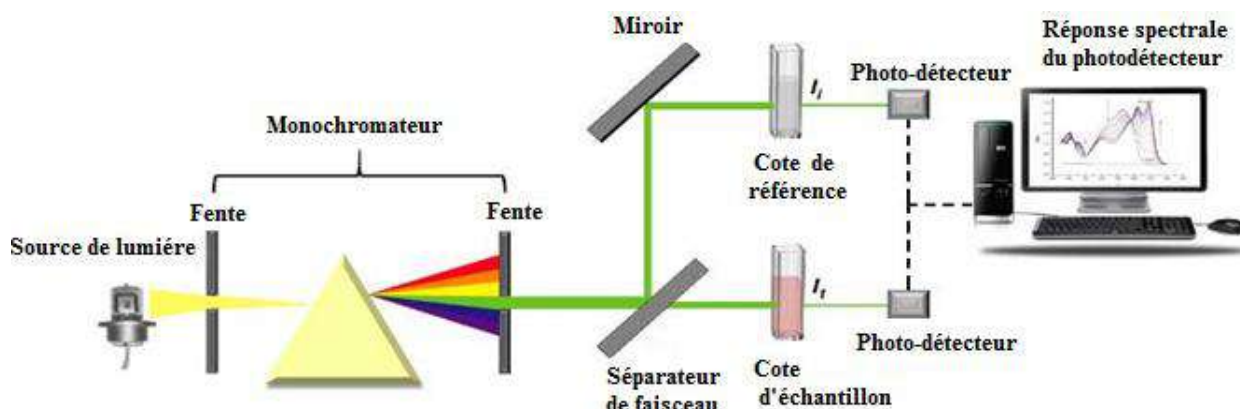


Figure II.5: Représentation schématique du spectromètre UV-VIS à double faisceau^{4,5}.

II.2.1.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique puissante permettant de déterminer la structure cristalline d'un échantillon solide.

a) Principe de travail DRX

DRX fonctionne sur le principe de l'équation de Bragg (Equation 01), qui peut être décrite en termes de réflexion de l'incidence du faisceau de rayons X collimaté sur un plan cristallin de l'échantillon à caractériser.

La diffraction des rayons X repose sur la dispersion élastique à grand angle et est principalement appliquée aux matériaux ordonnés, notamment les matériaux cristallins présentant un ordre à longue portée, mais elle n'est pas idéale pour les matériaux désordonnés. Un faisceau de rayons X traverse l'échantillon et est dispersé, ou diffracté, par les atomes sur son trajet. L'observation de l'interférence résultant de la diffusion des rayons X les uns avec les autres se fait en utilisant la loi de Bragg et un détecteur correctement positionné, et les

caractéristiques de la structure cristalline du matériau sont déterminées. Toutes les mesures sont réalisées en Angströms ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$ ou 10^{-10} m).

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (01)$$

d_{hkl} : distance qui sépare les plans atomiques d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon à caractériser.

λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

n : ordre de la réflexion.

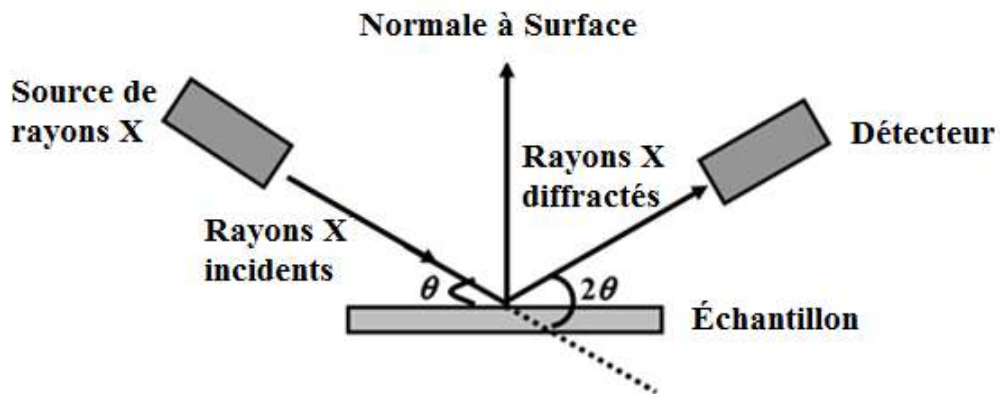


Figure II.7: Représentation schématique du principe de fonctionnement de DRX⁷.

L'échantillon a été passé à l'analyse DRX sous la forme d'une poudre fine avec une épaisseur granuleuse de $150 \mu\text{m}$ utilisant diffractomètre **OLYMPUS BTX portable XRF/XRD Analyzer**.

II.2.1.4 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est l'un des instruments les plus polyvalents disponibles pour l'examen et l'analyse de la morphologie de la microstructure et des caractérisations de la composition chimique⁸.

a) Principe de fonctionnement

L'instrument MEB est basé sur le principe que les électrons primaires libérés de la source fournissent de l'énergie aux électrons atomiques de l'échantillon qui peuvent alors libérer les électrons secondaires et une image peut être formée en collectant ces électrons secondaires en

chaque point de l'échantillon, la condition importante est le fonctionnement MEB sous vide pour éviter les interactions d'électrons avec des molécules de gaz afin d'obtenir une haute résolution. De plus, les électrons primaires produits et émis par canon à électrons sont accélérés par chauffage ou en appliquant une énergie élevée entre 1 et 40 keV.⁹

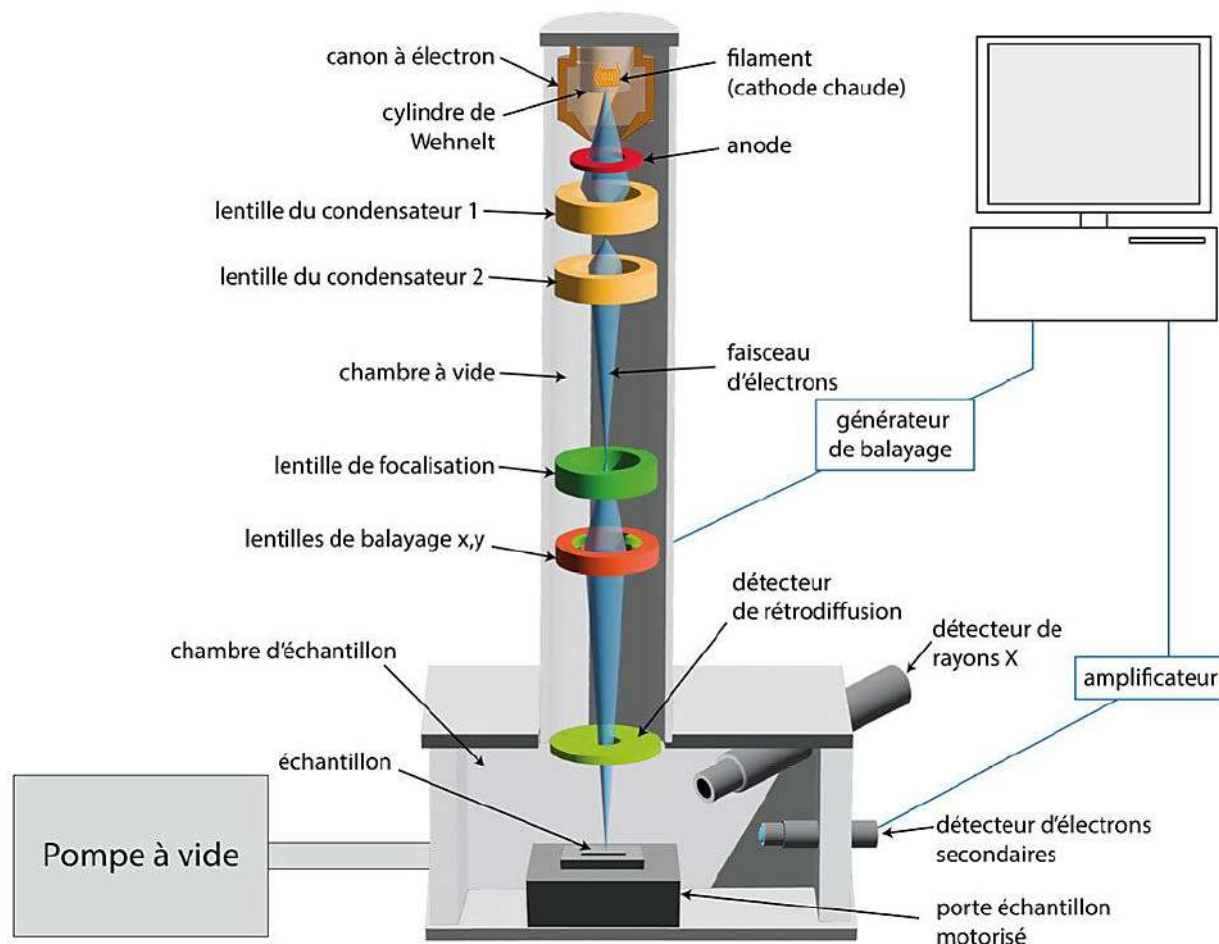


Figure II.8: Principe de fonctionnement schématique d'un microscope électronique à balayage.¹⁰

Le biocharbon activé a été passé sous forme de granules utilisant un microscope électronique à balayage (SEM, ZEISS EVO 15).

II.2.1.5 Spectroscopie à dispersion d'énergie

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) est une technique d'analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon étudié.

a) Principe de fonctionnement

Le principe de base implique l'impact des rayons X primaires dans l'échantillon ; plus tard, les rayons X fluorescents émergents des produits sont détectés par un détecteur à

dispersion d'énergie, et, par la suite, les rayons X caractéristiques des différents éléments sont identifiés¹¹. Pour exciter l'échantillon, deux configurations différentes sont possibles. Premièrement, une excitation directe où le faisceau de rayons X est pointé directement vers l'échantillon, et un second où la source pointe vers une cible secondaire, l'élément cible est excité et fluorescent, puis la fluorescence cible est utilisée pour exciter l'échantillon¹². La mesure des positions des pics spectraux de fluorescence aide à déterminer les éléments qui sont dans l'échantillon et par une conversion des intensités de rayonnement mesurées en concentration d'éléments, il est possible de faire une détermination quantitative de ces éléments¹³. Ce dernier processus est basé sur la relation entre la concentration de l'analyte, les rayons X mesurés et l'intensité de la source d'excitation ainsi que la composition globale de l'échantillon et son propriété d'absorption¹⁴.

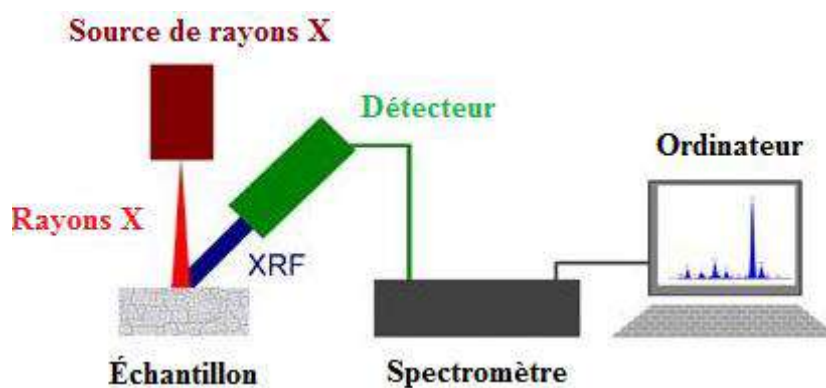


Figure II.9: Disposition schématique de spectromètre XRF à dispersion d'énergie¹⁵

Le biocharbon activé a été passé sous forme de granulés utilisant Spectromètre XRF à dispersion d'énergie (EDX, ZEISS EVO 15).

II.2.2 Techniques électrochimiques

II.2.2.1 Cyclage galvanostatique

C'est une technique électrochimique utilisée pour surveiller le courant, la technique permet l'étude des réactions aux électrodes de la supercondensateur et la mesure de la capacité du supercondensateur.¹⁶

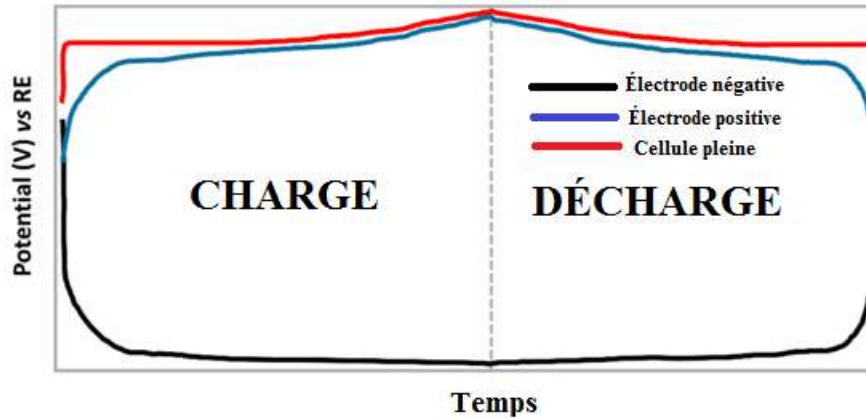


Figure II.10: Exemples typiques de profils de potentiel obtenus à partir de cyclage galvanostatique en configuration cellulaire à trois électrodes.¹⁷

II.2.2.2 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est l'une des techniques électrochimiques les plus populaires, qui donne des informations qualitatives sur un processus électrochimique. Elle est réalisée en mesurant le courant résultant en fonction du potentiel appliqué. Elle est dite cyclique car le courant est mesuré comme une réponse du potentiel appliqué, en partant du potentiel initial (E_i) et la valeur du potentiel variant de manière linéaire jusqu'à la valeur finale (E_f). A la valeur finale du potentiel, le sens de balayage du potentiel est inversé et le balayage s'effectue dans le sens opposé à la même plage de potentiel.

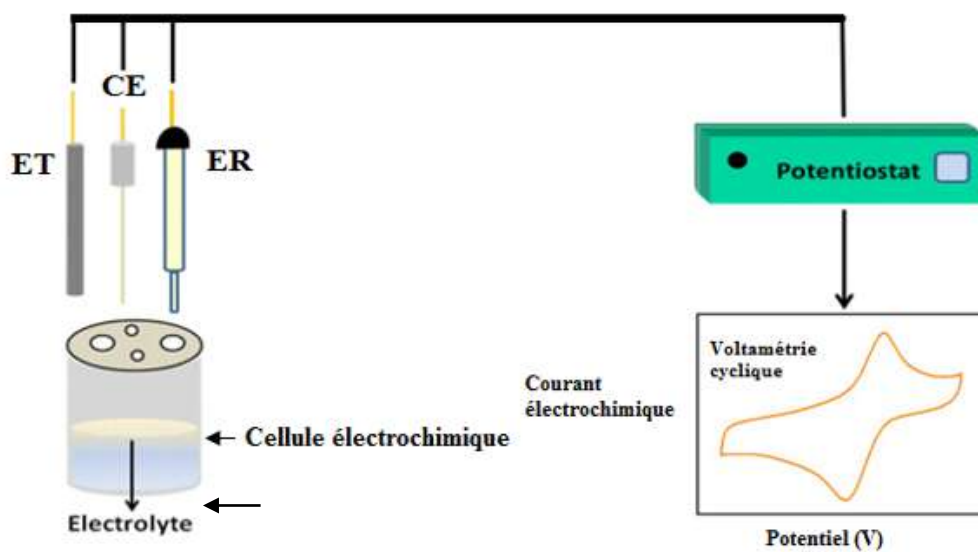


Figure II.11: Représentation schématique de la configuration de mesure de la voltamétrie cyclique.¹⁸

Cette technique est réalisée avec un arrangement à trois électrodes. Le potentiel est appliqué à l'électrode de travail (ET) par rapport à une électrode de référence (ER) tandis qu'une électrode auxiliaire (ou contre électrode (CE)) est utilisée pour compléter le circuit électrique en conduisant l'électricité de la source de signal aux autres électrodes en solution. Voltamétrie cyclique utilisée dans la détermination du mécanisme des réactions, du nombre d'électrons transférés par processus d'oxydation ou de réduction, du potentiel formel, de la stœchiométrie d'un système, des constantes de vitesse hétérogènes et du coefficient de diffusion des espèces électroactives¹⁹.

II.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est basée sur l'application d'une tension alternative (ou d'un courant, dans le cas de spectroscopie d'impédance électrochimique galvanostatique) au système à l'étude et sur l'analyse de la réponse en courant alternatif (tension) en fonction de la fréquence. C'est généralement réalisé grâce à l'utilisation d'un potentiostat et d'une réponse en fréquence analyseur, et il peut être réalisé en configuration 2 ou 3 électrodes, selon l'absence (2 électrodes) ou la présence (3 électrodes) d'une électrode de référence, dont le potentiel est connu et fixé.²⁰

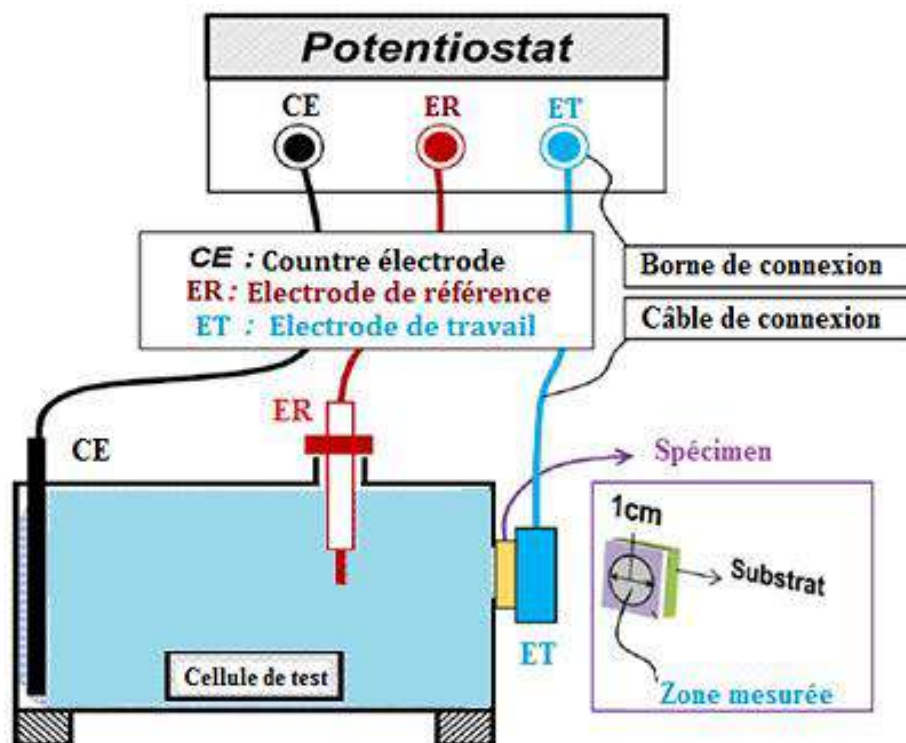


Figure II.12:Schéma de principe du montage expérimental pour la spectroscopie d'impédance électrochimique.²¹

Références

1. Electrodes and Accessories. <https://www.als-japan.com/1829.html> .
2. Julie Aufort, Thèse de Doctorat de l'université de Sorbonne (2018).
3. Undavalli, V. K., Ling, C. & Khandelwal, B. (ed. Khandelwal, B.) 113–132 (Academic Press, 2021).
4. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865> .
6. Raval, N. *et al.* Chapter 10 - *Basic Fundamentals of Drug Delivery* (ed. Tekade, R. K.) 369–400 (Academic Press, 2019).
7. Padil, V. V. T. & Černík, M. *International Journal of Nanomedicine* **8**, 889–898 (2013).
8. Zhou, W. & Wang, Z. L. (Springer Science & Business Media, 2007).
9. *Handbook of Materials Characterization*. (Springer International Publishing, Cham, 2018).
10. Alexandre, C., Millet, P. & Mocquot, C. <https://www.information-dentaire.fr/formations/le-microscope-lectronique-balayage-meb/> (2023).
11. Mandal, A. C., Sarkar, M. & Bhattacharya, D. A, *The European Physical Journal - Applied Physics* **17**, 81–84 (2002).
12. Lindgren, E. S. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd, 2006).
13. Yi, L. *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **775**, 12–14 (2015).
14. MARKOWICZ, A. *Pramana - J Phys* **76**, 321–329 (2011).
15. Garba, N. *et al.* *International Journal of Physical Sciences* **8**, 2020–2034 (2013).
16. Bard, A. J., Faulkner, L. R. & White, H. S. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (John Wiley & Sons, 2022).
17. Raccichini, R., Amores, M. & Hinds, G. *Batteries* **5**, 12 (2019).
18. Kumar, S. & Kalkal, A. 3 - *Nanotechnology in Cancer Management* (eds. Khondakar, K. R. & Kaushik, A. K.) 43–71 (Elsevier, 2021).
19. Gomaa, E. A., Negm, A. & Abu-Qarn, R. M. *Measurement* **125**, 645–650 (2018).
20. Orazem, M. & Tribollet, B. *Tribollet, B.: Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley-Interscience, New York. (2008).
21. Choe, H., Lee, H.-S., Ismail, M. & Hussin, M. *International journal of electrochemical science* **10**, 9775–9789 (2015).

**Chapitre III. Application de biocharbon activé
comme une électrode pour les
supercondensateurs**

Dans ce chapitre, l'étude de la pertinence du biocharbon activé extrait des résidus de palmier dattier (noyaux de datte) en tant que matériau d'électrode pour les supercondensateurs a été menée. Les caractéristiques physiques, chimiques et électrochimiques de ce biocharbon activé ont été déterminées par diverses techniques d'analyse. Les résultats ont montré que le biocharbon activé extrait des résidus de palmier dattier présente des propriétés électrochimiques intéressantes pour une utilisation en tant que matériau d'électrode pour les supercondensateurs. Les techniques d'analyse utilisées comprenaient la spectroscopie FT-IR, caractérisation structurale par DRX, caractérisation morphologique par MEB/ EDS, et les caractérisations électrochimiques comprenant la voltamétrie cyclique, la capacité spécifiques, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la charge -décharge galvanostatique (GOD) et finalement l'étude graphique de ragon. Ces résultats pourraient contribuer à la valorisation des déchets de palmier dattier et à la production de matériaux d'électrode pour les supercondensateurs.

III .1 Préparation des électrodes à base de biocharbon activé

L'électrode à base de carbone a été fabriquée en mélangeant 80% en poids de BCA, 15% en poids de noir de carbone (SUPER-P, TIMCAL) et 5% en poids de PTFE (polytétrafluoroéthylène). Ensuite, le mélange a été enduit sur un treillis en acier inoxydable et séché à 70°C pendant 24h. Les électrodes obtenues ont servi d'électrode de travail avec une charge en matière active d'environ 3 mg.L'électrolyte utilisé au cours de ce travail est l'acide sulfurique H₂SO₄ (1M).

III .2 Caractéristiques de biocharbon activé

III .2.1 Analyse FT-IR

La spectroscopie FT-IR a été réalisée pour la caractérisation qualitative des groupes fonctionnels de surface de BCA.L'activité électrochimique dépend de la réactivité du groupe fonctionnel du BCA. Les spectres FT-IR du biocharbon activé (BCA) ont été illustrés à la Fig.1.

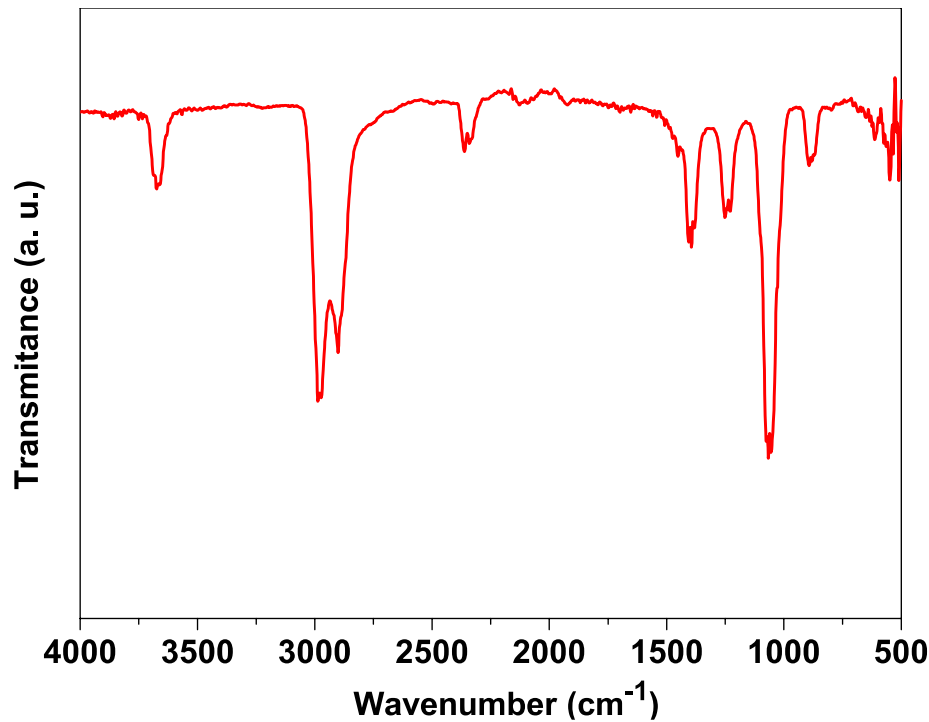


Figure III. 1: Spectre FTIR du BCA.

Les bandes trouvées à 3670 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement de la bande d'étirement dans les groupes hydroxyles (O–H). Les bandes observées dans la plage de 2800 à 3000 cm^{-1} appartiennent aux vibrations d'étirement C–H symétriques et asymétriques des groupes (–CH₃) et (–CH₂–).

Ainsi, une bande est observée confirmant la présence de CO₂ présent dans l'air dans la plage de 2300 à 2400 cm^{-1} . De plus, les bandes trouvées à environ 1400 cm^{-1} attribuées aux bandes de déformation CH₂ dans le BCA. Enfin, les bandes situées entre 1050 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} sont caractéristiques de l'étirement des groupes C–O. Pour les matériaux d'électrode, les groupes fonctionnels de surface ont une grande influence sur leur contact entre le matériau et les ions d'électrolytes. La présence de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène tels que C–O, COO et O–H peut améliorer les performances électrochimiques des électrodes en améliorant la capacité spécifique des matériaux carbonés par pseudocapacité faradique et en augmentant la mouillabilité des matériaux¹⁻³. Ce qui aide les ions à atteindre les micropores des matériaux des électrodes.

III .2.2 Caractérisation structural par DRX

Les diagrammes DRX du BCA sont illustrés à la figure III.2. Tous les diagrammes montrent des pics de diffraction forts et faibles apparus à 25° et 45°, respectivement. Les pics de diffraction obtenus sont indexés sur les correspondants aux plans cristallins (002) et (100) du graphitique.

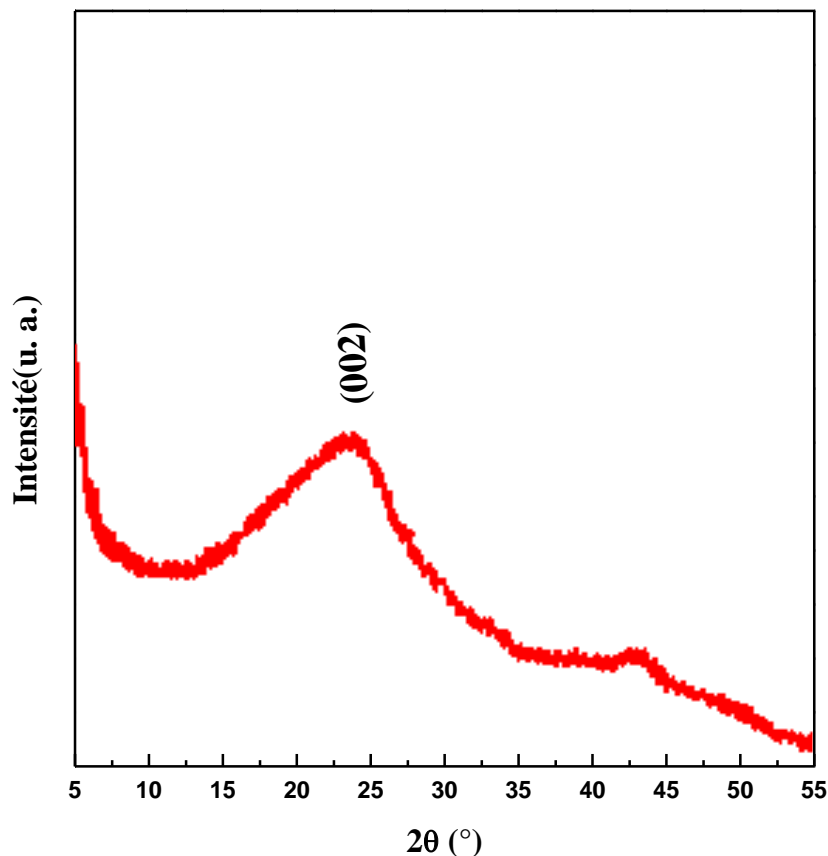


Figure III. 2: Diffraction des rayons X du BCA.

La cristallinité du BCA est de 14,4%, a été calculée à partir du logiciel ORIGINet avec application de l'équation (1)⁴:

$$\text{Cristallinité (\%)} = \frac{\text{La zone sous les pics avec un angle maximum}}{\text{La zone sous tous les pics}} \times 100 \quad (1)$$

Cela signifie que les charbonnes activées et traitées avec du KOH sont amorphes ou semi-cristallines. Plusieurs chercheurs ont rapporté que le biocharbon activé est un matériau amorphe^{5,6}. Mohamed et al. trouvent que le biocharbon activé a une structure microcristalline désordonnée dans laquelle les microcristaux graphitiques sont orientés de manière aléatoire⁷. Le biocharbon activé est considéré par de nombreux chercheurs comme un amorphe

avec une grande surface et une grande porosité^{8,9}. Cela lui confère de bonnes performances électrochimiques pour l'électrode de BCA.

III .2.3 Caractérisation morphologique MEB/EDS

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) a été utilisée pour caractériser la morphologie de BCA et évaluer leur adéquation en tant que matériau d'électrode dans l'application des supercondensateurs. Les images (MEB) permettent d'illustrer la porosité et la structure de surface externe des matériaux. Les résultats obtenus sont illustrés à la figure III.3 (a, b).

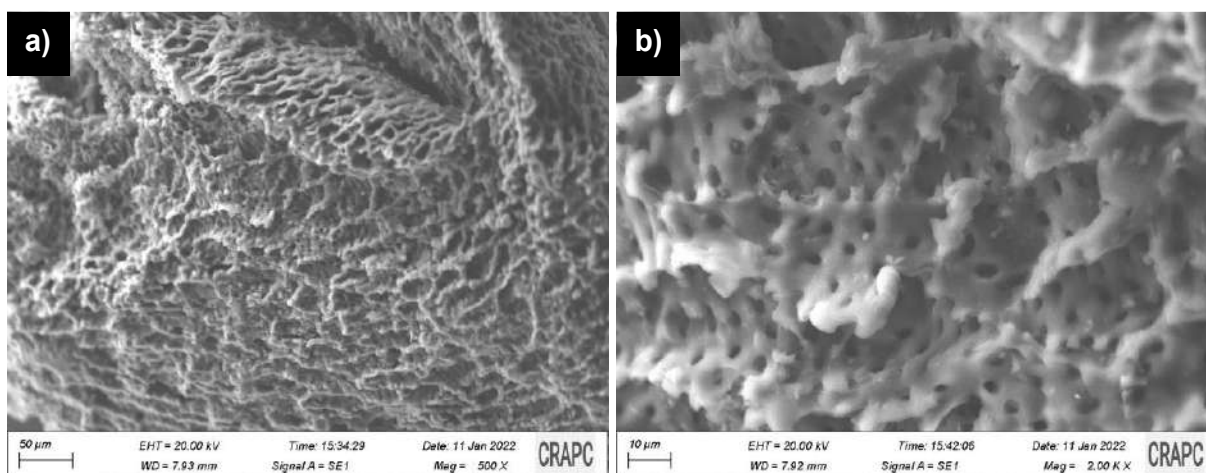


Figure III. 3: Images MEB de BCA.

La micromorphologie du BCA a montré différentes tailles de pores ovales avec des structures de surface homogènes (Fig. III.3b). En raison de l'activation et de la carbonisation, les volatils sont éliminés, produisant une masse de carbone fixe avec un élargissement des réseaux de pores présents dans l'échantillon de biocharbon activé. On observe une microstructure poreuse dense ; le plus grand nombre de pores pour les échantillons BCA provient de l'activation par KOH. Où dans le processus de pyrolyse, KOH en tant qu'agent activateur pourrait graver les composants mous pour générer une masse de pores, et CO₂ produit à partir de la décomposition de K₂CO₃ selon les réactions suivantes¹⁰:



Cela justifie notre choix de ces biocharbons activés comme matériaux d'électrode pour le supercondensateur, où la présence d'une structure de canaux ouverts de carbone poreux et d'une grande surface contribuent à faciliter le cheminement des ions d'électrolyte pour le transport pendant le processus de stockage de charge¹¹.

Les analyses MEB sont souvent associées à des techniques telles que la Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS) pour fournir des informations complètes sur la composition et la structure des échantillons. Le spectre EDS obtenu pour le BCA élaboré est présenté dans la figure III.4. Le spectre EDS révèle clairement la présence d'éléments O, C et K. Les pics correspondant aux atomes K sont liés à l'activation de notre biomasse avec KOH. Un pic élevé de carbone indiquant une teneur élevée en carbone dans BCA, petite quantité d'élément oxygène également observée sur la surface de BCA.

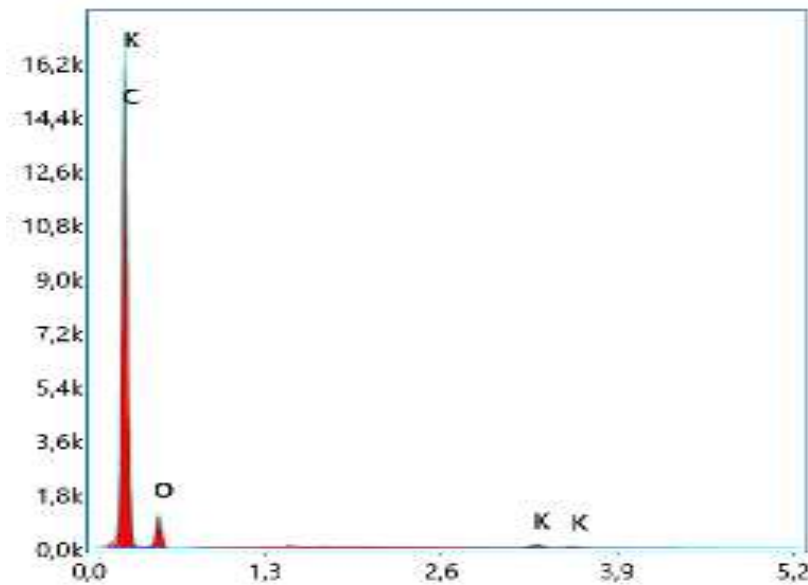


Figure III. 4: Spectre EDS de BCA.

Les agents déshydratants inhibent la formation de goudron et d'autres produits indésirables pendant le processus de carbonisation. C'est le concept principal du rendement en carbone plus élevé obtenu en activation chimique par rapport au processus d'activation physique⁷. Plus la teneur en carbone d'un matériau est élevée, plus la tendance à une bonne capacité spécifique.¹²

III.3 Application de biocharbon activé comme une électrode pour les supercondensateurs

Dans cette partie, nous avons étudié l'efficacité du biocharbon activé en tant qu'électrode pour supercondensateurs. Pour cela, la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique sont utilisées comme des méthodes des caractérisations.

III.3.1 Caractérisations électrochimiques

III.3.1.1 Voltamétrie cyclique (VC)

La technique de voltamétrie cyclique (VC) est largement utilisée pour évaluer le comportement électrochimique des supercondensateurs. Egalement, cette méthode est une excellente technique pour étudier la présence de phénomènes pseudocapacitifs¹³.

La forme de la courbe VC peut être utilisée pour déterminer le taux de transport/diffusion des ions dans le matériau carboné et plus la forme en forme de rectangle ne représente le plus rapide taux de transport des ions. Aussi, la courbe VC avec forme rectangulaire et bonne symétrie représente une typique capacité à double couche de l'électrode en matériau carboné avec excellentes performances de débit et de réversibilité électrochimique. De plus, à vitesse de balayage constante, la capacité spécifique de l'électrode est proportionnelle à la surface de la courbe VC.¹¹

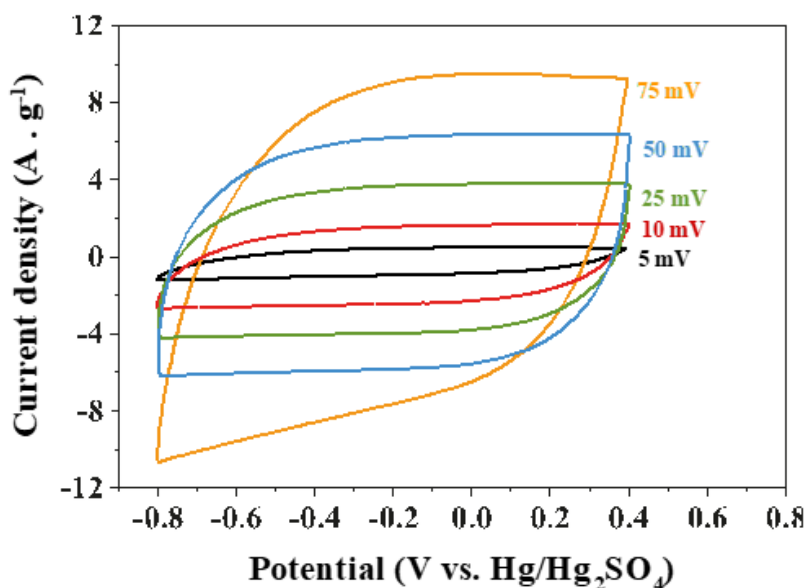


Figure III. 5: Voltamogrammes cycliques de l'électrode BCA à différentes vitesses dans une solution aqueuse de 1M H₂SO₄.

Les courbes de la voltamétrie cyclique de BCA développées sont présentées sur la figure III.3 à différentes vitesses de balayage dans une solution aqueuse de H₂SO₄ (1M), cet électrolyte acide aqueux est plus compatible avec les électrodes à base de carbone qui pourraient être dues aux énergies ioniques plus élevées d'ions H⁺ et SO₄²⁻¹⁴. Cet électrolyte acide est largement utilisé dans les supercondensateurs à base de carbone en raison de sa conductivité ionique élevée, ininflammabilité et du faible coût par rapport à celui des électrolytes organiques^{56,16}.

D'après les courbes de VC, on observe clairement que les électrodes à base de BCA présentent une caractéristique pseudo-capacitive avec une capacité électrique à double couche. La bonne réponse de la double couche électrochimique dans H₂SO₄ (1M) est attribuée aux propriétés uniques de cet électrolyte.

III.3.1.2 Capacités spécifiques

À partir des courbes de la voltamétrie cyclique (Fig. III.6), les capacités spécifiques (C_{SC}) des électrodes BCA ont été calculées respectivement à l'aide du logiciel ORIGIN et avec l'équation suivante¹⁷:

$$C_{SC} = \frac{Q}{2\Delta V m} (4)$$

Ici, Q/2 signifie la moitié de la zone d'intégration de la courbe VC, ΔV représente la gamme potentielle totale, et m représente la masse de matière active dans une électrode de travail.

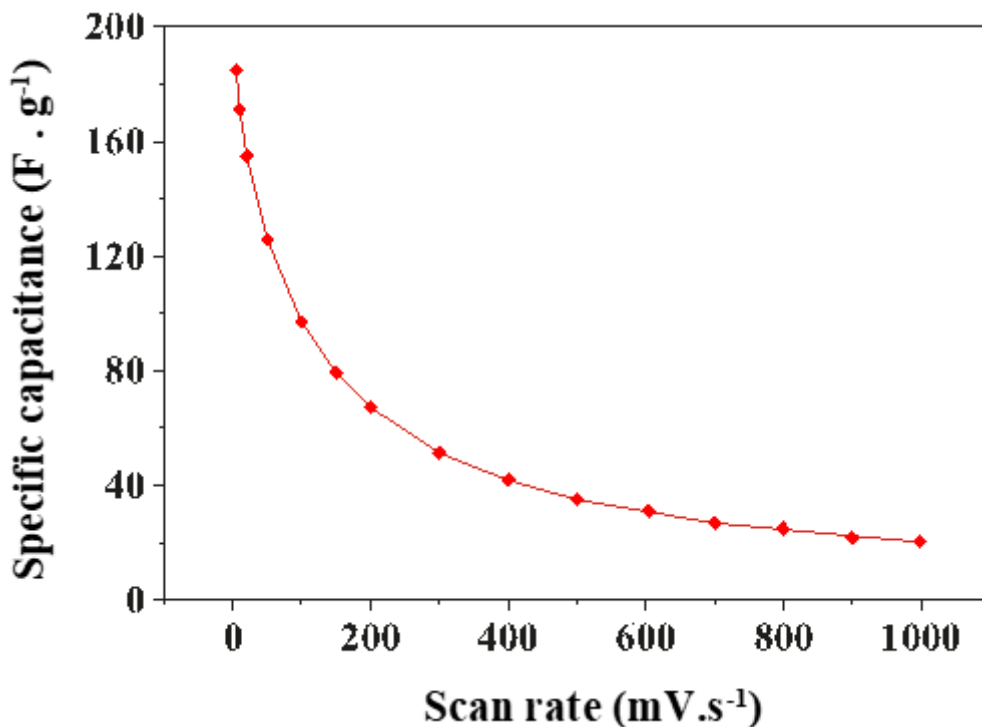


Figure III. 6: Capacité spécifique estimée à partir des voltamogrammes cycliques de de BCA enregistrés à différentes vitesses de balayage dans une solution aqueuse de 1M H_2SO_4 .

La figure III.6 montre la capacité spécifique calculée à partir des courbes de voltamétrie cyclique obtenues avec différentes vitesses de balayage allant jusqu'à 1000 mVs⁻¹. Nous observons que les valeurs de capacité spécifiques diminuent avec l'augmentation des taux de balayage, et une valeur de capacité spécifique maximale de 179 Fg⁻¹ est obtenue avec le taux de balayage le plus bas (5 mVs⁻¹).

Les courbes de la voltamétrie cyclique et les valeurs de la capacité spécifique estimées démontrent que les électrodes à base de BCA présentent de bonnes performances électrochimiques dans l'électrolyte H₂SO₄ (1M).

La capacité maximale produite dans cette étude était meilleure que la capacité spécifique de différents matériaux de biomasse indiqués dans le tableau. III 1

Tableau III. 1: Comparaison de la capacité spécifique (C_{sc}) des électrodes de quelques biomasses.

Biomasse	C_{sc} (Fg^{-1})	Référence
Carotte	135.5	Littérature ¹⁸
Coquillesde riz et sucre de betterave	116	Littérature ¹⁹
Coquille de café	156	Littérature ²⁰
Déchets de papier	160	Littérature ²¹
Déchets de couronne d'ananas	150	Littérature ¹²
Déchetsd'orange	115	Littérature ²²
Noyaux de datte	179	Ce travail

III.3.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est un puissant outil de diagnostic utilisé pour déconvoluer les différentes impédances dépendantes de la fréquence dans les systèmes électrochimiques. Le procédé de spectroscopie d'impédance en courant alternatif, dans lequel un potentiel alternatif (généralement 5 mV) est appliqué sur une large gamme de fréquences, permet la détermination des réponses cinétiques et électriques d'un système électrochimique à l'étude²³.

Afin d'étudier la diffusion des ions, le transfert de charge et les caractéristiques capacitives de notre électrode, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées.

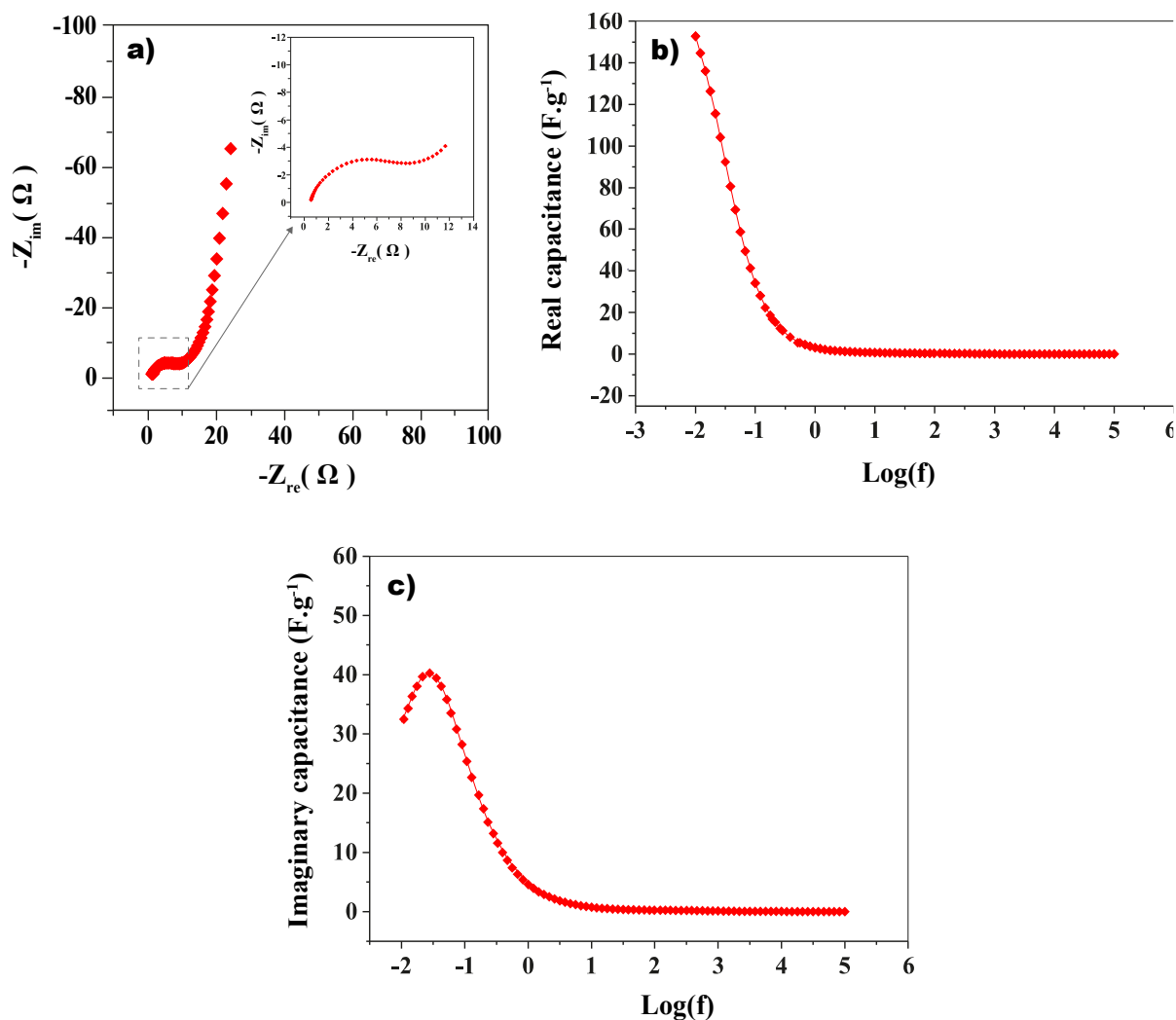


Figure III. 7: (a) Spectre de spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode BCA. (b) La capacité réelle en fonction de la fréquence d'impédance. (c) La capacité imaginaire en fonction de la fréquence d'impédance.

La figure 7a montre le graphique de Nyquist de l'électrode à base de BCA, où la gamme de fréquences utilisée pour les tests SIE est de 100 kHz à 10 mHz. Pour des électrodes poreuses idéales, le graphique de Nyquist est une droite verticale perpendiculaire à la coordonnée horizontale. Cependant, pour de vraies électrodes poreuses, le graphique de Nyquist peut être séparé en 3 parties : région de haute fréquence (> 10 Hz), région de fréquence moyenne (de 0.1 à 10 Hz), région de basse fréquence (< 0.1 Hz),²⁴. Dans la région des hautes fréquences, le graphique de Nyquist résultant montre un demi-cercle et une ligne dans la région des basses fréquences, la linéarité a été obtenue indiquant un caractère typiquement capacitif dû à la charge-décharge de la double couche de l'électrode BCA. En tant que zone de transition (connue sous le nom de « Genou ou Knee en anglais ») entre la plage

des basses fréquences et les hautes fréquences - gamme, la région de fréquence moyenne démontre un décalage de comportement capacitif à comportement résistif.

De plus, la pente des courbes d'impédance BCA dans la gamme des fréquences moyennes approche les 45°. Celui-ci présente une impédance de Warburg qui indique la diffusion des ions dans les pores de l'interface électrode-électrolyte. La fréquence maximale au «Genou » correspond à la "fréquence de Genou", qui indique le taux de performance d'un supercondensateur car elle est étroitement liée à la structure poreuse du BCA²⁵.

L'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses est appelée la résistance équivalente de la série (RES), qui est la contribution de la résistance de contact entre l'électrode et le collecteur de courant, la résistance intrinsèque des matériaux et la résistance de l'électrolyte^{25,26}. RES pour BCA est d'environ 0,4 Ω indiquant une faible résistance interne.

Le demi-cercle obtenu dans la région des hautes fréquences représente la résistance de transfert de charge (R_{tc}) à l'interface électrode/électrolyte, causée par les réactions faradiques et la capacité électrique à double couche. La valeur de (R_{tc}) pour BCA est de 8,4 Ω. La faible valeur de (R_{tc}) est liée au transfert de charge rapide dû à la pénétration facile des ions dans les pores du BCA^{27,28}.

La figure III.7b et III.7c représentent les diagrammes de Bode de l'électrode élaborée. la capacité spécifique réelle et la capacité imaginaire sont calculées avec les deux équations suivantes²⁹:

$$C'(\omega) = -\frac{Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad (5)$$

$$C''(\omega) = -\frac{Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad (6)$$

Où $C'(\omega)$ est la capacité réelle, $C''(\omega)$ est la capacité imaginaire, $Z''(\omega)$ est l'impédance imaginaire, $Z'(\omega)$ est l'impédance réelle, $Z(\omega)$ est l'impédance complexe.

La partie imaginaire de la capacité correspond à la dissipation d'énergie par processus irréversibles^{70,31}. Le maximum dans la capacité-fréquence imaginaire correspond au temps de relaxation diélectrique de l'ensemble du système, dans lequel les transformées de réponse en fréquence forment une résistive à une capacitive.

La partie capacité réelle représente le comportement caractéristique de la capacité de la structure d'électrode et de l'interface électrode/électrolyte, est appelée capacité gravimétrique ou volumétrique dans la littérature³². Pour obtenir la capacité spécifique réelle correspondante dans ce cas en fonction de la fréquence, les valeurs $C'(\omega)$ ont été divisées par la masse de matière active dans chacun des échantillons.

Dans la zone de basse fréquence, la capacité de la partie réelle (C') maintient presque la constance, ce qui signifie la saturation de capacitance.

La valeur de capacité est remarquablement réduite au-dessus de 0,1 Hz et devient stable au-dessus de 10 Hz. Les ions de l'électrolyte peuvent arriver à la surface de l'électrode et pénétrer profondément dans les pores du matériau en carbone à basse fréquence, ce qui conduit finalement à la haute valeur de capacité. Cependant, les ions ne peuvent arriver qu'à la surface des matériaux de carbone et ont peu accès à pénétrer profondément dans les pores des matériaux carbonés à une fréquence plus élevée, ce qui se traduit par une réduction rapide de la capacité¹⁷.

Une valeur maximale est enregistrée pour la capacité de la partie réelle (C') à une fréquence la plus basse. Ceci est lié à la pénétration profonde des ions dans les pores des matériaux d'électrode. Sur la figure III.7b, on peut voir que le BCA a une capacité de 156 Fg^{-1} . Ce résultat est en accord avec les courbes de voltamétrie cyclique.

Le pic descendant dans la relation entre la fréquence et la capacité imaginaire implique une capacité maximale (C'') à une fréquence de f_0 . Ce f_0 correspond également à un temps de relaxation τ° ¹⁷.

A partir de la figure III.7c, le temps de relaxation τ° a été estimé à partir de la relation suivante¹⁷:

$$\tau^{\circ} = 1/f_0(7)$$

La valeur de τ° est de 38,3s ce qui représente le temps t_{\min} nécessaire pour libérer toute l'énergie avec un rendement $>50\%$. Ceci est lié à l'accessibilité maximale des ions d'électrolyte à la surface extérieure de l'électrode³³.

III.3.1.4 Charge-décharge galvanostatique (GCD)

La figure III.8 montre le temps nécessaire pour la charge-décharge à différentes densités de courant (i).

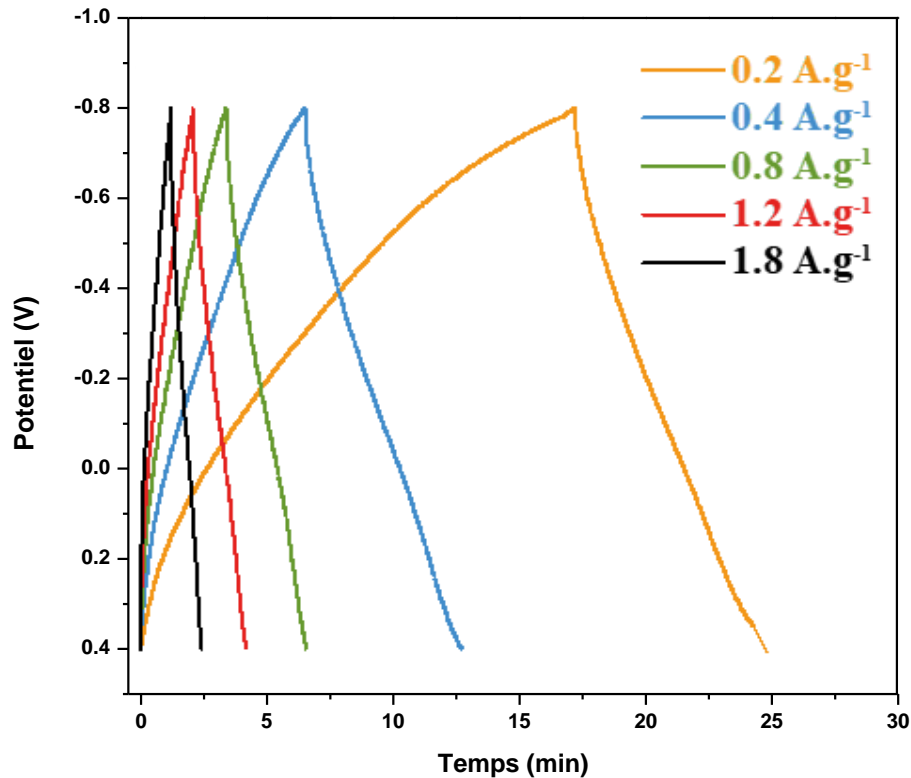


Figure III. 8: Charge et décharge galvaniques à différentes densités de courant.

Le comportement de charge/décharge est hautement réversible, et les courbes de décharge affichent un comportement linéaire, et sont approximativement symétriques aux courbes de charge correspondantes. Le comportement linéaire de courbes charge/décharge représentant les caractéristiques de capacité électrique à double couche des électrodes et montrent d'excellentes caractéristiques capacitatives des cellules de supercondensateur^{5,6}.

On observe que lorsque la valeur de i est faible, la durée de charge-décharge est plus longue. Au départ des courbes de décharge, il y a une chute évidente de la résistance interne qui est liée à la structure poreuse, à la conductivité et au matériau³⁴.

Au fur et à mesure que la densité de courant augmentait, la chute de résistance interne augmentait également de $0,02 \Omega$ à $0,1 \Omega$, indiquant que la capacité de décharge (C_{dc}) diminuait par rapport à la densité de courant, comme le montre la figure III.9.

Sur la base des courbes de charge et de décharge galvaniques, la C_{dc} a été calculée à l'aide de l'équation suivante³⁵:

$$C_{dc} = \frac{i\Delta t}{(V_2 - iR - V_1)} \quad (8)$$

Où C_{dc} est la capacité de décharge du matériau activé, i la densité du courant de charge/décharge, Δt est le temps de décharge, V_2 est le haut potentiel de la fenêtre de tension, V_1 est le potentiel bas de la fenêtre de tension, et iR est la chute de tension de V_2 au début de la décharge. La figure III. 9 montre le développement de la capacité de décharge en fonction de la densité de courant.

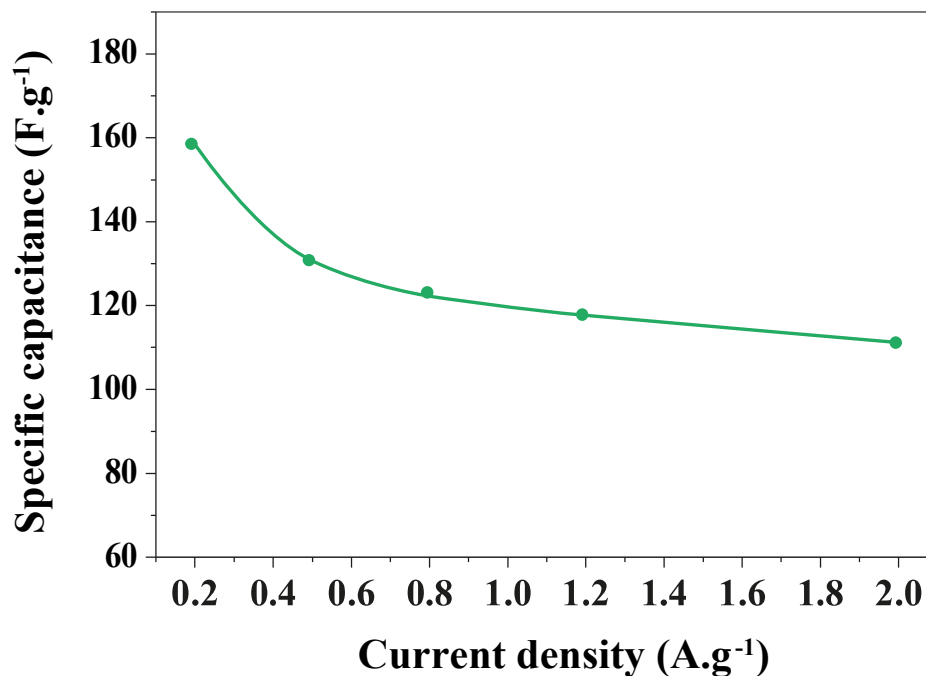


Figure III. 9: La capacité de décharge à différentes densités de courant.

On peut clairement observer que la courbe C_{dc} diminue significativement lorsque i augmente de 0,2 à 1,8 Ag^{-1} . Guotao et al³⁶. On observe qu'un faible taux de charge améliore la diffusion des ions vers la structure poreuse des électrodes. La rétention de la capacité de décharge est d'environ 69 %. Lorsque la densité de courant passe de 0,2 à 1,8 Ag^{-1} . Le BCA montre la C_{dc} la plus élevée de 159 Fg^{-1} à 0,2 Ag^{-1} qui a été réduite à 116 Fg^{-1} à 1,8 Ag^{-1} .

Une longue durée de vie est une autre préoccupation importante pour l'application pratique de supercondensateurs. Les stabilités cycliques à long terme des biocharbons activés ont été contrôlées par charge-décharge galvanostatique comme le montre la Figure III.10.

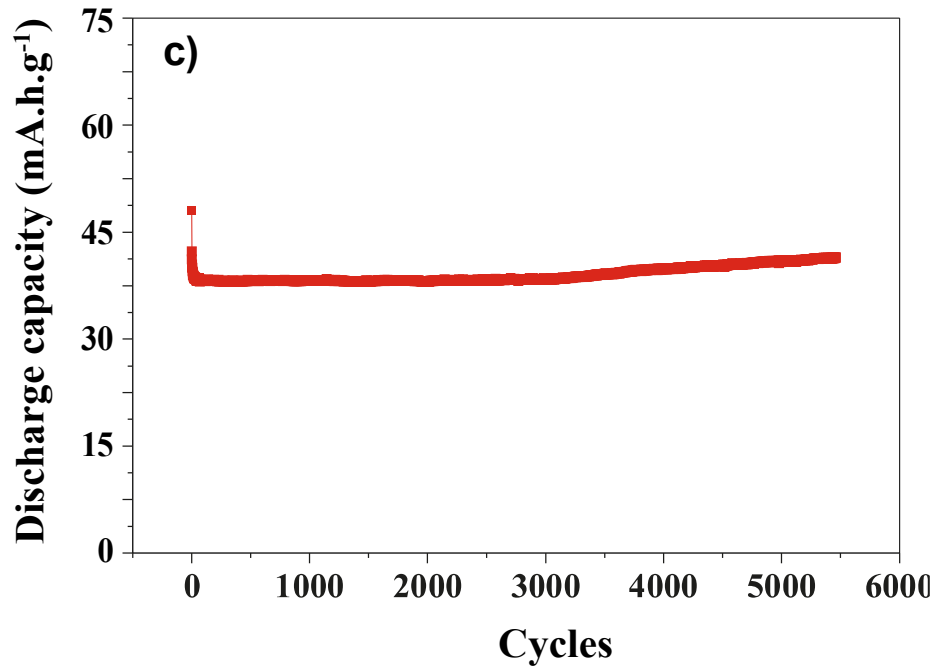


Figure III. 10: Les performances de cyclage à 1Ag⁻¹ des électrodes BCA.

Les performances de cyclage à long terme ont été étudiées pendant 5500 cycles à la densité de courant de 1Ag⁻¹. Au cours des premiers cycles, on observe une décroissance rapide de la capacité de décharge, Ceci peut être attribué à l'existence de réactions irréversibles au début du cycle prolongé (par exemple électro-oxydation, telle que l'oxydation du carbone)²⁴. Suivie d'une phase plus stable. Après 1000 cycles continus de charge-décharge, une perte de capacité de décharge de 4,8% est observée. A 5500 cycles, la capacité de rétention du BCA est de 94%, ce qui signifie que le BCA offre une bonne stabilité dans le temps.

III.3.1.5 Graphique de Ragon

Le graphique de Ragon renseigne sur la qualité de stockage d'énergie d'un dispositif. Cette courbe représente la variation de la puissance spécifique en fonction d'énergie spécifique du dispositif de stockage d'énergie.

L'énergie spécifique E (Wh kg⁻¹) a été déterminée à plusieurs densités de courant en utilisant la formule⁴:

$$E = \frac{1}{2} C_s \cdot \Delta V^2 \quad (9)$$

Où C_s est la capacité spécifique obtenue pour une valeur de densité de courant déterminée en utilisant des mesures de charge-décharge, et ΔV est le changement de potentiel pendant l'étape de décharge.

La puissance spécifique P ($W\ kg^{-1}$) a été obtenue en utilisant la formule⁴:

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (10)$$

Où E est l'énergie spécifique calculée et Δt est le temps de décharge.

La relation entre les énergies spécifiques et les puissances spécifiques est indiquée dans le graphique de Ragone pour BCA (Figure III.11).

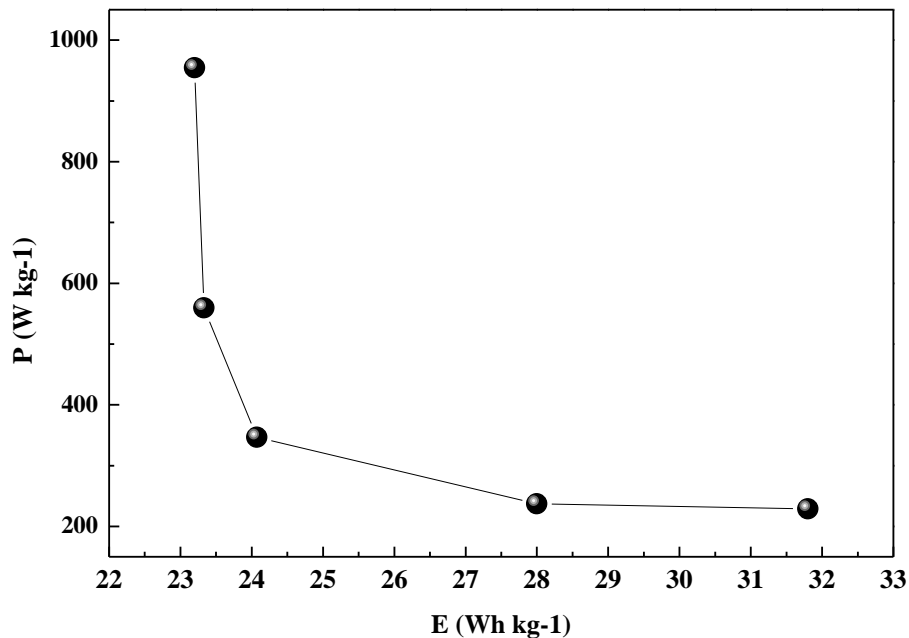


Figure III. 11: Graphique de Ragone pour le supercondensateur utilisant l'électrode de BCA

À travers le graphique de Ragon, nous remarquons une relation proportionnelle inverse, où la valeur de puissance spécifique diminue avec l'augmentation de la valeur d'énergie spécifique.

L'énergie spécifique maximale est de $31.80\ Wh\ kg^{-1}$ à une densité de courant de $0.2\ A\ g^{-1}$, et la puissance spécifique maximale est de $954,73\ W\ kg^{-1}$ pour une énergie spécifique de $23.20\ Wh\ kg^{-1}$ à une densité de courant de $1.8\ A\ g^{-1}$. Cela montre que ce supercondensateur utilisant l'électrode de BCA est un système de stockage d'énergie à une puissance et une

énergie remarquables. Ce qui est comparable ou meilleur que de nombreuses études rapportées sur des supercondensateurs à base de charbon dans la littérature (tableau.2).

Tableau III. 2: Energies spécifiques des supercondensateurs à base de charbon activé pour quelques travaux par rapport à ce travail.

Source de charbon activé	Energie spécifique maximale (Wh.kg ⁻¹)	Référence
Coquilles de noix	7.3	Littérature ³⁷
Coquilles de fruits de baobab	20.86	Littérature ³⁸
Epluchures de citron	6.61	Littérature ³⁹
Graine de Polyalthia longifolia	27.5	Littérature ⁴⁰
Coquilles vertes de noix	31.8	Littérature ⁴¹
Epluchures de kiwi	9.75	Littérature ⁴²
Couronne d'ananas	5.2	Littérature ⁴³
Carotte	29.1	Littérature ¹⁸
Coquilles de fruits de Moringa Oleifera	17	Littérature ⁴⁴
Noyaux de datte	31.8	Ce travail

Les résultats obtenus suggèrent que le biocharbon activé extrait des résidus de palmier dattier présente des propriétés électrochimiques prometteuses pour son utilisation en tant que matériau d'électrode pour les supercondensateurs. Ces conclusions pourraient contribuer à la valorisation des déchets de palmier dattier et à la production de matériaux d'électrode pour les supercondensateurs.

Références

1. Sun, H., He, W., Zong, C. & Lu, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 2261–2268 (2013).
2. Oda, H., Yamashita, A., Minoura, S., Okamoto, M. & Morimoto, T. *J. Power Sources* **158**, 1510–1516 (2006).
3. Zhu, L., Shen, F., Smith Jr., R. L. & Qi, X. *Energy Technol.* **5**, 452–460 (2017).
4. Ajay, K. M. *et al. Inorg. Chem. Commun.* **127**, 108523 (2021).
5. Ahmed, F. *et al. Micromachines* **14**, 192 (2023).
6. Wu, W. *et al. Fuel* **332**, 126107 (2023).
7. Mohamed, A. R., Mohammadi, M. & Darzi, G. N. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**, 1591–1599 (2010).
8. Selvaraj, R. *et al. Chemosphere* **310**, 136892 (2023).
9. Sime, T., Fito, J., Nkambule, T. T. I., Temesgen, Y. & Sergawie, A. *Chem. Afr.* (2023)
10. Zhang, Q. *et al. Adv. Mater. Interfaces* **6**, 1900249 (2019).
11. Zhang, Y. *et al. J. Mater. Sci.* **53**, 12115–12122 (2018).
13. Roldán, S. *et al. Energy Fuels* **24**, 3422–3428 (2010).
14. Hanappi, M. F. Y. M. *et al. Funct. Mater. Lett.* (2016)
15. Inagaki, M., Konno, H. & Tanaïke, O. *J. Power Sources* **195**, 7880–7903 (2010).
16. Ho, M. Y., Khiew, P., Isa, D. & Chiu, W. *Funct. Mater. Lett.* **07**, 1440012 (2014).
17. Yin, J. *et al. Electrochimica Acta* **201**, 96–105 (2016).
18. Ahmed, S., Ahmed, A. & Rafat, M. *J. Saudi Chem. Soc.* **22**, 993–1002 (2018).
19. Kumagai, S., Sato, M. & Tashima, D. *Electrochimica Acta* **114**, 617–626 (2013).
20. Jisha, M. R. *et al. Mater. Chem. Phys.* **115**, 33–39 (2009).
21. Kalpana, D. *et al. Recycled waste paper. J. Power Sources* **190**, 587–591 (2009).
22. Ahmed, S., Hussain, S., Ahmed, A. & Rafat, M. *AIP Conf. Proc.* **1953**, 030187 (2018).
23. Abouelamaïem, D. I. *et al. Electrochimica Acta* **284**, 597–608 (2018).
24. Cao, Y. *et al. Electrochimica Acta* **212**, 839–847 (2016).
25. Selvamani, V., Ravikumar, R., Suryanarayanan, V., Velayutham, D. & Gopukumar, S. G. *Electrochimica Acta* **190**, 337–345 (2016).
26. Tian, Z., Xiang, M., Zhou, J., Hu, L. & Cai, J. *Electrochimica Acta* **211**, 225–233 (2016).
27. Wu, M., Li, P., Li, Y., Liu, J. & Wang, Y. *RSC Adv.* **5**, 16575–16581 (2015).
28. Fan, P., Ye, C. & Xu, L. *Diam. Relat. Mater.* **134**, 109803 (2023).
29. Wang, K. *et al. Electrochimica Acta* **166**, 1–11 (2015).
30. Zhang, P., Sun, F., Shen, Z. & Cao, D. *J. Mater. Chem. A* **2**, 12873–12880 (2014).
31. Choi, B. G., Hong, J., Hong, W. H., Hammond, P. T. & Park, H. *ACS Nano* **5**, 7205–7213 (2011).
32. Lee, J. S., Shin, D. H. & Jang, J. *Energy Environ. Sci.* **8**, 3030–3039 (2015).
33. Pech, D. *et al. Nat. Nanotechnol.* **5**, 651–654 (2010).
34. Sun, W., Lipka, S. M., Swartz, C., Williams, D. & Yang, F. *Carbon* **103**, 181–192 (2016).
35. Stoller, M. D. & Ruoff, R. S. *Energy Environ. Sci.* **3**, 1294 (2010).
36. Sun, G., Qiu, L., Zhu, M., Kang, K. & Guo, X. *A Ind. Crops Prod.* **125**, 41–49 (2018).
37. Yang, J., Liu, Y., Chen, X., Hu, Z. & Zhao, G. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **24**, 13–19 (2008).
38. Mohammed, A. A., Chen, C. & Zhu, Z. *J. Colloid Interface Sci.* **538**, 308–319 (2019).
39. Senthilkumar, S. T. *et al. Electrochimica Acta* **211**, 411–419 (2016).
40. Srinivasan, R. *et al. J. Electroanal. Chem.* **849**, 113382 (2019).
41. Tian, N. *et al. Biomass Convers. Biorefinery* (2022)
42. Wang, H. *et al. Acad. J. Sci. Technol.* **4**, 78–82 (2022).
43. Moreno-Castilla, C., García-Rosero, H. & Carrasco-Marín, F. *Materials* **10**, 747 (2017).
44. Palisoc, S., Dungo, J. M. & Natividad, M. *Heliyon* **6**, e03202 (2020).

**Chapitre IV. Application de biocharbon activé
pour l'adsorption des nitrates présents dans
l'eau**

L'eau est une matière essentielle au maintien de la vie humaine. La vie quotidienne des populations, les développements industriels et agricoles sont indissociables de l'eau¹. Avec le développement rapide de l'économie sociale, de grandes quantités d'eaux usées et de résidus d'engrais provenant des champs agricoles ont été rejetées dans le milieu naturel par ruissellement, provoquant une pollution des eaux de surface et des eaux souterraines^{2,3}.

La contamination par les nitrates des eaux souterraines est un problème environnemental omniprésent qui suscite de plus en plus d'inquiétudes en raison des effets néfastes potentiels à long terme sur la santé humaine et les milieux aquatiques⁴.

La concentration excessive de nitrates dans les ressources en eau potable est un défi sérieux en raison de la forte utilisation d'engrais azotés, qui pénètrent dans les ressources en eau sous forme d'eaux usées industrielles et non industrielles⁵. L'augmentation des concentrations de nitrates dans l'eau potable entraîne deux effets néfastes sur la santé : l'induction du « syndrome du bébé bleu » (méthémoglobinémie), en particulier chez les nourrissons, et la formation potentielle de nitrosamines cancérigènes^{6,7}.

La contamination d'eau par le nitrate accélère de manière inhabituelle la croissance des organismes aquatiques et des espèces végétales⁸. Cette évolution épuise la teneur en oxygène dissous, ce qui tue les espèces aquatiques et entraîne une eutrophisation et des difficultés écologiques⁹. L'organisation mondiale de la santé (OMS) a fixé la limite autorisée pour le nitrate dans l'eau potable à 45 mg/L. L'agence de protection environnementale des États-Unis a révisé que la limite maximale autorisée des concentrations de nitrate dans l'eau potable est de 50 mg/L^{10,11}.

Les méthodes pour éliminer économiquement et efficacement les nitrates des milieux aquatiques sont devenues un défi technique. Les méthodes conventionnelles de traitement de l'eau telles que la floculation, la précipitation chimique et les boues activées ne sont pas idéales pour l'élimination des nitrates¹². De nombreuses techniques d'assainissement ont été proposées pour traiter les eaux souterraines contaminées par les nitrates, notamment la dénitrification biologique, l'osmose inverse, l'échange d'ions, l'adsorption et l'électrodialyse¹³. Parmi ces méthodes, une attention croissante a été accordée à l'adsorption en raison de son faible coût, de sa cinétique rapide, de son fonctionnement flexible et de son insensibilité aux polluants toxiques¹⁴. Des travaux de recherche considérables ont été menés pour développer les nouveaux adsorbants tels que le charbon actif, les hydroxydes doubles en couches (LDHs

l'abréviation pour Layered Double Hydroxides en anglais), la zéolithe, le chitosane et les déchets agricoles¹⁵.

En général, les propriétés du biocharbon, y compris la grande surface spécifique (S_{BET}), la structure poreuse, les groupes fonctionnels de surface enrichis et les minéraux, permettent d'être appliqués comme adsorbant approprié pour éliminer les polluants¹⁶. Mizuta et al. ¹⁷ ont préparé poudre une de charbon de bambou qui pourrait adsorber les ions nitrate plus efficacement que le charbon actif commercial.

Les hydroxydes doubles en couches (LDHs) ont des propriétés d'échange d'anions et ont récemment été envisagés pour un certain nombre d'applications, notamment pour la purification de l'eau¹⁸.

Les hydroxydes doubles en couches (LDHs) sont des composés en couches bidimensionnels généralement exprimés en $[M_{1-x}^{2+} + M_x^{3+} + OH_2]^{x+} + (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, où M^{2+} et M^{3+} représentent respectivement des cations métalliques divalents et trivalents, et A^{n-} est un anion et x représente le rapport de deux cations métalliques ($M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$), la valeur de x varie entre 0,20 et 0,33, ce qui signifie que le rapport molaire M^{2+}/M^{3+} est de 2,0 à 4,0, et m désigne le nombre de molécules d'eau présentes dans l'espace intercalaire. ¹⁹⁻²² Les LDHs ont des propriétés physico-chimiques uniques, principalement une surface élevée, de grands espaces intercouches, des ions chargés positivement, une nature poreuse et ont généralement des capacités d'adsorption élevées pour divers polluants tels que le phosphate, le nitrate, chrome, colorants, etc.,²³ Karthikeyan et Meenakshi. ²⁴ ont préparé un nouveau composite Zn-Fe LDHs biocharbon activé dérivé de l'épluchures d'orange pour l'élimination des ions phosphates et nitrates dans l'eau, Ce composé a considérablement amélioré le processus d'adsorption des ions par rapport à l'adsorption par le biocharbon activé.

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié l'application du biocharbon activé dérivé des noyaux de dattes (BCA) et du composite Zn-Fe LDHs de biocharbon activé (CBCA) dans l'élimination de nitrate dans l'eau et à comparer les performances du processus d'adsorption de chaque adsorbant.

IV.1 Préparation du composite de Zn-Fe LDHs biocharbon activé des noyaux de dattes (Zn-Fe LDHs BCA)

Le composite Zn-Fe hydroxydes doubles en couches (Zn-FeLayered double hydroxides en anglais et l'abréviation Zn-FeLDHs) de BCA a été synthétisé par la méthode de co-précipitation assistée par ultrasons²⁴ en dissociant de 0,3 M de $ZnCl_2$, 0,1 M de $FeCl_3.6H_2O$ et 5g de biocharbon activé dans 100 mL d'eau distillée et posée sous ultrasonication (avec une puissance d'entrée de 100 W et une fréquence de 40 KHz). La température a été maintenue à 80 °C et le pH final de la suspension a été enregistré à environ 10 en utilisant une solution de 0,1 M de NaOH/NaHCO₃. Un précipité noir a été obtenu puis lavé à l'eau jusqu'à ce que son pH soit neutre et séché à 90 °C pendant 12 heures. Le produit (composite Zn-Fe LDHs BCA) a été stocké dans des boîtes à échantillons et utilisé pour l'étude de l'adsorption de nitrate.

IV.2 Courbe d'étalonnage des nitrates

Avant d'étudier l'adsorption de biocharbon activé des ions nitrates existants dans l'eau, nous avons préparé une série de solutions aqueuses à différentes concentrations de nitrates. La solution mère de nitrates a été préparée en dissolvant 65 mg de nitrate de sodium (NaNO₃) dans un litre d'eau distillée. La solution mère ainsi préparée est diluée à différentes concentrations de 0 à 20 mg de NO₃⁻ par litre dans l'eau distillée pour la préparation des solutions d'étalonnage des eaux testées. Pour chaque solution étalon, l'absorbance a été mesurée sur un spectrophotomètre UV/visible (**UV-VIS DR 6000**) à une longueur d'onde (λ) de 214 nm. Les valeurs d'absorbance ainsi obtenues ont été représentées graphiquement sur la figure IV.1.

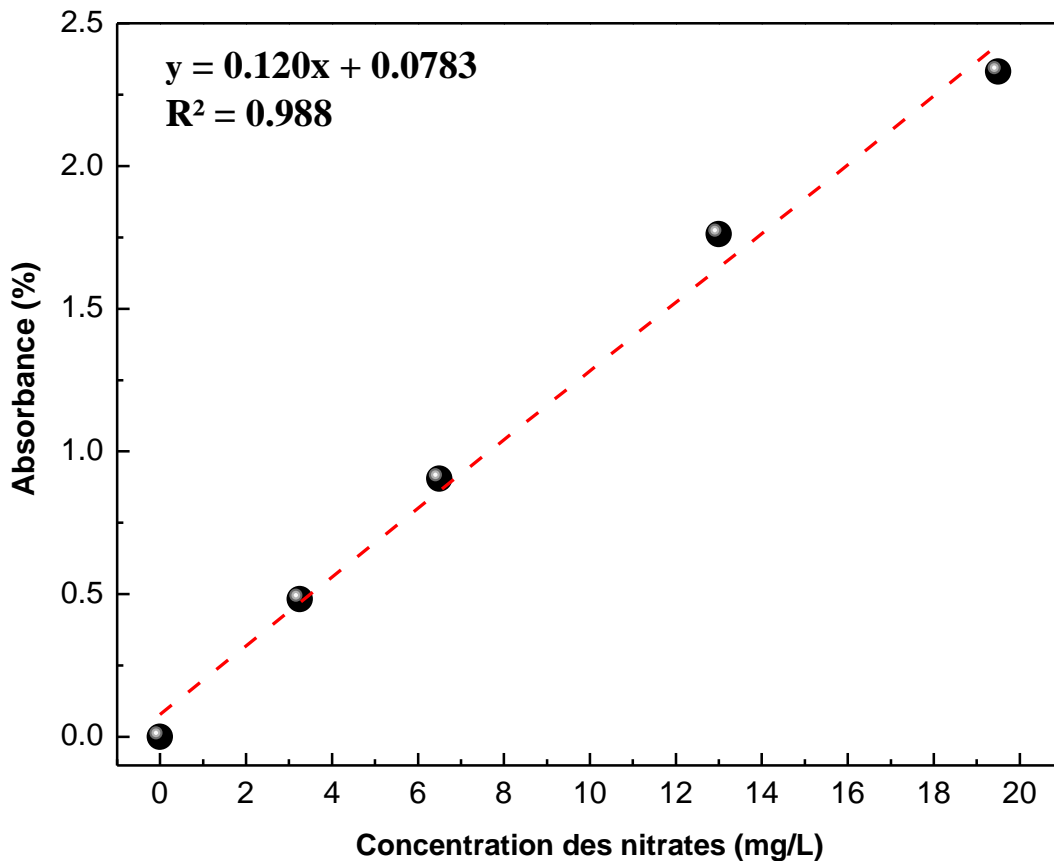


Figure IV. 1: Courbe d'étalonnage des nitrates à une longueur d'onde de 214 nm.

La figure IV.1 présente clairement la linéarité de cette courbe d'étalonnage des nitrates dissous dans l'eau distillée et nous permet d'extraire l'équation suivante :

$$y = 0.12x + 0.078.$$

IV .3 Cinétique d'adsorption des nitrates

Les expériences d'élimination des nitrates ont été réalisées en méthode discontinue pour évaluer la performance d'adsorption des ions toxiques dans des systèmes simples. Les études par lots ont été réalisées pour 50 mg de biocharbon activé (BCA) et de composite Zn-Fe LDHs biocharbon activé (CBCA) ont été versés dans 25 mL de solutions de nitrate (65 mg/L) dans un bécher de 100 ml et mettez-le sur des agitateurs électromagnétiques avec une vitesse d'agitation de 200 tr/min. A chaque 11 minutes, nous prenons un échantillon de la solution et nous mesurons la valeur d'absorbance par spectrophotomètre UV-VIS, nous déterminons ensuite la concentration correspondante à l'aide de la courbe d'étalonnage.

La capacité d'adsorption a été calculée en utilisant la relation suivante²⁵

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

Où :

Q_e est la capacité d'adsorption de nitrate (mg/g),

V le volume de la solution de nitrate dans le bécher (L),

m est la masse sèche d'adsorbant (g),

C_o est la concentration initiale de solution de nitrate (mg/L),

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

Afin d'évaluer la capacité d'adsorption de nitrates pour les deux matériaux adsorbants BCA et CBCA, le rendement d'élimination des nitrates a été calculé en utilisant la relation suivante²⁶

$$R\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Il est évident que le temps de contact entre les phases liquide et solide joue un rôle crucial dans le transfert du polluant de la phase liquide à la phase solide, étant donné que l'adsorption est le processus responsable de ce transfert de matière. Les expériences menées dans ce chapitre a permis de surveiller les changements ayant lieu dans la phase liquide en présence de deux types de matériaux adsorbants à base de biocharbon activé. La Figure IV.2a et IV.2b montre que la cinétique d'adsorption est exprimée comme étant la variation de la concentration de l'ionde nitrate adsorbée sur le BCA et CBCA respectivement avec le temps.

Les courbes de $Q_e = f(t)$ tracées pour les deux matériaux BCA et CBCA montrent clairement que ces dernières possèdent la forme de courbe de saturation, ainsi que l'adsorption se fait rapidement, donc l'équilibre chimique est rapidement atteint. La figure montre clairement qu'une augmentation dans le temps de contact entraîne une amélioration dans l'élimination des nitrates, donc le temps de contact agit favorablement sur l'adsorption.

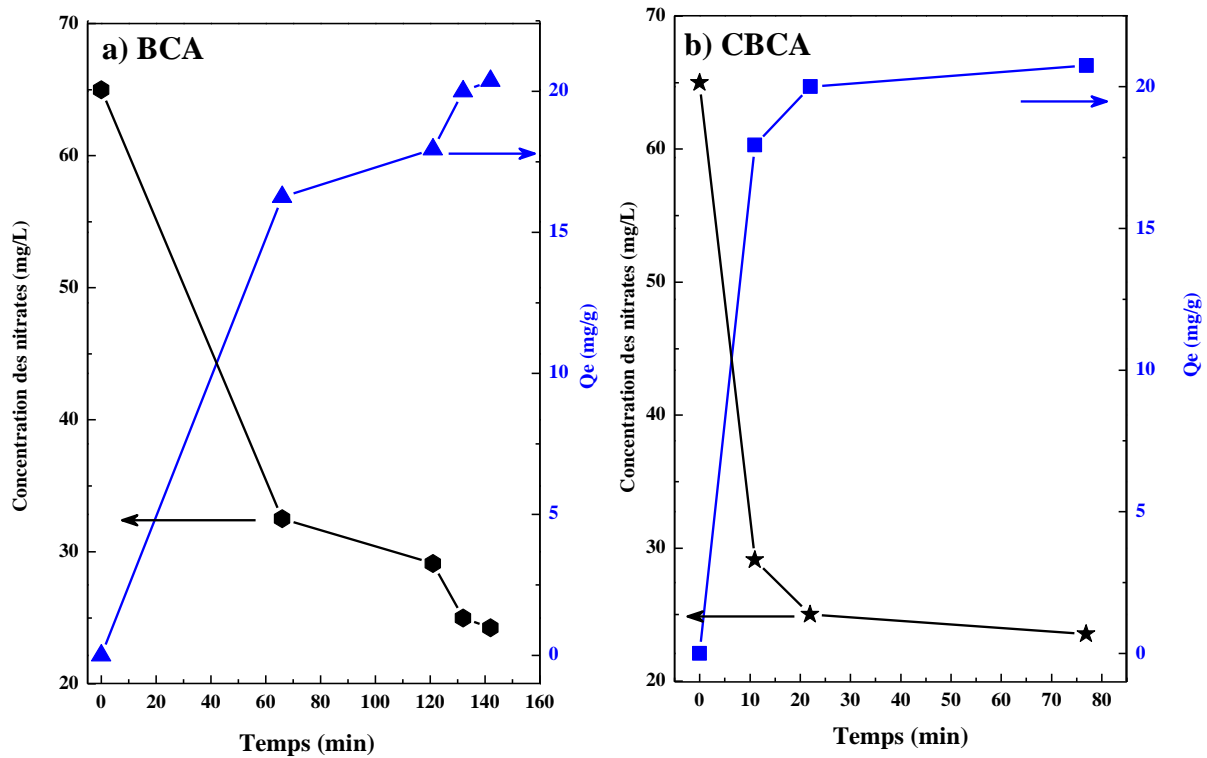


Figure IV. 2: La variation de la concentration de nitrates et de la capacité d'adsorption en fonction de temps d'adsorption par a) BCA et b) CBCA.

Également, les résultats obtenus montrent que les quantités finales de nitrates adsorbées sont similaires (20.6 mg/g) pour les deux matériaux adsorbant mais avec une durée d'adsorption différente, 80 min pour le CBCA et 140 min pour le BCA. Cependant, l'équilibre est atteint en seulement 25 min pour le CBCA alors que la cinétique sur le BCA est beaucoup plus lente atteinte jusqu' à 135 min. Ces résultats montrent que la cinétique d'adsorption de CBCA est plus rapides que celle de BCA.

Les courbes présentées montrent que les rendements d'élimination des nitrates augmentent progressivement jusqu'au temps d'équilibre. Ce temps d'équilibre, correspondant au rendement optimal d'élimination des nitrates, est estimé à 25 minutes pour le composite Zn-Fe LDHs BCA et 135 minutes pour le BCA. Les rendements optimaux atteignent 60 % en état de saturation

Dans un milieu aqueux, nous avons suivi l'évolution des rendements d'élimination des nitrates en fonction du temps de contact en utilisant le BCA et le composite Zn-Fe LDHs BCA. D'après les courbes présentées sur la figure IV.3, nous pouvons constater que, pour les deux matériaux adsorbants, les rendements d'élimination des nitrates augmentent

progressivement jusqu'au temps d'équilibre. Ce temps d'équilibre correspond au rendement optimal d'élimination des nitrates et peut être estimé à 25 minutes pour le composite Zn-Fe LDHs BCA et 135 min pour le BCA. Les rendements optimaux sont élevés et atteignent 60 % à l'état de saturation.

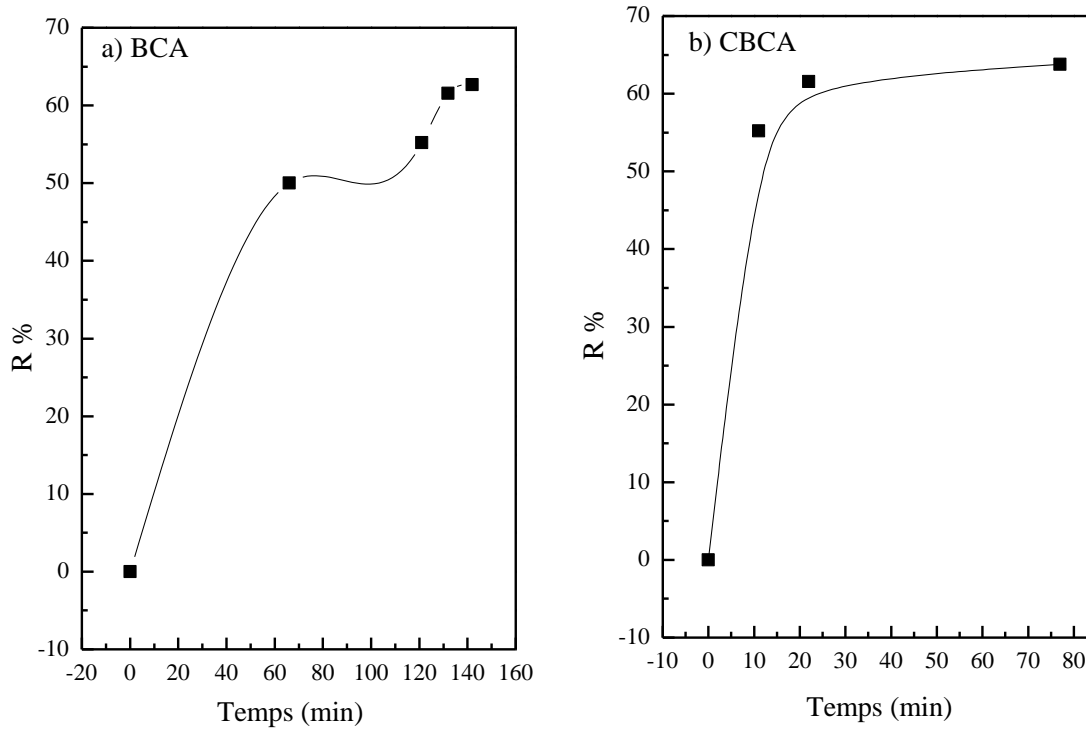


Figure IV. 3: Pourcentage d'élimination des nitrates en fonction de temps a) avec BCA, b) avec CBCA.

La comparaison des courbes d'adsorption des nitrates par BCA et CBCA ($C=f(t)$, $Q_e=f(t)$, $R\% =f(t)$) indique clairement que les performances d'adsorption par CBCA sont considérablement supérieures à celles de BCA. En effet, l'adsorption par CBCA a donné des résultats d'adsorption plus efficaces en une gamme de temps bien plus courte que l'adsorption par BCA.

IV .3.1 Effet de pH sur l'adsorption des nitrates

Le pH de la solution est un paramètre qui affecte les performances d'élimination des adsorbants à base de biocharbon activé pour les ions NO_3^- en modifiant le type d'interaction électrostatique entre les adsorbants et les ions NO_3^- ²⁷.

L'effet du pH de la solution de nitrate sur la capacité d'adsorption et sur le pourcentage d'élimination des nitrates du BCA et du CBCA a été étudié à différentes valeurs de pH (4, 7, 9, et 12). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.4.

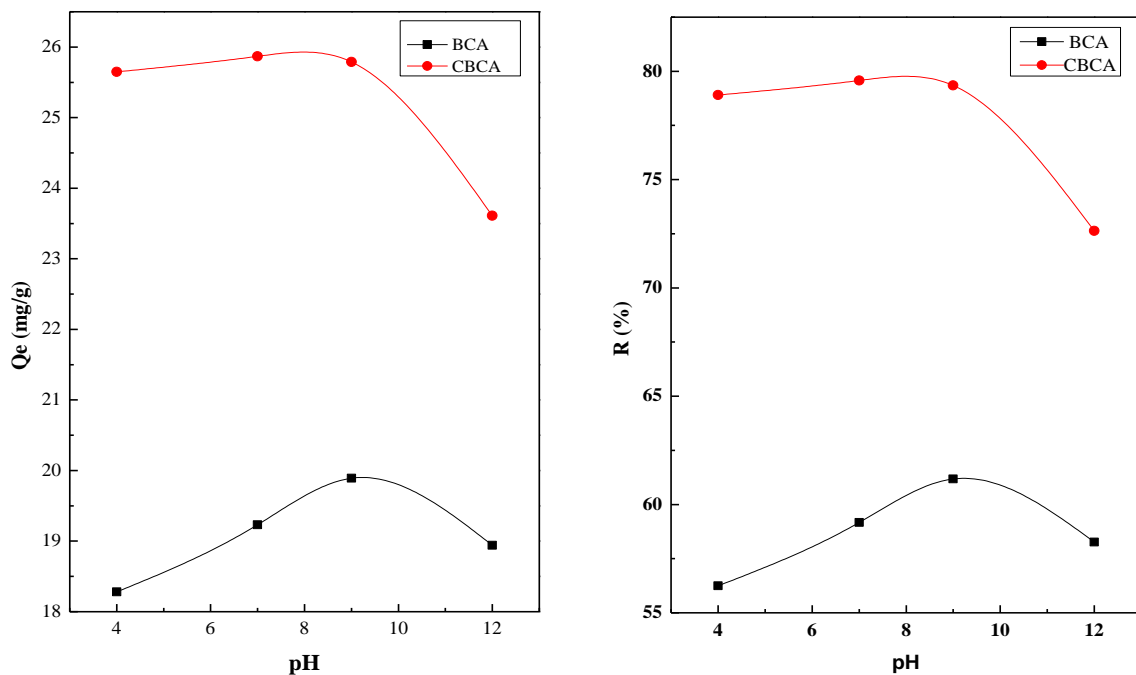


Figure IV. 4: Effet de pH de solution sur a) la capacité d'adsorption, b) sur le pourcentage d'élimination des nitrates par BCA et CBCA.

À travers les courbes illustrées dans la figure IV.4.a et IV.4.b, nous avons remarqué l'effet du pH sur la capacité d'adsorption Q_e et sur le pourcentage d'élimination des nitrates R % pour les deux matériaux adsorbants BCA et CBCA, où:

Dans le cas du biocharon activé BCA, l'augmentation du pH de 4 à 9 fait à augmenter la capacité d'adsorption Q_e et le pourcentage d'élimination des nitrates R % à une valeur maximale de 19.89 mg/g et de 61.18%, respectivement. Cette augmentation du pH du milieu favorise la fixation des nitrates sur la surface du BCA et CBCA.

Il est également observé que l'élévation du pH au-dessus de 9 a un effet inverse sur

l'adsorption des nitrates sur le BCA. Ces résultats ont accord avec ceux obtenus par Karthikeyan et al.²⁸ qui a montré que la capacité d'adsorption du composite $CoFe_2O_3$ /Charbon activé pour le NO_3^- augmentait avec le changement de pH de 2 à 7, puis diminuait à un pH supérieur à 7.

Dans le cas de composite Zn-Fe LDHs BCA(CBCA), les valeurs de Q_e et R % étaient presque constantes (la valeur maximale de Q_e et R % : 25.87 mg/g et 79.58%, respectivement à pH = 7) dans la plage allant de pH = 4 à pH = 9.

A un milieu basique à partir d'un pH = 9, les valeurs de Q_e et % R diminuent, ce qui indique que la plage de pH = 4 à pH = 9 est appropriée pour effectuer une adsorption par CBCA.

IV .3.2 Effet de température sur l'adsorption des nitrates

La température est une variable d'adsorption essentielle qui affecte considérablement l'adsorption de NO_3^- des adsorbants à base de biocharbon activé. L'influence de la température montre un comportement incohérent pour l'élimination du NO_3^- , qui est lié à la nature d'adsorption exothermique/endothémique du système étudié.

L'effet de la température sur l'adsorption du nitrate sur le CBCA a été étudié à différentes températures de 25, 30, 40 et 50°C. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.5.

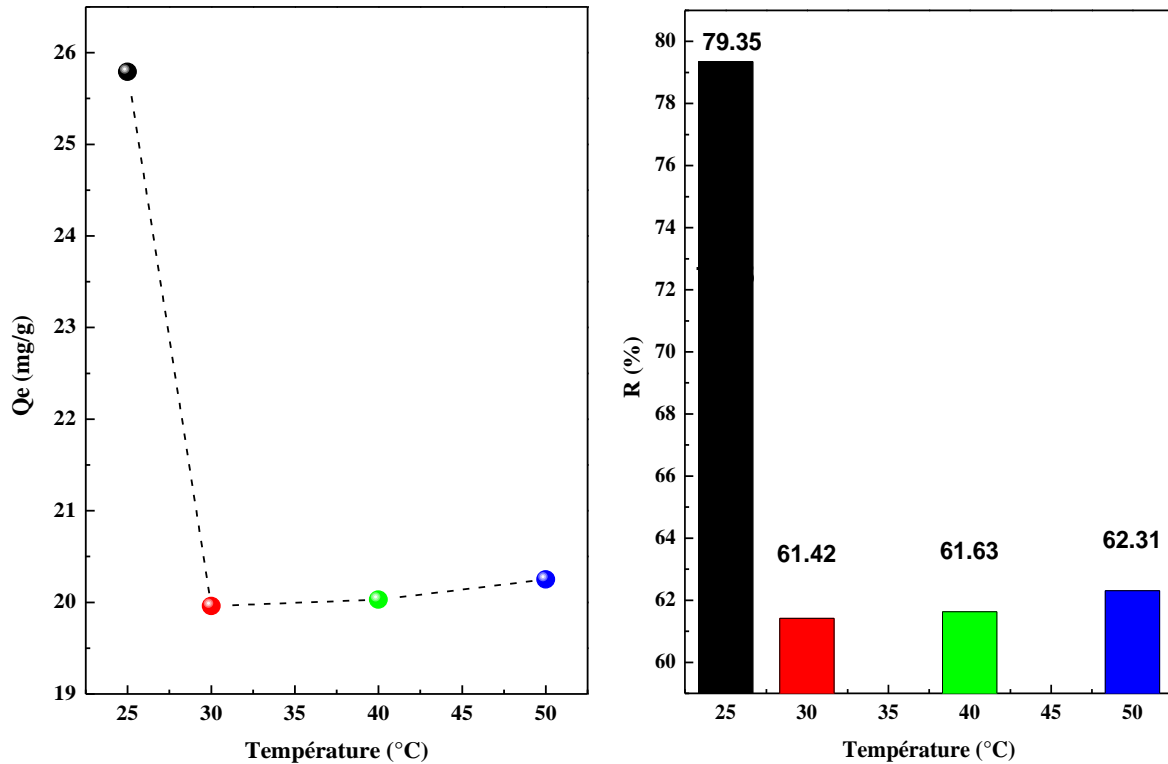


Figure IV. 5: Effet de la température sur a) la capacité et b) le rendement d'adsorption des nitrates par CBCA.

À travers les courbes illustrées à la figure IV.5.a et IV.5.b, nous observons que le changement de la température a un effet significatif sur la capacité d'adsorption et sur le pourcentage d'élimination des nitrates par CBCA.

Lorsque la température de la solution est passée de 25 à 50 °C, la capacité d'adsorption et le rendement de l'élimination R% d'ions nitrate sur CBCA ont diminué de 25.79 mg/g à 20.25 mg/g et de 79.35% à 62.31%, respectivement, cela suggère que le processus d'adsorption est exothermique.

Il a été observé expérimentalement que la température optimale pour l'adsorption par BCA est de 25 °C où : $Q_e = 19.89$ mg/g et $R\% = 61.18$ %, et lorsque la température est augmentée, le processus d'adsorption est compromis, car un processus inverse se produit, et le BCA libère les ions nitrate dans la solution.

Nous avons trouvé aussi que la température optimale pour l'adsorption par CBCA est de 25 °C, où il s'agit d'une valeur maximale pour Q_e et $R\%$ (25.79 mg/g et 79.35%), et lorsque la température est encore augmentée jusqu'à 30 °C, les valeurs de Q_e et $R\%$ diminuent (19.96 mg/g et 61.42%), ce qui diminue les performances du processus d'adsorption. Dans la plage de température ayant de 30°C à 50°C, les valeurs de Q_e et %R

sont presque constantes. Cho et al.²⁹ ont également étudié l'effet de la température, il ont trouvé que la capacité d'adsorption de biocharbon activé traité par un polymère cationique pour le NO_3^- de 29,4 à 24,4 mg/g diminuée avec l'augmentation de la température de 25 °C à 45 °C. Ceci est lié à la solubilité du nitrate. La valeur de la solubilité de KNO_3 est passée de 0,316 g/mL d'eau à 20 °C à 1,10 g/ml d'eau à 60 °C³⁰.

Une autre raison possible pourrait être due à l'abaissement de la valeur pH_{Pzc} (pH du point de charge zéro) de l'adsorbant qui a entraîné une surface plus chargée négativement. Ce comportement réduit l'élimination des anions³¹.

IV.4 Caractérisation morphologique par MEB/EDS

La morphologie de surface du composite CBCA avant et après l'adsorption des ions nitrates a été étudiée à l'aide d'images MEB et a été illustrée à la Fig. IV.11 a, b. La figure 4a montre la structure très poreuse du composite qui qualifie ce composite d'être un excellent adsorbant. La figure IV.6 révèle l'image MEB des nitrates adsorbés au composite CBCA, qui expose les changements morphologiques et structurels du composite dus à l'adsorption des ions nitrate à la surface de l'adsorbant.

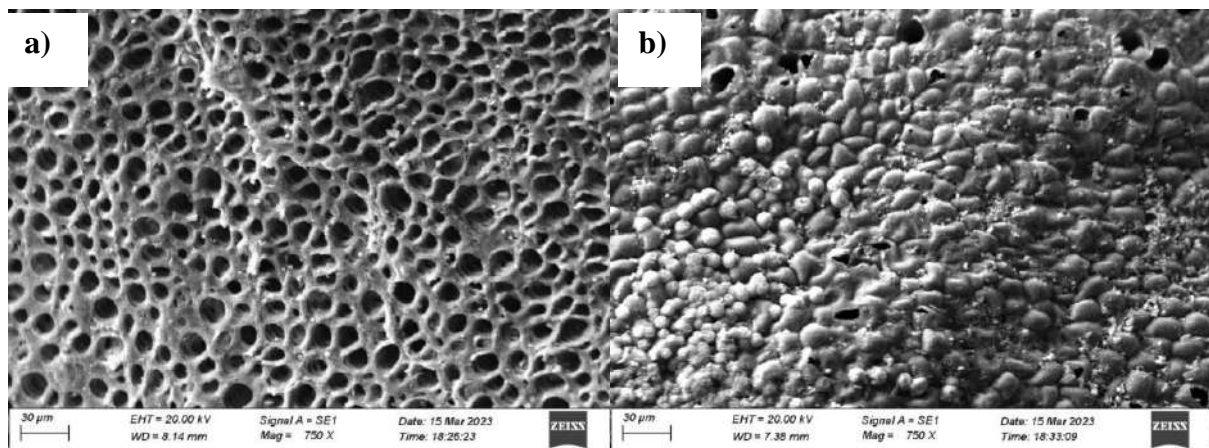


Figure IV. 6: Images MEB de CBCA (a) avant l'adsorption, (b) après adsorption de nitrates.

Une propriété magnétique a été observée dans le CBCA lors des travaux expérimentaux. La magnétisation a été considérée comme un moyen prometteur d'améliorer la fonctionnalité de l'adsorbant biocharbon activé et peut également développer sa structure poreuse. A cet effet, des matériaux ferreux tels que FeCl_3 , Tan et al.³² ont obtenu un charbon activé magnétique dérivé de la paille de maïs / H_3PO_4 en utilisant FeCl_3 comme agent. La modification magnétique peut également augmenter la surface de charbon activé, expliquent

Arbabi et al³³. Les LDHs ont une structure favorable avec une grande porosité et des charges plus positives. Ainsi, l'introduction de LDHs dans le biocharbon activé peut améliorer sa charge de surface et ses performances d'adsorption pour le nitrate ²⁴.

On remarque sur la figure IV.7 la présence d'un pic élevé de l'élément K résultant de l'activation du BCA par KOH et un pic également pour l'élément O qui était à l'origine présent à la surface de BCA, et on remarque également la présence des éléments Fe, Cl, Zn en différentes proportions résultant du procédé de préparation de ce composite par les produits $ZnCl_2$, $FeCl_3$

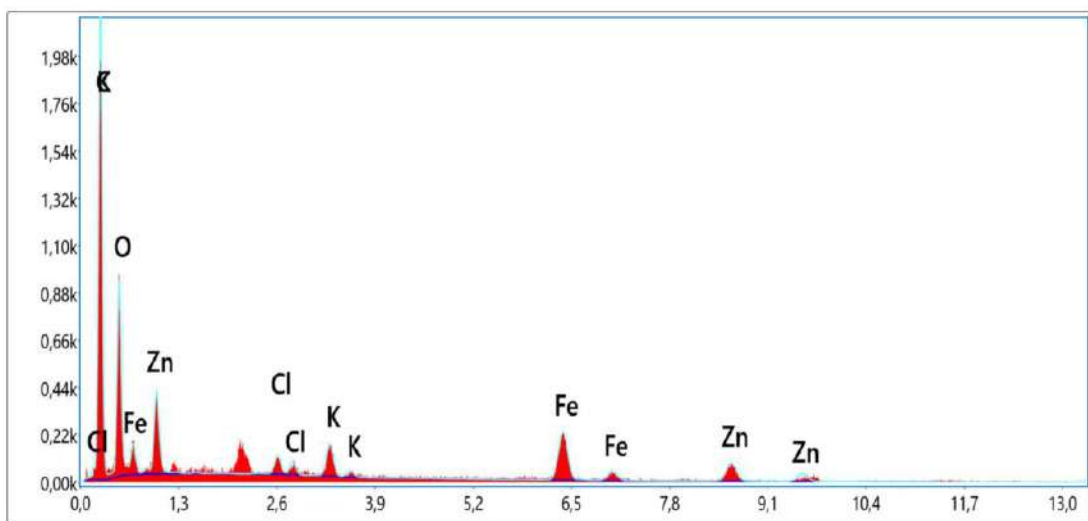


Figure IV. 7: Spectres EDS de CBCA.

IV.5 Isothermes d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'adsorption a été considérée comme un point de vue important pour la théorie et la conception pratique des systèmes³⁴. Donc, la détermination de la corrélation appropriée des données d'équilibre est essentielle pour l'optimisation d'une conception pour un système d'adsorption. Dans cette étude deux modèles, à savoir les isothermes Langmuir et Freundlich étaient utilisés comme communs pour l'analyse de données d'adsorption.

IV .5.1 Modèle isotherme de Freundlich

Le modèle isotherme de Freundlich suppose l'adsorption de molécules d'adsorbat sur des sites énergétiquement hétérogènes. Ce modèle explique l'adsorption multicouche de l'adsorbat. Ce modèle peut être représenté par l'équation non linéaire comme suit³⁵:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

La forme linéaire du modèle isotherme de Freundlich est:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e^{1/n} \quad (4)$$

Où q_e est la quantité d'ions métalliques adsorbés à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration à l'équilibre du nitrate dans la solution (mg/L), K_F la constante de Freundlich en $\text{mg/g}(\text{L/mg})^{1/n}$, et n est la constante d'intensité d'adsorption pour Freundlich.

Le graphique de $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$ est utilisé pour déterminer le K_F et n de l'ordonnée à l'origine et de la pente, respectivement.

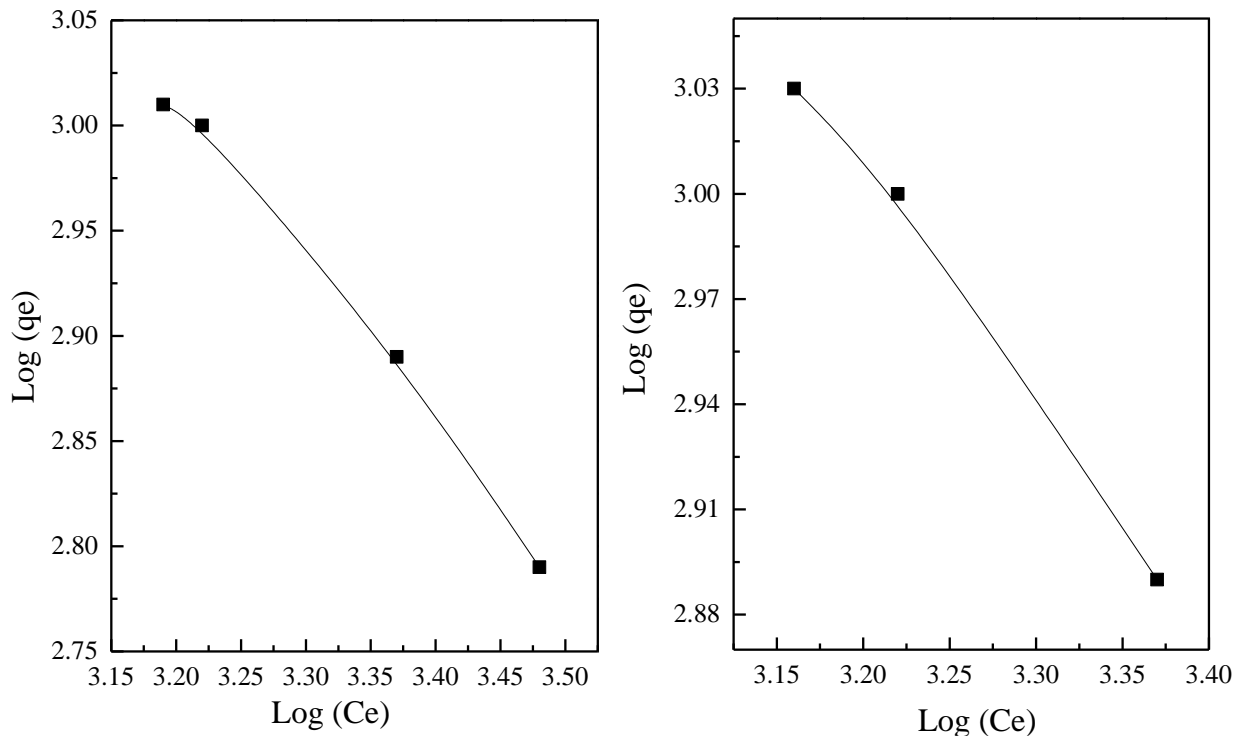


Figure IV. 8: a) Modélisation d'isotherme de l'adsorption de nitrate sur BCA par

l'équation de Freundlich (pH=9, Température= 298 K). b) Modélisation d'isotherme de l'adsorption de nitrate sur CBCA par l'équation de Freundlich (pH=9, Température= 298 K).

IV .5.2 Modèle isotherme de Langmuir

Modèle isotherme de Langmuir suppose l'adsorption de molécules d'adsorbant sur des sites homogènes énergétiquement. Il généralise également que l'interaction se produit par adsorption monocouche sur la surface de l'adsorbant^{36,37}.

Les équations expliquant ce modèle ont les formes linéaires et non linéaires et ce sont :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Où q_e est la capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre en mg/g ; q_m représente la capacité maximale de l'adsorption en mg/g ; K_L est la constante de Langmuir en L/mg ; et C_e est la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en mg/L.

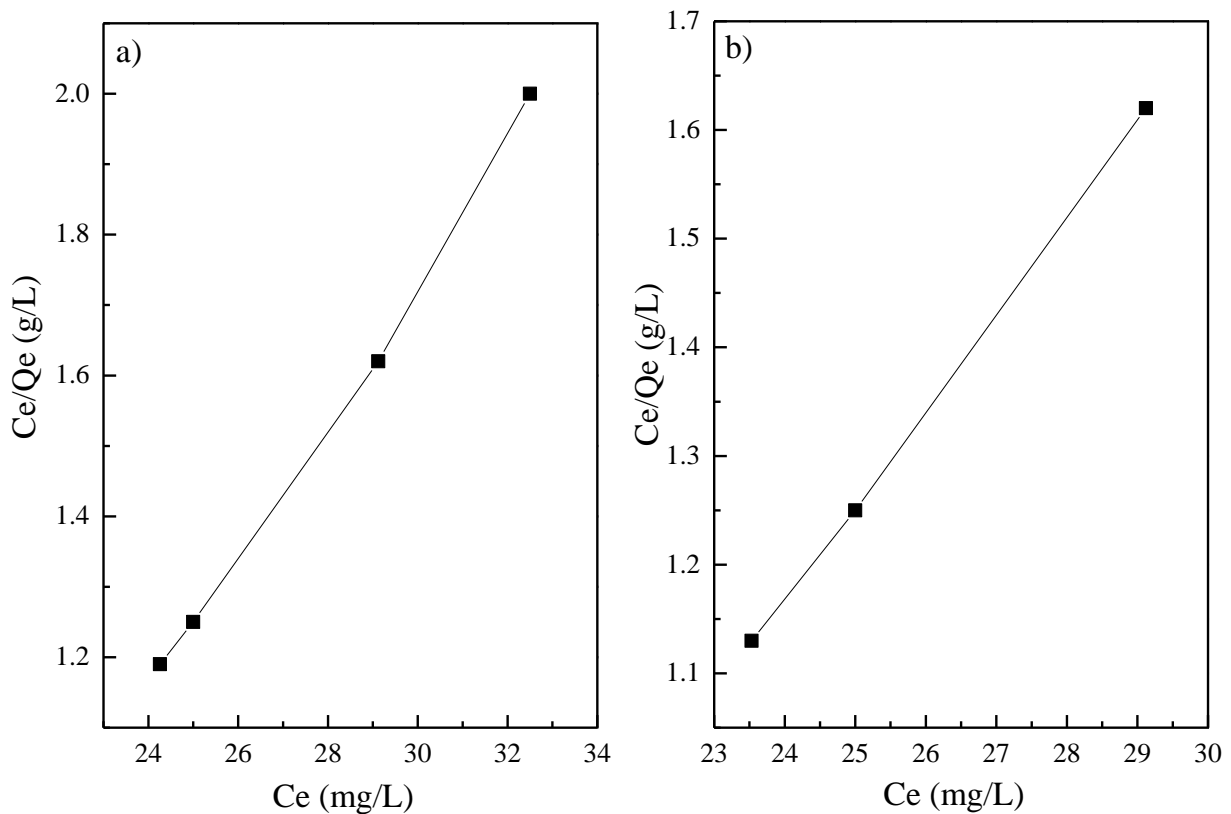


Figure IV. 9: a) Modélisation d'isotherme de l'adsorption de nitrate sur BCA par l'équation de Langmuir (pH=9, Température= 298 K). b) Modélisation d'isotherme de l'adsorption de nitrate sur CBCA par l'équation de Langmuir (pH=9, Température= 298 K).

La représentation graphique pour les deux matériaux adsorbants, nous permet de rapporter les paramètres des isothermes étudiés dans ce travail. Les paramètres calculés sont rassemblés dans le tableau IV.1.

Tableau IV. 1. Paramètres d'isotherme d'adsorption des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de nitrate et sur BCA et CBCA à 25°C.

Paramètres d'isotherme d'adsorption	BCA	CBCA
Modèles de Freundlich	$K_F = 21.115 \text{ (mg/g(L/mg)}^{1/n})$ $n = 1.5$ $R^2 = 0.989$	$K_F = 21.115 \text{ (mg/g(L/mg)}^{1/n})$ $n = 1.5$ $R^2 = 0.988$
Modèles de Langmuir	$K_L = - 0.221 \text{ L/mg}$ $q_m = 11.30 \text{ mg/g}$ $R^2 = 0.994$	$K_L = 0.119 \text{ L/mg}$ $q_m = 11.41 \text{ mg/g}$ $R^2 = 0.999$

Sur la base des résultats de l'étude des isothermes présentés dans le tableau IV.1 pour chaque modèle, nous notons que chacune des isothermes de Freundlich et de Langmuir montre un accord élevé pour BCA et CBCA.

Tableau IV. 2. Comparaison des capacités d'adsorption du nitrate sur adsorbants préparés dans ce travail avec d'autres adsorbants reportés sur les littératures.

Adsorbant	Qe (mg/g)	Référence
Nanocomposites carbone-silicium préparés à partir de feuilles de bambou	11.34	Littérature ³⁸
Résidu de carbone obtenu comme sous-produit du bois	11.20	Littérature ³⁹
Fer à valence nulle supporté sur du charbon actif traité	4.60	Littérature ⁴⁰
Complexe chitosane granulaire- Fe^{3+}	2.04	Littérature ⁴¹
Charbon activé de noix de coco traité par $ZnCl_2$	10.20	Littérature ⁴²
Biocharbon magnétique	15	Littérature ⁴³
biocharbon activé granulé dérivé de noyaux de dattes (BCA)	19.89	Ce travail
Composite Zn-Fe LDHs biocharbon activé dérivé de noyaux de dattes (CBCA)	25.87	Ce travail

La comparaison des capacités d'adsorption des adsorbants utilisés dans cette étude (BCA et CBCA) avec celles d'autres adsorbants mentionnés dans la littérature scientifique ont été donnée sur le tableau IV.2. Les valeurs indiquées dans ce dernier tableau montrent que la capacité d'adsorption du biocharbon activé usagé se place parmi les meilleures en matière d'adsorbants des ions nitrates dans l'eau.

Références

1. Chen, Y., Tang, J., Wang, S., Zhang, L. & Sun, W. *Chemical Engineering Journal* **425**, 131474 (2021).
2. Kalaruban, M. *et al. Science of The Total Environment* **565**, 503–510 (2016).
3. Dai, Y., Wang, W., Lu, L., Yan, L. & Yu, D. *Journal of Cleaner Production* **257**, 120573 (2020).
4. Fenech, C., Rock, L., Nolan, K., Tobin, J. & Morrissey, A. *Water Research* **46**, 2023–2041 (2012).
5. Fateminia, R., Rowshanzamir, S. & Mehri, F. *Separation and Purification Technology* **274**, 119108 (2021).
6. D. Majumdar, N. Gupta. (2000).
7. Tate, C.H. and Arnold, K.F. Health and Aesthetic Aspects of Water Quality. In Pontius, F.W., Ed., McGraw-Hill Inc., New York, 63-156. - References - Scientific Research Publishing. (1990).
8. Wang, F., Liu, D., Zheng, P. & Ma, X. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **41**, 165–174 (2016).
9. Karthikeyan, P. & Meenakshi, S. *Journal of Molecular Liquids* **296**, 111766 (2019).
10. Liu, X. & Zhang, L. *Powder Technology* **277**, 112–119 (2015).
11. Ghafari, S., Hasan, M. & Aroua, M. K. *Bioresource Technology* **99**, 3965–3974 (2008).
12. Mishra, P. C. & Patel, R. K. *Journal of Environmental Management* **90**, 519–522 (2009).
13. Loganathan, P., Vigneswaran, S. & Kandasamy, J. *Journal of Environmental Management* **131**, 363–374 (2013).
14. Shen, C., Shen, Y., Wen, Y., Wang, H. & Liu, W. *Water Research* **45**, 5200–5210 (2011).
15. Bhatnagar, A. & Sillanpää, M. *Chemical Engineering Journal* **168**, 493–504 (2011).
16. Ahmad, M. *et al. Chemosphere* **99**, 19–33 (2014).
17. Mizuta, K., Matsumoto, T., Hatate, Y., Nishihara, K. & Nakanishi, T. *Bioresource Technology* **95**, 255–257 (2004).
18. Cavani, F., Trifirò, F. & Vaccari, A. *Catalysis Today* **11**, 173–301 (1991).
19. Scarpellini, D. *et al. Microelectronic Engineering* **126**, 129–133 (2014).
20. dos Santos, G. E. de S. *et al. Journal of Cleaner Production* **284**, 124755 (2021).
21. Gu, Z., Atherton, J. J. & Xu, Z. P. *Chem. Commun.* **51**, 3024–3036 (2015).
22. Di, G. *et al. Chemical Engineering Journal* **328**, 141–151 (2017).
23. Parida, K. M. & Mohapatra, L. *Chemical Engineering Journal* **179**, 131–139 (2012).

24. Karthikeyan, P. & Meenakshi, S. *Sustainable Materials and Technologies* **25**, e00154 (2020).
25. Awwad, A. & Farhan, A. *American Journal of Chemistry* **2**, 238–244 (2012).
26. Karthikeyan, P., Sirajudheen, P., Nikitha, M. R. & Meenakshi, S. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* **14**, 100378 (2020).
27. Ahmed, M. J., Hameed, B. H. & Khan, M. A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **169**, 105856 (2023).
28. Karthikeyan, P., Vigneshwaran, S., Preethi, J. & Meenakshi, S. *Diamond and Related Materials* **108**, 107922 (2020).
29. Cho, D.-W. *et al. Chemical Engineering Journal* **175**, 298–305 (2011).
30. Hanafi, H. & Abdel azeem, S. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology* **06**, (2016).
31. Hamed, M. M., Yakout, S. M. & Hassan, H. S. *J Radioanal Nucl Chem* **295**, 697–708 (2013).
32. Tan, G., Mao, Y., Wang, H. & Xu, N. *Chemical Engineering Research and Design* **159**, 582–591 (2020).
33. Arbabi, M., Hemati, S., Shamsizadeh, Z. & Arbabi, A. *Desalination and Water Treatment* **80**, 344–351 (2017).
34. Xu, X. *et al. Chemical Engineering Journal* **226**, 1–6 (2013).
35. Sharma, G. *et al. Adsorption Science & Technology* **2022**, 1–21 (2022).
36. Kumar, G. G. V., Kannan, R. S., Yang, T. C.-K., Rajesh, J. & Sivaraman, G. *Anal. Methods* **11**, 901–916 (2019).
37. Sharma, G. *et al. Gels* **8**, 23 (2022).
38. Muthu, M. *et al. Materials Chemistry and Physics* **189**, 12–21 (2017).
39. Kilpimaa, S., Runtti, H., Kangas, T., Lassi, U. & Kuokkanen, T. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **21**, 1354–1364 (2015).
40. Khalil, A. M. E., Eljamal, O., Amen, T. W. M., Sugihara, Y. & Matsunaga, N. *Chemical Engineering Journal* **309**, 349–365 (2017).
41. Hu, Q., Chen, N., Feng, C. & Hu, W. *Applied Surface Science* **347**, 1–9 (2015).
42. Bhatnagar, A. *et al. Separation Science and Technology* **43**, 886–907 (2008).
43. Bombuwala Dewage, N., Liyanage, A. S., Pittman, C. U., Mohan, D. & Mlsna, T. *Bioresource Technology* **263**, 258–265 (2018).

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un matériau à base de biocharbon activé dérivé de noyaux de dattes, en vue de diverses applications. Notre démarche a débuté par la préparation de biocharbon activé (BCA), que nous avons ensuite amélioré en y ajoutant un composite de Zn-Fe LDHs. Les échantillons ainsi obtenus feront l'objet d'analyses par des méthodes de caractérisation physico-chimiques. Les deux matériaux développés au cours de cette étude sont destinés à deux applications distinctes : l'un comme électrode pour un supercondensateur, et l'autre comme matériau adsorbant pour l'élimination des ions nitrates dans l'eau.

Dans la première étude, le comportement électrochimique de ce biocharbon activé a été caractérisé en tant que matériau électroactif par voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et charge-décharge galvanostatique. Nous avons constaté que les électrodes à base de ce biocharbon activé se caractérisent par un excellent comportement électrochimique, car il se caractérise par le comportement pseudo-capacitif avec une capacité électrique à double couche et à capacité spécifique C_{SC} maximale estimée à 179 Fg^{-1} avec un transfert de charge rapide. D'autre part, la résistance équivalente de série (R_{ES}) d'environ $0,4 \Omega$ indiquait une faible résistance interne et le temps de relaxation τ° a été estimé à 38.3 s . La capacité de décharge maximale de notre biocharbon activé s'élève jusqu'à la valeur de 159 Fg^{-1} , avec un taux de rétention de capacité de 94%.

En se basant sur ces résultats, on peut conclure que ce biocharbon activé présente une structure amorphe, une concentration élevée en carbone, ainsi qu'une surface microscopique très poreuse et variée, comprenant des groupes fonctionnels chimiques diversifiés. Toutes ces bonnes propriétés chimiques et électrochimiques indiquent que ce BCA est un très bon prometteur pour une application dans les supercondensateurs comme matériau d'électrode. Cela nous encourage à envisager d'intégrer à l'avenir des nanomatériaux tels que le graphène dans la fabrication des électrodes pour les supercondensateurs, afin d'améliorer davantage les performances électrochimiques.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à une étude comparative du comportement d'adsorption de ce biocharbon activé et du biocharbon activé préparé par le composite Zn-Fe LDHs pour éliminer les ions nitrate de l'eau. Tout en étudiant

l'effet de temps, de pH et de la température sur le processus d'adsorption. Les adsorptions ont également été modélisées à l'aide des modèles de Freundlich et Langmuir. Nous avons constaté que les performances d'adsorption utilisant les Zn-Fe LDHs étaient meilleures que l'adsorption avec du biocharbon activé. Ce qui nous incite à améliorer encore le processus d'adsorption en introduisant ce BCA pour la préparation d'autres composites destinés à l'adsorption des polluants de l'eau.

Ces deux aspects de la recherche soulignent le potentiel prometteur du biocharbon activé issu de noyaux de dattes dans les domaines de l'énergie et de l'environnement. Ces résultats offrent des perspectives encourageantes pour son utilisation future dans le développement de solutions durables pour le stockage d'énergie et le traitement de l'eau, contribuant ainsi à des avancées significatives dans la recherche de technologies respectueuses de l'environnement.

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé un biocharbon activé dérivé de la biomasse végétale représentée par des noyaux de dattes par la méthode d'activation chimique avec de l'hydroxyde de potassium suivie d'un processus de pyrolyse (Carbonisation) dans une atmosphère inerte d'azote gazeux dans un four tubulaire. Après cela, un ensemble de propriétés physiques et chimiques du biocharbon activé obtenu ont été étudiées. Nous avons constaté que ce biocharbon activé se caractérise par une structure amorphe, une teneur élevée en carbone, une morphologie de surface microscopique avec une structure poreuse dense et une surface riche en groupes fonctionnels. Ce biocharbon activé a ensuite été appliqué dans deux applications différentes. Application énergétique et application environnementale. La première application concernait le stockage de l'énergie électrochimique dans des supercondensateurs. Des électrodes ont été préparées à partir de ce biocharbon activé et leurs performances électrochimiques ont été testées. Nous avons constaté que ces électrodes présentaient d'excellentes performances électrochimiques et étaient prometteuses pour stocker l'énergie électrochimique dans des supercondensateurs. La deuxième application consistait à utiliser ce biocharbon activé et le composé Zn-Fe LDH préparé avec ce biocharbon activé comme matériaux d'adsorption des ions nitrate provenant de l'eau polluée et à réduire leur pourcentage à la limite acceptable. Les performances d'adsorption des deux matériaux adsorbants ont été comparées et il a été noté que les performances supérieures du composé Zn-Fe LDH pour éliminer les ions nitrate de l'eau polluée en font un matériau d'adsorption excellent et prometteur dans le domaine du traitement des eaux usées.

Mots clés : noyaux de dattes - biocharbon activé - supercondensateur- composé Zn-Fe LDHs – adsorption de nitrate - traitement des eaux usées.

Abstract

In this work, we have prepared activated carbon derived from plant biomass represented by date seeds by the method of chemical activation with potassium hydroxide followed by a process of pyrolysis (Carbonization) in an inert atmosphere nitrogen gas in a tubular furnace. After that, a set of physical and chemical properties of the obtained activated carbon were studied. We found that this activated carbon is characterized by an amorphous structure, high carbon content, microscopic surface morphology with a dense porous structure, and a surface rich in functional groups. This activated carbon was then applied in two different applications. Energy application and environmental application. The first application concerned the storage of electrochemical energy in supercapacitors. Electrodes were prepared from this activated carbon and their electrochemical performances were tested. We found that these electrodes exhibited excellent electrochemical performance and were promising for storing electrochemical energy in supercapacitors. The second application consisted of using this activated carbon and the composite Zn-Fe LDH prepared with this activated carbon as materials for adsorption of nitrate ions coming from polluted water and reducing their percentage to the acceptable limit. The adsorption performance of the two adsorbent materials was compared and it was noted that the superior performance of composite Zn-Fe LDH in removing nitrate ions from polluted water makes it an excellent and promising adsorption material in the field. wastewater treatment.

Key words: date seeds - activated carbon - supercapacitor- composite Zn-Fe LDHs – adsorption of nitrate – wastewater treatment.

ملخص

قمنا في هذا العمل بتحضير فحم نشيط مشتق من كتلة حيوية نباتية متمثلة في نوى التمر بواسطة طريقة التنشيط الكيميائي بهيدروكسيد البوتاسيوم متبوعة بعملية الانحلال الحراري (التفحيم) في جو خامل من غاز الازوت في فرن أنبوبي. بعد ذلك تمت دراسة مجموعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحم النشط الناتج. وجدنا أن هذا الفحم النشط يتميز ببنية غير متبلورة ومحتوى عالي من عنصر الكربون وشكل سطحي مجهري ذو بنية مسامية كثيفة وسطح غني بالمجموعات الوظيفية. وتم بعد ذلك تطبيق هذا الفحم النشط في تطبيقين مختلفين. تطبيق طاوري و تطبيق بيئي. التطبيق الأول كان في تخزين الطاقة الكهروكيميائية في المكثفات الفائقة. حيث تم تحضير أقطاب كهربائية من هذا الفحم النشط وتم اختبار ادائها الكهروكيميائية. وجدنا أن هذه الأقطاب كانت ادائها الكهروكيميائية ممتازة وواحدة في تخزين الطاقة الكهروكيميائية في المكثفات الفائقة. و التطبيق الثاني كان في استعمال هذا الفحم النشط و المركب Zn-Fe LDHs المحضر بهذا الفحم النشط كمادتي امتزاز لشوارد النترات من المياه الملوثة وتخفيض نسبتها للحد المقبول به. وتم المقارنة بين أداء الامتزاز لكل من المادتين المازتين فلو حظ تفوق أداء المركب Zn-Fe LDHs في إزالة شوارد النترات من المياه الملوثة مما يجعل منه مادة امتزاز ممتازة و واحدة في مجال معالجة المياه المستعملة.

الكلمات المفتاحية : نوى التمر- الفحم النشط – المكثفة الفائقة – المركب Zn-Fe LDHs - امتزاز النترات – معالجة المياه المستعملة.